

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.

Name der Forschungsstelle

13 710 N

AiF-Vorhaben-Nr.

01.05.2003 bis 30.04.2005

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.05.2003 bis 30.04.2005

(Forschungsstelle 1 von 1)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema : „Korrosionsschutz von Metallen mit elektroleitfähigen Polymeren“

Stuttgart, den 10.05.2005

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters
Forschungsstelle
(Dr. T. Schauer)

Inhaltsverzeichnis	Seite
Zusammenfassung	1
1. Problemstellung und Zielsetzung	2
2. Korrosionsschutz von Metallen mit elektroleitfähigen Polymeren	4
3. Experimentelles	7
4. Ergebnisse	10
4.1 Salzsprühtest	10
4.2 Freibewitterung	12
4.3 Elektrochemische Impedanzspektrometrie	13
4.4 Lokale elektrochemische Impedanzspektrometrie LEIS	20
4.5 Kelvin Sonde	24
4.6 Perkolationskurven	28
4.7 Vergleichende Untersuchungen der elektroleitfähigen Polymere	30
5. Schlussfolgerung	33
6. Literatur	34

Zusammenfassung

Eine Alternative für die Oberflächenvorbehandlung und Korrosionsschutz von Metallen stellen Grundierungen mit elektroleitfähigen Polymeren dar. Die potentiellen Vorteile von elektroleitfähigen Polymeren gegenüber den konventionellen Korrosionsschutzpigmenten beruhen auf einer guten chemischen Stabilität, Kompatibilität mit organischen Matrices und Entmischungsstabilität sowie Fähigkeit, Metalle zu passivieren. Unbekannt ist jedoch der Wirkungsmechanismus auf verschiedenen Metallen und bei unterschiedlicher Korrosionsbelastung.

Das primäre Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die grundsätzliche Beurteilung der Tauglichkeit von elektroleitfähigen Polymeren wie Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen für den Langzeitkorrosionsschutz von Metallen sowie der Vergleich deren Effizienz untereinander.

Zur Untersuchung wurden zwei auf dem Markt erhältliche Grundierungen mit Polyanilin und als Referenz konventionelle wasser- und lösemittelhaltige Grundierungen gewählt, die auf oxidiertem, phosphatiertem, verzinktem und gestrahltem Stahl sowie auf Aluminium untersucht wurden. Zur Untersuchung wurden die Standardkorrosionstests, Freibewitterung sowie moderne elektrochemische Verfahren wie elektrochemische Impedanzspektrometrie, lokale elektrochemische Impedanzspektrometrie und Kelvin Sonde verwendet.

Die Oberflächenwiderstandsmessungen für die Grundierungen mit Polyanilin und die Standardgrundierungen weisen auf keine nennenswerten Unterschiede in der Leitfähigkeit dieser Grundierungen hin. Man kann daher davon ausgehen, dass die Konzentration von Polyanilin in den Grundierungen unter der Perkolationsschwelle liegt.

Für die polyanilinhaltigen Grundierungen konnten keine deutlichen Unterschiede in der Schutzwirksamkeit im Vergleich zu konventionellen Grundierungen festgestellt werden. Die polyanilinhaltigen Grundierungen zeigen höhere Effizienz auf Aluminium gegenüber Stahl, was auf die passivierende Wirkung von Polyanilin zurückzuführen ist. Auch im Falle von Zn-Oberflächen scheint die Barrierewirkung von sich bildenden ZnO durch Polyanilin unterstützt zu werden. Es konnte auch eine deutliche Tendenz zur effizienteren Unterbindung der Unterrostung und Unterwanderung von Verletzungsstellen für die Grundierungen mit Polyanilin beobachtet werden.

Bei der Konzentrationerhöhung von Polyanilin in der Grundierung, zwecks der Verbesserung der Elektroleitfähigkeit, wurde eine Zunahme der Wasserempfindlichkeit von Grundierungen ermittelt. Wird jedoch ein effizienter Barrieredecklack bei entsprechend hoher Schichtdicke eingesetzt, kann diese ungünstige Tendenz abgefangen werden.

Im Vergleich mit Polypyrrol und Polythiophen zeigt Polyanilin insgesamt bessere Schutzeigenschaften, insbesondere bei der Unterdrückung der Unterwanderung und Unterrostung an Verletzungsstellen von Beschichtungen.

Die angestrebten Ziele dieses Forschungsvorhabens wurden erreicht.

1. Problemstellung und Zielsetzung

Der langzeitige Korrosionsschutz von Metallen bei hoher korrosiver Belastung stellt nach wie vor ein ungelöstes Problem dar und die komplexen sowie kostenaufwendigen Korrosionsschutzkonzepte bedürfen einer weiteren Entwicklung und Optimierung. Es sei hier auf den Korrosionsschutz im Automobilbau, Ersatz für die Chromatierung, Filiformkorrosion von Al-Legierungen und den Industrieschwerkorrosionsschutz verwiesen.

Die Wege zur weiteren Verbesserung der Effizienz und Langzeitperformance von Korrosionsschutzbeschichtungen führen über:

- Verbesserung der Haftfestigkeit
- Erhöhung der Effizienz des Korrosionsschutzes
- Verstärkung der Barriereigenschaften

Die Verbesserung der Haftfestigkeit von Beschichtungen kann durch den Einsatz von wirksamen Haftvermittlern, besser haftenden polymeren Bindemitteln und Vermeidung der Alkalisierung und Unterrostung während der Belastung erreicht werden. Hochorganisierte dünne Polymerschichten (Merkaptane, Silane, Thiole) finden bereits Anwendung und gewährleisten sowohl den Korrosionsschutz als auch die haftvermittelnde und Barriere Wirkung. Silanisierte bzw. mit Ankergruppen modifizierte Epoxid- und Polyurethanharze bieten ebenfalls eine verbesserte Haftfestigkeit.

Zum besseren Korrosionsschutz mit Beschichtungen werden effiziente Korrosionsschutzpigmente wie Phosphate, Polyphosphate, Molybdate, Vanadate und Borate angewandt. In den meisten Fällen weisen sie jedoch schlechtere Schutzeigenschaften im Vergleich mit den aus toxikologischen Gründen aus dem Einsatz zurückgezogenen Chromaten, Sedimentieren in flüssigen Lacken und müssen in der Regel durch eine organische Behandlung an das jeweilige Beschichtungssystem angepasst werden. Die vom pH abhängige Löslichkeit dieser Pigmente in Wasser bereitet ebenso Probleme.

Als Alternative oder Ergänzung zu den Korrosionsschutzpigmenten kann auf die elektroleitfähigen Polymere zurückgegriffen werden. Im gelösten/dispergierten Zustand lassen sie sich in die gebräuchlichen Bindemittel einarbeiten, besitzen eine kleine Dichte und bereiten keine Sedimentations- und Entmischungsprobleme; sie werden auch bei geringen Konzentrationen verwendet. Die Grundform von elektroleitfähigen Polymeren ist chemisch stabil und gegen chemische und atmosphärische Einflüsse beständig. Kehrt die elektroleitfähige Form des Polymeren in die Grundform zurück, kann diese auch zur Verbesserung der Barriereigenschaften von Beschichtungen beitragen [1, 2].

Einem weiten Einsatz von elektroleitfähigen Polymeren zum Korrosionsschutz von Metallen stehen aber die folgenden grundsätzlichen Fragestellungen im Weg:

- Kompatibilität mit gängigen Bindemitteln und begrenzte Stabilität der elektroleitfähigen Polymerform unter Einsatzbedingungen

- Einfluss des Bindemittels, Lösungsmittels und der Konzentration des elektroleitfähigen Polymeren auf die Leitfähigkeit des Lackes
- Korrosionsschutzwirkung der elektroleitfähigen Lacke gegenüber Stahl und andere Metalle sowie der Einfluss des Oberflächenzustandes (metallisch, oxidiert)
- Zwischenschichthaftung auf mit elektroleitfähigen Polymeren modifizierten Beschichtungen
- Redox-Eigenschaften und die Passivierungskraft der elektroleitfähigen Polymere
- Elektroleitfähige Eigenschaften der mit elektroleitfähigen Polymeren modifizierten Beschichtungsaufbauten.

Geht man von den bisherigen Erkenntnissen aus, so bieten die elektroleitfähigen Polymere eine interessante Alternative des Korrosionsschutzes von Metallen. Diese Polymere können direkt auf die Metalloberfläche als Ersatz für die Konversionschichten wie Chromate und Phosphate und Substitution für die konventionellen Korrosionsschutzpigmente in kataphoretischen Lacken (KTL) und Grundierungen eingesetzt werden. Sie können auch als Leitfähigkeitsadditive in allen Lacktypen zum Einsatz kommen, um die gewünschten elektroleitfähigen (KTL-Applikation, elektrisches Schweißen lackierter Oberflächen) und antistatischen Lackeigenschaften (Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung und Schmutzanziehung) zu gewährleisten.

Elektroleitfähige Polymere weisen eine mit den gängigen polymeren Bindemitteln vergleichbare Dichte auf, sedimentieren nicht und lassen deshalb stabile Lackrezepturen formulieren. Durch einen vollständigen oder teilweisen Ersatz von konventionellen Pigmenten lässt sich die Lackdichte effizient erniedrigen und das Volumen/Masse-Verhältnis günstiger gestalten.

Das primäre Ziel des Forschungsprojekts ist die Überprüfung und Vergleich der Korrosionsschutzeigenschaften der elektroleitfähigen Polymere wie Polythiophen, Polypyrrol und Polyanilin gegenüber Stahl Al und Zn. Dabei sollen die Einflussparameter wie die Art des Bindemittels, Struktur/Dotierung der elektroleitfähigen Polymere, Zustand des metallischen Substrats (oxidiert, metallisch) sowie die Art und Dauer der korrosiven Belastung variiert werden.

Die Stabilität der elektroleitfähigen Polymerform hat einen wesentlichen Einfluss auf den dauerhaften Korrosionsschutz. Diese Stabilität hängt größtenteils von der Dotierungsart ab. Es wird deshalb der Einfluss der Dotierung mit sowohl anorganischen als auch organischen Säuren auf die Wirksamkeit und Stabilität der dotierten Polymerformen untersucht.

Für die Effizienz des Korrosionsschutzes mit elektroleitfähigen Polymeren ist auch die Redoxkraft dieser Polymere von großer Bedeutung. Wie die eigenen Arbeiten zeigten [3], hängt die Güte der Metallpassivierung von der Redoxkraft des elektroleitfähigen Polymeren ab. Metalle, die selbst Tendenz zur Passivierung besitzen, werden auch leichter unter Einwirkung der elektroleitfähigen Polymere passiviert und gegen Korrosion geschützt. Ein weiteres Ziel dieses Forschungsvorhabens ist daher, die passivierende Wirkung der elektroleitfähigen Polymere gegenüber unterschiedlichen Metallen zu überprüfen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Anwendung der elektroleitfähigen Polymere ist eine gute Zwischenschichthafffestigkeit zwischen dem leitfähigen Primer und dem Decklack.

Eigene Arbeiten des Institutes haben auf die Gefahren der Beeinflussung der Zwischenschichthaftfestigkeit hingewiesen, dies muss allerdings an mehreren Lacksystemen und Aufbauten bestätigt werden.

2. Korrosionsschutz von Metallen mit elektroleitfähigen Polymeren

Bereits vor einigen Jahren wurde erkannt, dass die elektroleitfähigen Polymere eine Alternative zum Korrosionsschutz von Metallen darstellen. Die ersten Arbeiten mit Polyanilin (PANI) zeigten, dass Edelstahl leicht passiviert und dadurch besser gegen Korrosion geschützt werden kann [4]. Eine schlechte Löslichkeit und Unverträglichkeit mit den gängigen Bindemitteln waren die Hindernisse bei einer verbreiteten Anwendung dieser Polymere. Erst die Entwicklung von dispergierbaren bzw. löslichen Formen hat es ermöglicht, diese Polymere in die Beschichtungen zu integrieren [5].

Zum Wirkungsprinzip dieser Polymere bestehen unterschiedliche Meinungen. Bei dem am intensivsten untersuchten PANi beziehen sich die meisten Arbeiten auf Emeraldin, eine Polymerform die sich zu gleichen Anteilen aus der reduzierten (Leucoemeraldin) und reduzierten (Pernigranilin) PANi-Grundformen zusammensetzt (s. Abb. 1).

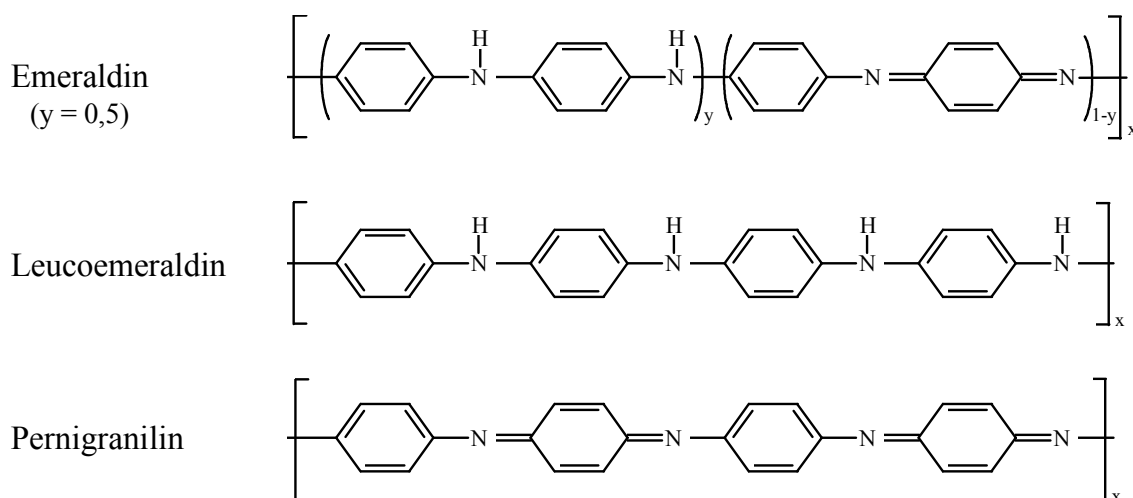


Abb. 1 Grundformen von Polyanilin

Die Grundform von PANi ist nicht elektroleitfähig, eine nennenswerte Leitfähigkeit wird erst nach einer Dotierung mit Lewis-Säuren bzw. -Basen erhalten (Abb. 2). Der Zweck der Dotierung ist die Schaffung von ladungsleitenden p- bzw. n-Stellen in der Polymerkette. Am häufigsten führt man die Dotierung mit Protonensäuren durch und erreicht Leitfähigkeitswerte vergleichbar mit denen der metallischen Stoffe.

Die Dotierungssäuren determinieren nicht nur die Leitfähigkeit des Polymers, sondern auch dessen Stabilität und Kompatibilität mit Matrixpolymeren. In der Regel werden kleinere Leitfähigkeitswerte, dafür aber eine bessere Kompatibilität mit Matrixpolymeren beim Einsatz von organischen Säuren anstelle von Mineralsäuren erreicht [6].

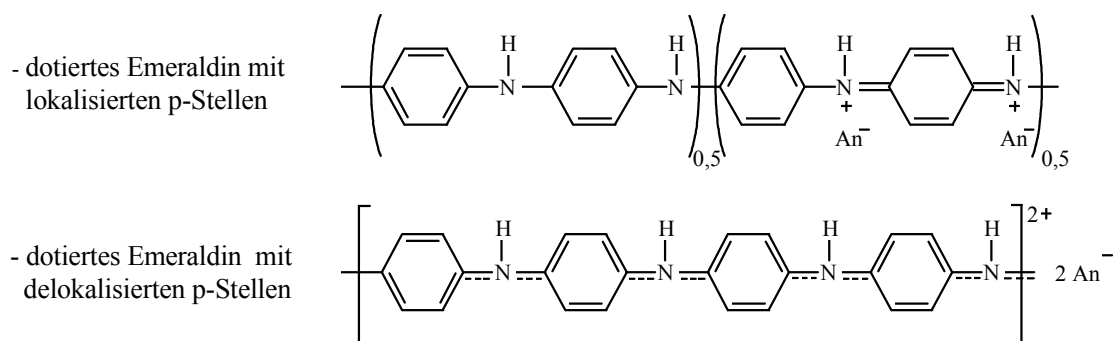


Abb. 2 Dotierung von Emeraldin mit Protonensäuren

Durch so genannte sekundäre Dotierung, die auf dem Einsatz von bestimmten Lösemitteln, wie z.B. m-Kresol und substituierten Phenolen beruht und zur Änderung der Konformation der Polymerketten von Knäueln zu linearen Strukturen führt, kann die Leitfähigkeit des Polymers weiter erhöht werden [7].

Von den früheren Arbeiten ausgehend [4], wurde die Schutzwirkung von Polyanilin mit der Passivierung der Metalloberfläche begründet. Dies konnte anhand von Potential- wie auch Polarisationsmessungen von Edelstahlproben verdeutlicht werden. Die gleichen Schutzeffekte wurden später ebenfalls für den üblichen Kohlenstoffstahl festgestellt. Auffallend war dabei ein effizienter Schutz gegen Unterrostung und Unterwanderung an verletzten Stellen. In [8] wurde auf die Rolle der reversiblen Emeraldin \leftrightarrow Leucoemeraldin Redoxreaktionen bei der Passivierung der Metalloberfläche hingewiesen.

Die reversible Redoxreaktion von Polyanilin kann eine vermittelnde Rolle bei der kathodischen Sauerstoffreduktion übernehmen und dadurch einen Einfluss auf die Bildung der Passivschicht auf Stahl ausüben. XPS- und Auger-Untersuchungen zeigten dabei, dass die Passivschicht sich aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im äußeren Bereich und aus Fe_3O_4 in der Nähe des Substrats zusammensetzt. Es scheint auch die Ladungsdurchgangsreaktion an der Substrat/Polyanilin-Phasengrenze bzw. die Bildung von Polyanilin/Metall-Oberflächenkomplexen bei der Passivierung der Oberfläche eine wichtige Rolle zu spielen [9]. Mit der Passivierung der Metalloberfläche durch Polyanilin geht immer eine Verschiebung des elektrochemischen Potentials in die Richtung auf die positiven Werte und eine deutliche Steigerung des Polarisationswiderstands bzw. Verminderung des Korrosionsstroms einher.

Andere Autoren suchen die Antwort auf die Frage nach dem Wirkungsprinzip von Polyanilin in Barriereigenschaften und Permselectivität dieses Polymers und stellen fest, dass der hohe Diffusionswiderstand gegenüber Ionen ein wichtiger Faktor beim Korrosionsschutz ist. In dieser Hinsicht zeichnet sich die undotierte Polyanilinform als besonders effizient aus [10].

Eigene Arbeiten [11, 12] mit polyanilinhaltigen Grundierungen (niederprozentige Blends vom dotierten Emeraldin mit einer polymeren Matrix) auf Eisen zeigten, dass sich drei nacheinander folgende Phasen in der Polyanilinwirkung unterscheiden lassen:

- Umwandlung der primären Oxidschicht und Passivierung der Oberfläche bzw. Bildung von Oberflächenkomplexen
- aktiver Korrosionsschutz durch dotiertes Emeraldin mit einer räumlichen Trennung der kathodischen und anodischen Korrosionsteilreaktionen
- Barrierschutz nach der Umwandlung des dotierten Emeraldin zur Emeraldinbase durch ihre abdichtende Wirkung.

Die Effizienz der Wirkung in allen drei Phasen ist von mehreren Faktoren abhängig. Der Zustand der Metalloberfläche spielt eine wichtige Rolle in der ersten Phase; die Dauer des aktiven Schutzes ist hauptsächlich von Barriereigenschaften des Decklacks, der Polyanilingrundierung selbst und von der Stabilität der dotierten Emeraldinform bei erhöhtem pH abhängig. Lediglich bei einer limitierten Diffusion von Wasser und Ionen durch die Beschichtung und begrenzten elektrochemischen Aktivitäten auf dem Substrat kann der aktive Korrosionsschutz mit Polyanilin ansetzen.

Vorausgesetzt wird auch eine gute Beständigkeit der Grundierung/Decklack-Phasengrenze gegenüber erhöhtem pH. In der dritten Phase sind die Barriereigenschaften des Polyanilingrundierung/Decklack-Systems alleine von entscheidender Bedeutung. In der Gesamtwirkung von Polyanilin spielt die Phase des aktiven Schutzes die wichtigste Rolle. Den Ablauf der sich dabei abspielenden Prozesse skizziert Abb. 3.

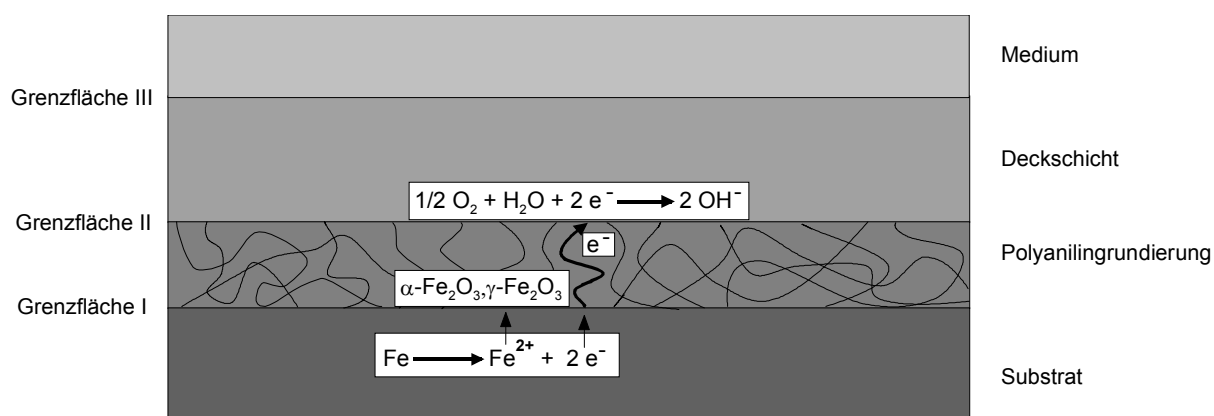


Abb. 3 Schematische Darstellung des Wirkungsprinzips von Polyanilin in der Phase des aktiven Korrosionsschutzes

Die Polyanilinwirkung setzt erst dann ein, wenn Wasser und Ionen die Beschichtung durchdiffundieren und das Substrat erreicht haben. Die infolge der anodischen Korrosionsteilreaktion freiwerdenden Elektronen werden größtenteils durch die Beschichtung zur Grenzfläche II (s. Abb. 3) geleitet und reagieren dort mit Sauerstoff zu OH^- -Ionen. Entscheidend für die räumliche Trennung der anodischen und kathodischen Teilreaktionen ist ein O_2 -Konzentrationsgradient quer durch die Beschichtung einerseits sowie eine limitierte Anzahl der Elektronen andererseits, die durch Polyanilin vom Substrat weggeleitet werden können. Prinzipiell kann Polyanilin erst dann aktiven Schutz zeigen, wenn ein Decklack gute Barriere- und eine Polyanilingrundierung ausreichende Anfangsschutzeigenschaften besitzen. Die an der Grundierung/Decklack-Grenzfläche gebildeten OH^- -Ionen werden durch Diffusion, thermische Bewegung und Austausch mit dem umgebenden flüssigen Medium abgeführt. Auf

dem Substrat werden Bedingungen für einen weiteren Ausbau der Passivschicht (Bildung von Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sowie Aufrechterhaltung einer guten Haftung (keine Alkalisierung an der Grenzfläche I, Abb. 3) geschaffen. Unter solchen Bedingungen kann ein dauerhafter und effizienter Korrosionsschutz des metallischen Substrats mit Polyanilin auftreten. Über die Korrosionsschutzwirkung von anderen elektr leitenden Polymeren, wie z. B. Polypyrrol und Polythiophen, Abb. 4, liegen (verglichen mit PAni) lediglich unzureichende Erkenntnisse vor [13, 14].

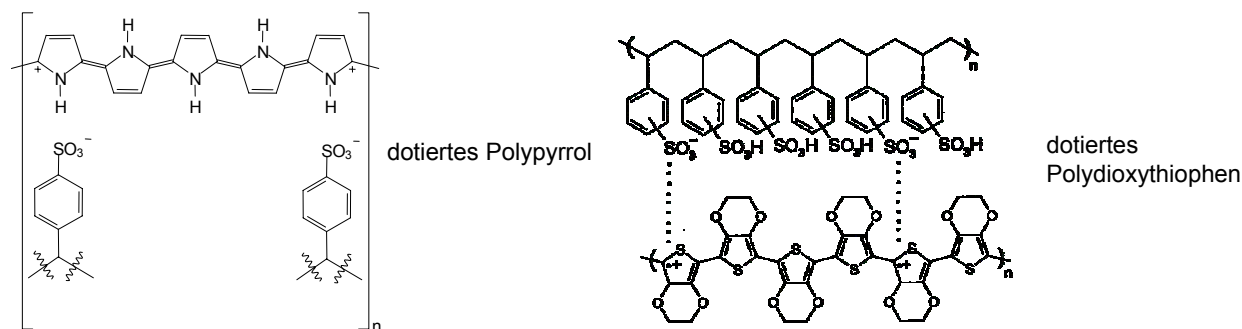


Abb. 4 Dotierte Formen von Polypyrrol und Polythiophen

Ähnlich wie bei PAni, wird die Korrosionsschutzwirkung von Polypyrrol und Polythiophen mit der Passivierung der Metalloberfläche in Verbindung gebracht, dabei wird jedoch auf die begrenzte Stabilität der elektr leitfähigen Polymerform und relativ schwache Redoxkraft hingewiesen.

Die meisten Arbeiten mit Polypyrrol beziehen sich auf die direkt auf dem metallischen Substrat elektrochemisch erzeugten Polymerschichten, welche einen sehr guten elektrischen Kontakt zu dem Substrat besitzen. Wird eine Polymerdispersion angewandt, so muss mit Kontaktstörungen durch die Oberflächenoxidation und geringere effektive Polymerkonzentration gerechnet werden.

3. Experimentelles

Beschichtungssysteme

Die folgenden Grundierungen wurden zur Untersuchung mit einbezogen:

- Freopox 2K-Hydro Grundierung WE 1986, Fa. Freilacke
- Freopox Aktivprimer ER 1912, Fa. Freilacke
- Hakudur OM 2K Grundanstrich auf Epoxidharzbasis mit Polyanilin, Fa. Kluthe
- Corrpasiv® 4900 Primer mit Polyanilin, Fa. Ormecon

Die ersten drei Grundierungen wurden bei einer von den Herstellern vorgegebenen Dicke der trockenen Schicht von 60 μm durch Luftspritzen appliziert. Da die empfohlene Schichtdicke von Corrpasiv® 4900 20 μm beträgt, wurde diese Grundierung auch bei 60 μm aufgetragen, um einen Vergleich mit den anderen Grundierungen zu ermöglichen. Neben den Grundierungen als Einzelschichten untersuchte man auch die Grundierung/Decklack-Systeme, wobei als Decklack Corrpasiv® 4900 Topcoat, bei empfohlener Trockenschichtdicke von 100 μm zum Einsatz kam.

Auf die folgenden Substrate wurden die Lacksysteme aufgebracht: unbehandelten Stahl, verzinkten Stahl, phosphatierten Stahl, vorgerosteten Stahl und Aluminium AlMg1. Die Vorrostung von Stahl führte man 7 Tage lang in einer belüfteten 10%-igen Harrison-Lösung. Nach der Entnahme der Bleche aus der Lösung wurden sie getrocknet und der lockere Rost mit einer Stahlbürste entfernt. In Tabelle 1 sind alle untersuchten Lacksysteme zusammengestellt.

Tabelle 1 Untersuchte Lacksysteme

Substrat	Grundierung/Corrpassiv® 4900 Topcoat	Bezeichnung	Schichtdicke / μm
unbehandelter Stahl	Freopox 2K-Hydro WE 1986/Topcoat	SFH bzw. SFHD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Freopox Aktivprimer ER 1912/Topcoat	SFA bzw. SFAD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Hakudur OM/Topcoat	SK bzw. SKD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	S10 bzw. S10D	$20 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	S20 bzw. S20D	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
verzinkter Stahl	Freopox 2K-Hydro WE 1986/Topcoat	ZFH bzw. ZFHD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Freopox Aktivprimer ER 1912/Topcoat	ZFA bzw. ZFAD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Hakudur OM/Topcoat	ZK bzw. ZKD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	Z10 bzw. Z10D	$20 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	Z20 bzw. Z20D	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
phosphatierter Stahl	Freopox 2K-Hydro WE 1986/Topcoat	PFH bzw. PFHD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Freopox Aktivprimer ER 1912/Topcoat	PFA bzw. PFAD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Hakudur OM/Topcoat	PK bzw. PKD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	P10 bzw. P10D	$20 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	P20 bzw. P20D	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
vorgerosteter Stahl	Freopox 2K-Hydro WE 1986/Topcoat	RFH bzw. RFHD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Freopox Aktivprimer ER 1912/Topcoat	RFA bzw. RFAD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Hakudur OM/Topcoat	RK bzw. RKD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	R10 bzw. R10D	$20 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	R20 bzw. R20D	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
Aluminium	Freopox 2K-Hydro WE 1986/Topcoat	AFH bzw. AFHD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Freopox Aktivprimer ER 1912/Topcoat	AFA bzw. AFAD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Hakudur OM/Topcoat	AK bzw. AKD	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	A10 bzw. A10D	$20 \pm 5 / 100 \pm 5$
	Corrpassiv® 4900 Primer/Topcoat	A20 bzw. A20D	$60 \pm 5 / 100 \pm 5$

Zur Untersuchung wurden ebenfalls Polyanilin (Emeraldin) (PAni), dotiert mit Dodecylbenzolsulfonsäure, Fa. Panipol, Polypyrrol, dotiert ebenfalls mit Dodecylbenzolsulfonsäure, Fa. Aldrich, und Poly(3,4-ethylendioxythiophen), dotiert mit Poly(styrolsulfonsäure) (Polythiophen), Fa. HC Starck, verwendet. Zusätzlich untersuchte man auch zwei unterschiedliche Dotierungen von Polyanilin (Emeraldin) mit Camphersulfonsäure und Ameisensäure. Sie wurden selbst hergestellt, indem undotiertes Polyanilin über Nacht in Ameisensäure gerührt wurde (10 g Polyanilin in 190 g Ameisensäure). Die Ameisensäure wurde im Rotationsverdampfer abgezogen, das Produkt gemahlen und nochmals über Nacht im Hochvakuum getrocknet.

Mit Camphersulfonsäure wurde dotiert, in dem zu der über Nacht gerührten Suspension von Polyanilin in Ameisensäure (10 g Polyanilin in 190 g Ameisensäure) eine Lösung von Camphersulfonsäure in Ameisensäure (13 g Camphersulfonsäure in 100 g Ameisensäure) zugetropft und über Nacht gerührt wurde. Danach wurde wie oben verfahren.

Die Perkolationskurven für Polyanilin-, Polythiophen- und Polypyrrol-Dotierungen wurden in einem Hydrostammlack VP BZ 002 der Fa. Freilacke ermittelt.

Zur Untersuchung der Beschichtungssysteme wurden die Methoden der elektrochemischen Impedanzspektrometrie (EIS), der lokalen Impedanzspektrometrie (LEIS) sowie der Kelvin-Sonde angewendet. Hierfür kamen ein Potentiostat Fa Schlumberger (PI 1255), ein Impedanzanalysator der Fa. Atlas (Atlas 9881), sowie die LEIS-Anlage und die Kelvin-Sonde, beide Fa. Uniscan, zum Einsatz.

Die Belastung der beschichteten Bleche erfolgte nach einem im FPL entwickelten Wechseltest, bei welchem die Temperatur der Bleche zwischen 23°C und 65°C innerhalb von 100 Zyklen variiert und die zu untersuchende Oberfläche einer 10 %-igen Harrison-Lösung ausgesetzt wurde.

Die Oberflächenwiderstandsmessungen führte man für die $30 \pm 5 \mu\text{m}$ dicken Beschichtungen auf Glasplatten mit dem Tera-Ohm-Meter Milli TO-3, Fa. Fischer-Elektronik, unter Einsatz einer Schutzring-Elektrode FE 50 (Edelstahl V2A), eines leitfähigen Silikonkontaktringes im Low-Ohm-Bereich bis 180 kOhm und im High-Ohm-Bereich bei höheren Widerstandswerten, durch. Die Proben wurden mit einer Stahlplatte abgeschirmt und über einen Stahlgrund geerdet. Die Messungen erfolgten bei Laborraumbedingungen.

Die konventionelle Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50021 kam ebenfalls zum Einsatz, wobei die Unterwanderung nach DIN 53167, der Blasengrad nach DIN 53209 und der Rostgrad nach DIN 53210 beurteilt wurden. Im Rahmen einer Freibewitterung nach DIN 53386 wurden die Prüfbleche einem Industrie/Stadt-Klima ausgesetzt mit der Auswertung nach DIN EN ISO 4628-2, 4628-3 und 4628-8.

4. Ergebnisse

4.1 Salzsprühtest

Die Ergebnisse des Salzsprühtests für die Grundierungen ohne Decklack sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Ergebnisse des Salzsprühtests für die Grundierungen nach 1000 h

Probenbezeichnung	Unterwanderung / mm	Rostgrad	Blasengrad
Stahl			
SFH	1,1	Ri 1, Rost am Ritz	m5g3
SFA	1,9	Ri 0	m0g0
SK	1,2	Ri 1, Rost am Ritz	m2g2
S10	0,9	Ri 1	m0g0
S20	1,0	Ri 1	m0g0
verzinkter Stahl			
ZFH	1,8	Ri 1	m3g4
ZFA	0,3	Ri 0	m5g5
ZK	0,1	Ri 0	m5g3
Z10	0,2	Ri 0	m4g3
Z20	0,6	Ri 0	m3g3
phosphatierter Stahl			
PFH	1,1	Ri 1, Rost am Ritz	m1g2
PFA	1,1	Ri 1, Rost am Ritz	m3g3
PK	0,8	Ri 1, Rost am Ritz	m3g3
P10	0,7	Ri 1	m0g0
P20	0,8	Ri 1	m2g2
vorerosteter Stahl			
RFH	1,3	Ri 5	m3g4
RFA	1,3	Ri 4	m3g3
RK	1,2	Ri 4	m3g4
R10	1,2	Ri 4	m4g4
R20	1,3	Ri 4	m5g3
Aluminium			
AFH	0,4	Ri 0	m1g1
AFA	0,0	Ri 0	m1g1
AK	0,0	Ri 0	m1g1
A10	0,0	Ri 0	m2g2
A20	0,0	Ri 0	m1g2

■ schlechte Schutzeigenschaften, ■ mittlere Schutzeigenschaften, ■ gute Schutzeigenschaften

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Unterwanderung bei den Grundierungen auf PAni-Basis konsequent geringer im Vergleich mit den konventionellen Primern. Betrachtet man den Korrosionsschutz, sind die Eigenschaften aller untersuchten Grundierungen ausgeglichen; bei der Blasenbildung zeigt sich eine etwas höhere Neigung bei den Beschichtungen mit PAni.

Unter den Grundierungen mit PAni kann ebenfalls keine eindeutige Diskriminierung unternommen werden; von den unterschiedlich dicken Schichten des Produktes Corpassiv®4900 scheint die dünnere Variante bessere Schutzeigenschaften zu gewährleisten.

Nach nur 1000 Stunden war keine Differenzierung der Systeme Grundierung mit dem Decklack möglich, deshalb wurde der Salzsprühtest auf 2040 Stunden ausgedehnt. Die Ergebnisse nach dieser Testsdauer sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Ergebnisse des Salzsprühtests für die Grundierung/Decklack-Systeme nach 2040 h

Probenbezeichnung	Unterwanderung / mm	Rostgrad	Blasengrad
Stahl			
SFHD	8,3	Ri 1, Rost am Ritz	m1g2
SFAD	7,6	Ri 1, Rost am Ritz	m0g0
SKD	7,2	Ri 1, Rost am Ritz	m0g0
S1OD	2,8	Ri 1, Rost am Ritz	m0g0
S2OD	3,4	Ri 1, Rost am Ritz	m0g0
verzinkter Stahl			
ZFHD	0,7	Weißrost am Ritz	m0g0
ZFAD	0,7	Weißrost am Ritz	m0g0
ZKD	0,5	Weißrost am Ritz	m0g0
Z1OD	0,6	Weißrost am Ritz	m0g0
Z2OD	0,7	Weißrost am Ritz	m0g0
phosphatierter Stahl			
PFHD	1,0	starker Rost am Ritz	m0g0
PFAD	0,4	starker Rost am Ritz	m0g0
PKD	0,2	starker Rost am Ritz	m0g0
P1OD	0,1	starker Rost am Ritz	m0g0
P2OD	0,2	starker Rost am Ritz	m0g0
vorerosteter Stahl			
RFHD*	2,18	starker Rost am Ritz	m3g3
RFAD*	1,43	starker Rost am Ritz	m3g3
RKD*	1,43	starker Rost am Ritz	m4s3
R1OD*	1,43	starker Rost am Ritz	m4s4
R2OD*	1,60	starker Rost am Ritz	m4g3
Aluminium			
AFHD	0,05	Ri 0	m1g4
AFAD	0,10	Ri 0	m1g3
AKD	0,00	Ri 0	g4
A1OD	0,01	Ri 0	m0g0
A2OD	0,00	Ri 0	m0g0

■ schlechte Schutzeigenschaften, ■ mittlere Schutzeigenschaften, ■ gute Schutzeigenschaften
 * bereits nach 1000 h unterbrochen

Die Ergebnisse des Salzsprühtests für die Grundierung/Decklack-Systeme ähneln denen für die Grundierungen ohne Decklack; es zeigt sich eine leichte Tendenz für die Grundierungen mit PANi zu einer kleineren Unterwanderung, gleichzeitig mit einem ausgeglichenen Korrosionsschutz und vergleichbarer Tendenz zu Blasenbildung. Am effizientesten werden das Al-Substrat und die phosphatierte Stahloberfläche geschützt, beide mit der Tendenz zu Passivation. Ebenfalls wirksam wird der verzinkte Stahl geschützt, am wenigsten die vorerostete Stahloberfläche. Insgesamt lässt der Salzsprühtest eine nur stark limitierte Diskriminierung der untersuchten Systeme nach einer immer hin relativ langen Untersuchungsdauer zu.

4.2 Freibewitterung

Für jede Grundierung und jedes Grundierung/Decklack-System wurden 2 Probenbleche unter Freibewitterung in einem Industrie/Stadt-Klima nach DIN 53166 über 12 Monate beobachtet und auf Unterwanderung nach DIN 53167, sowie nach Blasengrad nach DIN 53209 und Rostgrad nach DIN 53210 ausgewertet. Die Ergebnisse der Freibewitterung sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Bei der Untersuchung der einzelnen Grundierungen konnte nach einem Jahr keine eindeutige Unterscheidung zwischen den untersuchten Grundierungen getroffen werden. Im Gegenteil zum Salzsprühtest wird auch das Stahlsubstrat ein Jahr effizient gegen Korrosion geschützt. Lediglich auf dem vorgerosteten Stahl konnte die Korrosion des Substrats beobachtet werden.

Tabelle 4 Ergebnisse der Freibewitterung von Grundierungen nach 12 monatiger Freibewitterung im Industrie-Stadt-Klima

Probenbezeichnung	Enthftung, Korrosion am Ritz	Rostgrad	Blasengrad
Stahl			
SFH	2	Ri 0	m0g0
SFA	1	Ri 0	m0g0
SK	1	Ri 0	m0g0
S1O	1	Ri 0	m0g0
S2O	1	Ri 0	m0g0
verzinkter Stahl			
ZFH	2	Ri 0	m0g0
ZFA	1	Ri 0	m0g0
ZK	1	Ri 0	m0g0
Z1O	1	Ri 0	m0g0
Z2O	1	Ri 0	m0g0
phosphatierter Stahl			
PFH	1	Ri 0	m0g0
PFA	1	Ri 0	m0g0
PK	1	Ri 0	m0g0
P1O	1	Ri 0	m0g0
P2O	1	Ri 0	m0g0
vorgerosteter Stahl			
RFH	2	Ri 2	m4g4
RFA	2	Ri 3	m5g3
RK	2	Ri 2	m4g3
R1O	2	Ri 2	m4g3
R2O	2	Ri 2	m4g3
Aluminium			
AFH	2	Ri 0	m0g0
AFA	2	Ri 0	m0g0
AK	1	Ri 0	m0g0
A1O	1	Ri 0	m0g0
A2O	1	Ri 0	m0g0

■ schlechte Schutzeigenschaften, ■ mittlere Schutzeigenschaften, ■ gute Schutzeigenschaften

Für die 2-Schichtsysteme auf unbehandeltem Stahl, verzinktem Stahl, phosphatier-tem Stahl und Aluminium wurden nach 12 Monaten keine Unterwanderung, der Bla-

sengrad m0g0 und der Rostgrad Ri0 festgestellt; es fanden praktisch keine korrosions- bzw. alterungsbedingten Veränderungen der Probenoberfläche statt. Lediglich auf vorgerostetem und mit 2-Schichtsystemen beschichtetem Stahl konnte die Blasenbildung beobachtet werden.

Tabelle 5 Ergebnisse der Freibewitterung von Grundierungen mit dem Decklack nach 12 monatiger Freibewitterung im Industrie-Stadt-Klima

Probenbezeichnung	Enthaftung, Korrosion am Ritz	Rostgrad	Blasengrad
Stahl			
SFHD	11	Ri 0	m0g0
SFAD	11	Ri 0	m0g0
SKD	11	Ri 0	m0g0
S1OD	11	Ri 0	m0g0
S2OD	11	Ri 0	m0g0
verzinkter Stahl			
ZFHD	11	Ri 0	m0g0
ZFAD	11	Ri 0	m0g0
ZKD	11	Ri 0	m0g0
Z1OD	11	Ri 0	m0g0
Z2OD	11	Ri 0	m0g0
phosphatierter Stahl			
PFHD	11	Ri 0	m0g0
PFAD	11	Ri 0	m0g0
PKD	11	Ri 0	m0g0
P1OD	11	Ri 0	m0g0
P2OD	11	Ri 0	m0g0
vorgerosteter Stahl			
RFHD	11	Ri 0	m5g2
RFAD	11	Ri 0	m5g2
RKD	11	Ri 0	m5g2
R1OD	11	Ri 0	m5g3
R2OD	11	Ri 0	m5g3
Aluminium			
AFHD	11	Ri 0	m0g0
AFAD	11	Ri 0	m0g0
AKD	11	Ri 0	m0g0
A1OD	11	Ri 0	m0g0
A2OD	11	Ri 0	m0g0

■ schlechte Schutzeigenschaften, ■ gute Schutzeigenschaften

4.3 Elektrochemische Impedanzspektrometrie

Die elektrochemische Impedanzspektrometrie (EIS) wurde in Verbindung mit einer zyklischen Temperaturbelastung und Einwirkung eines Elektrolyten durchgeführt. Für die beschichteten Bleche mit aufgeklebten und mit 10 Gew.-%-iger Harrison-Lösung befüllten Plexiglaszylindern wurden die Temperaturgradienten von 23°C auf 65°C gefahren. Die Dauer eines sinusförmigen Temperaturzyklus betrug 60 min, die Anzahl der einzelnen Zyklen hing von der jeweiligen Beschichtung und dem Substrat ab. Eigene Versuche für mehrere Beschichtungssysteme ergaben, dass diese Art der zyklischen Temperaturbelastung zu einer beschleunigten Alterung von Beschichtun-

gen durch den Aufbau der inneren Spannungen und die Initiierung der Wasser/Elektrolyt-Diffusion in die Beschichtung führt. Die Apparatur zur Messung der EIS-Spektren (s. Abb. 5) besteht aus einem Generator/Analysator zur Erzeugung und Analyse der Wechsellspannungssignale, einem Potentiostaten und einer Messzelle, die in einem Faraday-Käfig untergebracht ist.

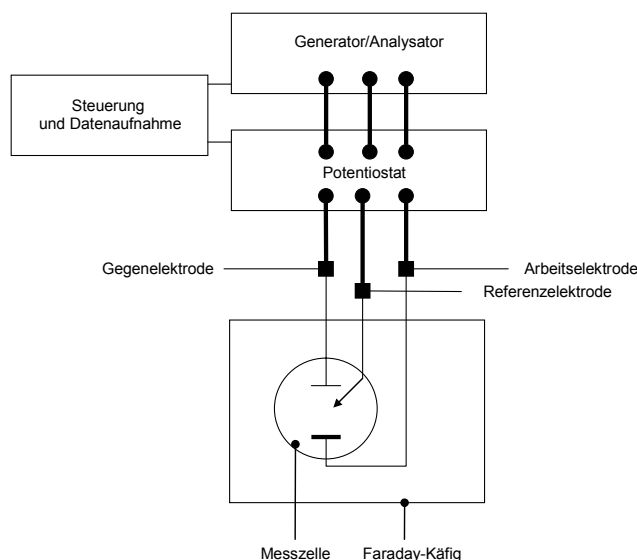


Abb. 5 Messanordnung zur Aufnahme der Impedanzspektren

Die Frequenz der Messsignale lag im Bereich zwischen 0,1 Hz und 64000 Hz. Die Auswertung der in diesem Frequenzbereich erhaltenen Spektren beruht auf einem Fitting der Rohdaten zu passenden Ersatzschaltbildern, die zur Modellierung von beschichteten metallischen Grenzphasen im Kontakt mit Elektrolyten angewandt werden. Beispiele solcher Ersatzschaltbilder und relevanter Impedanzspektren sowohl in Nyquist- als auch Bode-Koordinaten sind in den Abbildungen 6 - 8 dargestellt.

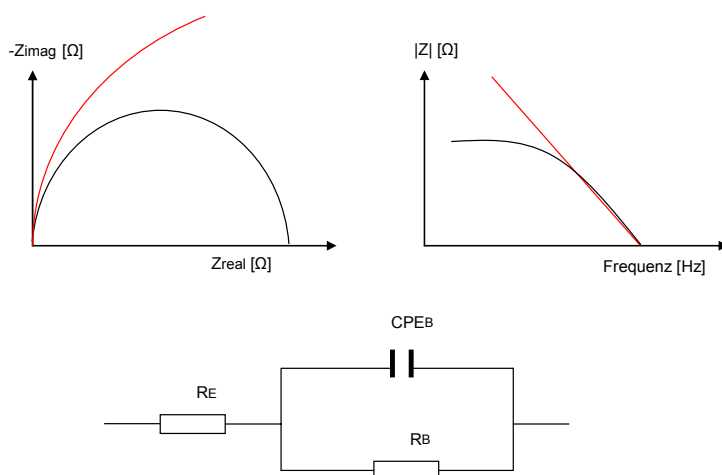


Abb. 6 Fittingplots in Nyquist- (links oben), und Bode-Koordinaten (rechts oben) für ein Ersatzschaltbild zur Modellierung einer intakten Beschichtung; $|Z|$ - Impedanzmodul, Z_{imag} , Z_{real} - imaginärer und realer Teil der Impedanz, R_E - Elektrolytwiderstand, R_B - Beschichtungswiderstand, CPE_B - Element mit der konstanten Phase für die Beschichtung; rote Kurven - reale Spektren, schwarze Kurven - gefittete Spektren

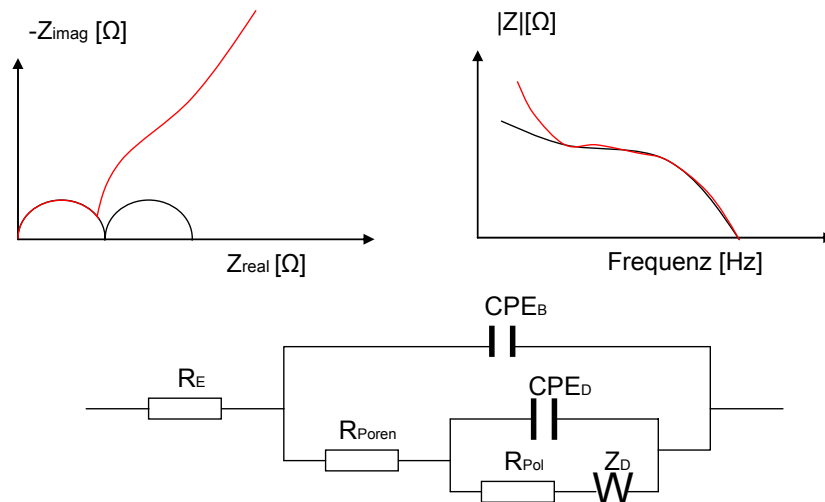


Abb. 7 Fittingplots in Nyquist- (links oben), und Bode-Koordinaten (rechts oben) für ein Ersatzschaltbild zur Modellierung einer porösen Beschichtung; $|Z|$ - Impedanzmodul, Z_{imag} , Z_{real} - imaginärer und realer Teil der Impedanz, R_E - Elektrolytwiderstand, R_{Poren} - Porenwiderstand, R_{Pol} - Polarisationswiderstand, CPE_B - Element mit der konstanten Phase für die Beschichtung, CPE_D - Element mit der konstanten Phase für die elektrische Doppelschicht, rote Kurven - reale Spektren, schwarze Kurven - gefittete Spektren

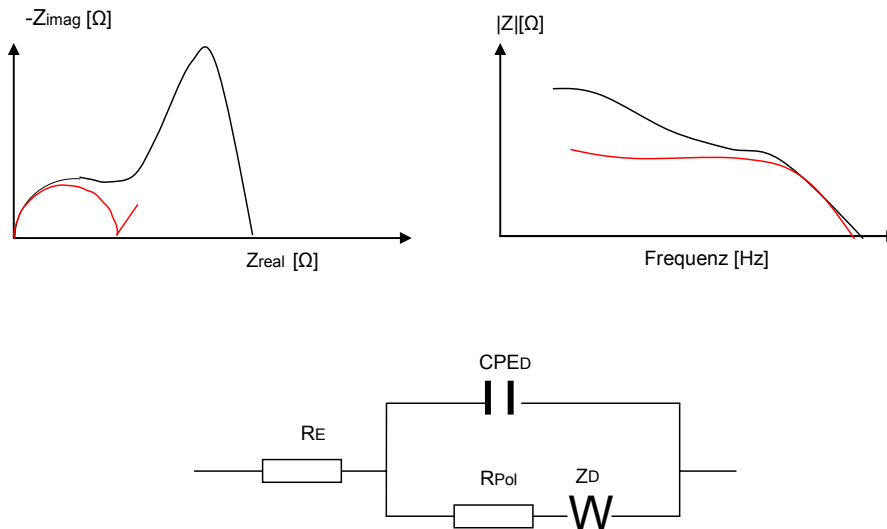


Abb. 8 Fittingplots in Nyquist- (links oben), und Bode-Koordinaten (rechts oben) für ein Ersatzschaltbild zur Modellierung einer gealterten Beschichtung; $|Z|$ - Impedanzmodul, Z_{imag} , Z_{real} - imaginärer und realer Teil der Impedanz, R_E - Elektrolytwiderstand, R_{Pol} - Polarisationswiderstand, CPE_D - Element mit der konstanten Phase für die elektrische Doppelschicht, rote Kurven - reale Spektren, schwarze Kurven - gefittete Spektren

Zunächst wurden die Grundierungen als Einzelschichten einer zyklischen Belastung unterworfen. Zum Vergleich zwischen den Grundierungen wurde der Betrag der Impedanz bei 0,1 Hz herangezogen, der eine Aussage über die Güte des Korrosionsschutzes der Grundierung ermöglicht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stellen die Abbildungen 9 - 13 dar.

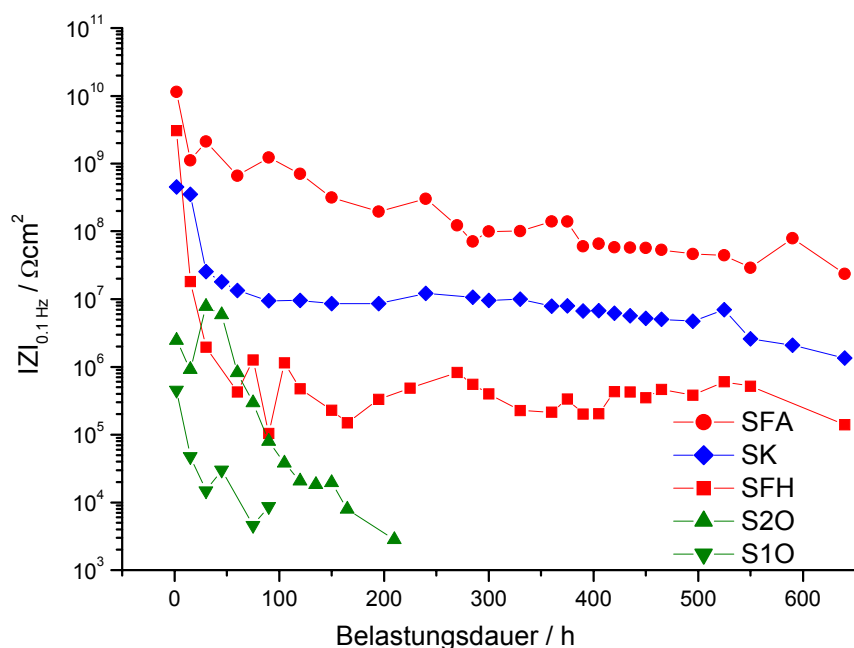


Abb. 9 Impedanz bei 0,1 Hz für die Grundierungen auf Stahl nach der zyklischen Temperaturbelastung in Harrison-Lösung

Der Verlauf der Impedanzwerte für SFA weist sowohl auf sehr gute Barriere als auch auf sehr gute Korrosionsschutzeigenschaften dieser Grundierung auf Stahl hin. Leicht schlechtere Barriereigenschaften bei nach wie vor gutem Korrosionsschutz sind für SFH und SK zu erkennen. Im Vergleich mit diesen Grundierungen schneidet Corrpasiv®4900 bei beiden Schichtdicken am schlechtesten ab, wegen des raschen Abfalls der Barriere und Schutzeigenschaften zufolge.

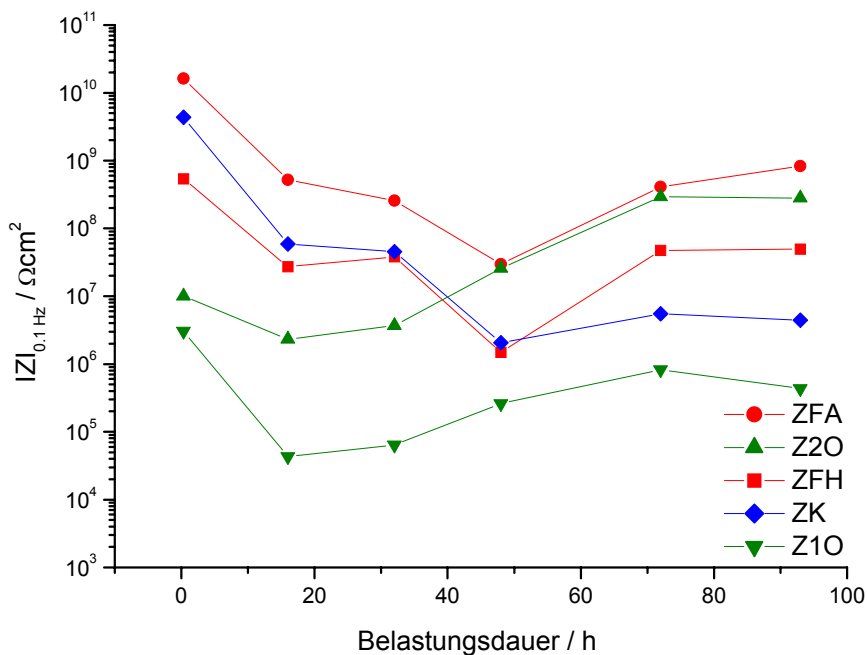


Abb. 10 Impedanz bei 0,1 Hz für die Grundierungen auf verzinktem Stahl nach der zyklischen Temperaturbelastung in Harrison-Lösung

Bezeichnend für die Untersuchungen auf verzinktem Stahl ist ein anfänglicher Abfall und anschließender Zunahme der Impedanz bei der zyklischen Temperaturbelastung der Grundierungen. Dies kann mit der ursprünglichen Permeation der Grundierungen durch Wasser und Oxidation der Zinkoberfläche in Verbindung gebracht werden. Die gebildete Zinkoxidschicht übernimmt dann die sekundäre Schutzfunktion, die mit der Verstärkung der Barriere und Inhibition der Korrosion einhergeht. Auf diesem Weg zeigten ZFA, Z2O und ZFH die besten Schutzeigenschaften.

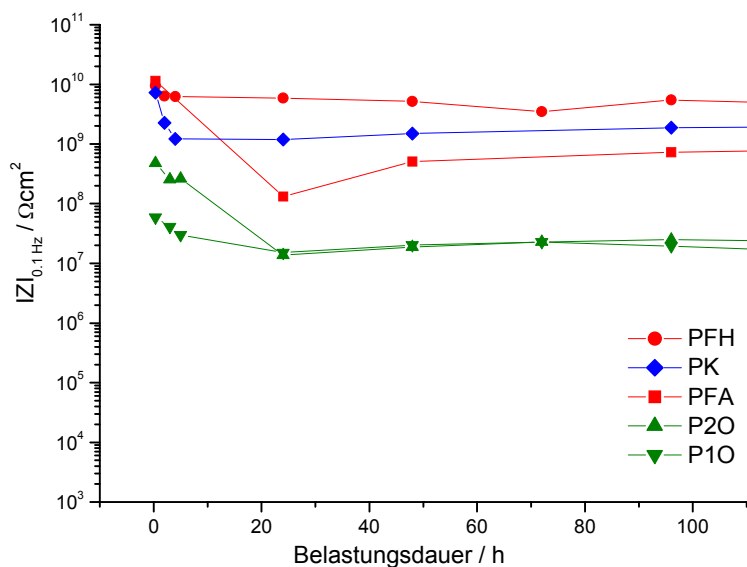


Abb. 11 Impedanz bei 0,1 Hz für die Grundierungen auf phosphatiertem Stahl nach der zyklischen Temperaturbelastung in Harrison-Lösung

Auf phosphatiertem Stahl sind alle untersuchten Grundierungen vergleichbar korrosionsschutzwirksam; es zeichnen sich allerdings etwas schlechtere Barriereigenschaften von Corrpasiv®4900 ab.

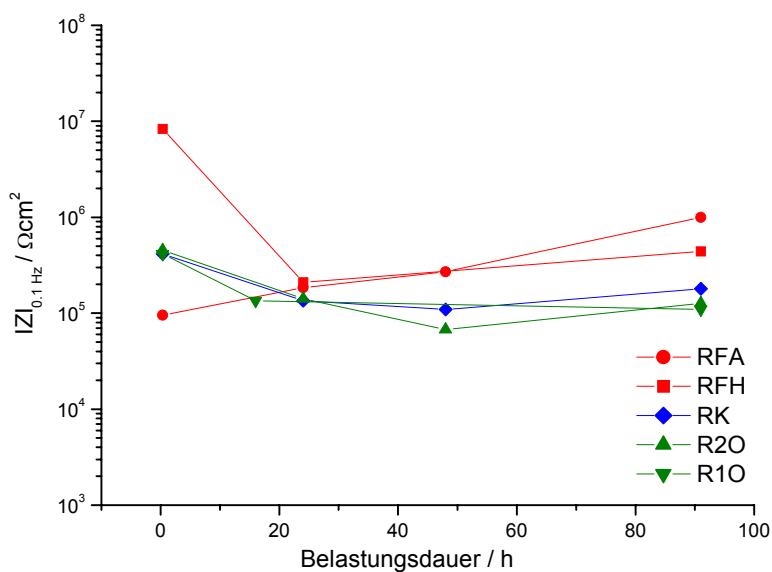


Abb. 12 Impedanz bei 0,1 Hz für die Grundierungen auf vorgerostetem Stahl nach der zyklischen Temperaturbelastung in Harrison-Lösung

Werden die Grundierungen auf den vorgerosteten Stahl aufgetragen, so zeigt ursprünglich lediglich RFH hohe Impedanzwerte, die aber relativ rasch abfallen. Ansonsten sind die Ergebnisse vergleichbar für alle untersuchten Systeme.

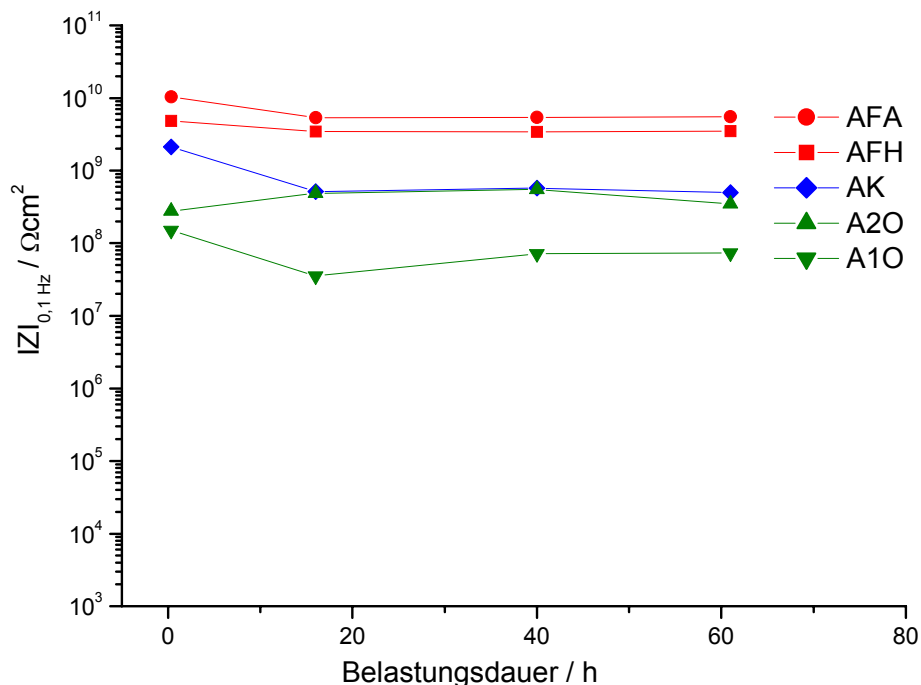


Abb. 13 Impedanz bei 0,1 Hz für die Grundierungen auf Aluminium nach der zyklischen Temperaturbelastung in Harrison-Lösung

Für Aluminium, ähnlich wie für phosphatierten Stahl, ist die Effizienz des Korrosionsschutzes für alle Grundierungen vergleichbar. Aus der Sicht der Barriereigenschaften zeichnen sich AFA und AFH positiv aus.

Aus den durchgeführten Impedanzmessungen geht hervor, dass die Eigenschaften der untersuchten Grundierungen substratspezifisch sind. Auf inerten bzw. passiven Oberflächen, wie phosphatiertem Stahl oder Aluminium, werden besonders gute Barriere und Schutzeigenschaften beobachtet; sie hängen mit der Unterstützung des passiven Zustandes sowie guter Haftung der Grundierungen auf diesen Substraten zusammen. Beim Zn-Substrat wirken die Grundierungen stabilisierend auf die sich bildende ZnO-Schicht, die dann ihre sekundäre Schutzwirkung entfaltet. Für alle Substrate konnten keine erkennbaren Vorteile der Grundierungen mit PAni nachgewiesen werden.

Für die Systeme mit dem Decklack konnten nach mehreren hundert Stunden der zyklischen Temperaturbelastung keine nennenswerten Veränderungen der Ausgangsimpedanz festgestellt werden. Um die Untersuchungsdauer zu verkürzen, wurde der Decklack künstlich verletzt, indem ein Lackfleck mit einem Schleifstift, Ø 3 mm, bis auf die Grundierung abgetragen und der zyklischen Temperaturbelastung über 200 h unterzogen wurde. Beispielhaft für Stahl und Al sind die Ergebnisse der Impedanzmessungen in den Abbildungen 14 und 15 dargestellt.

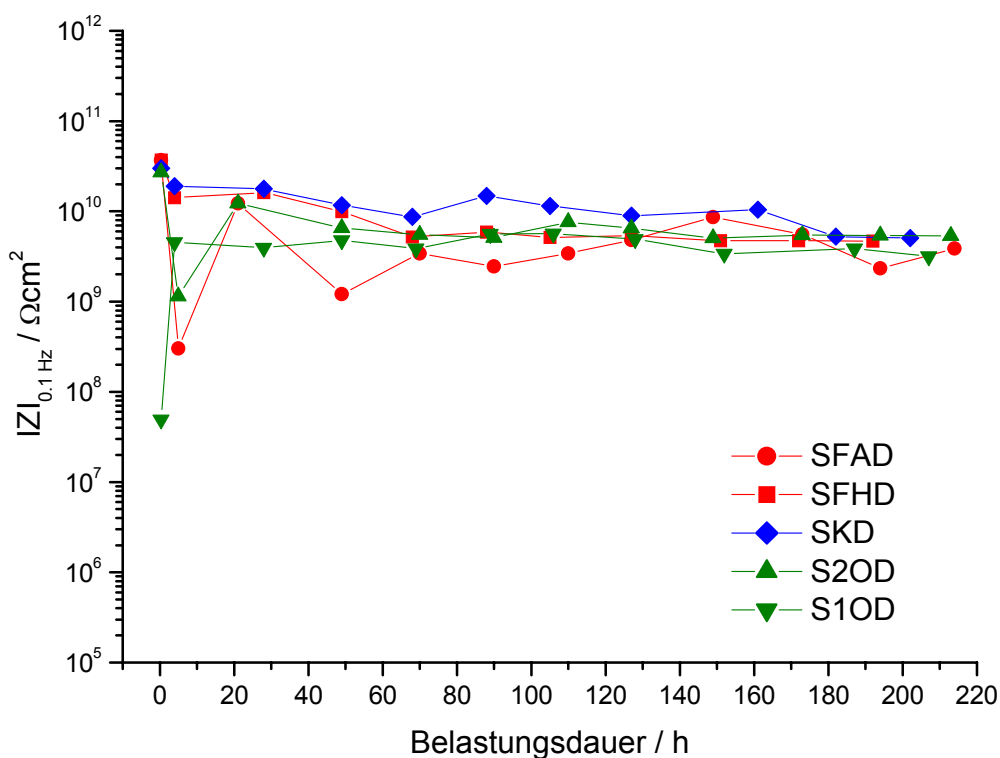


Abb. 14 Impedanz bei 0,1 Hz für die Grundierung/Decklackssysteme auf Stahl mit der abgetragenen Decklackfläche von $0,071 \text{ cm}^2$ bei der Gesamtmessoberfläche von $15,90 \text{ cm}^2$

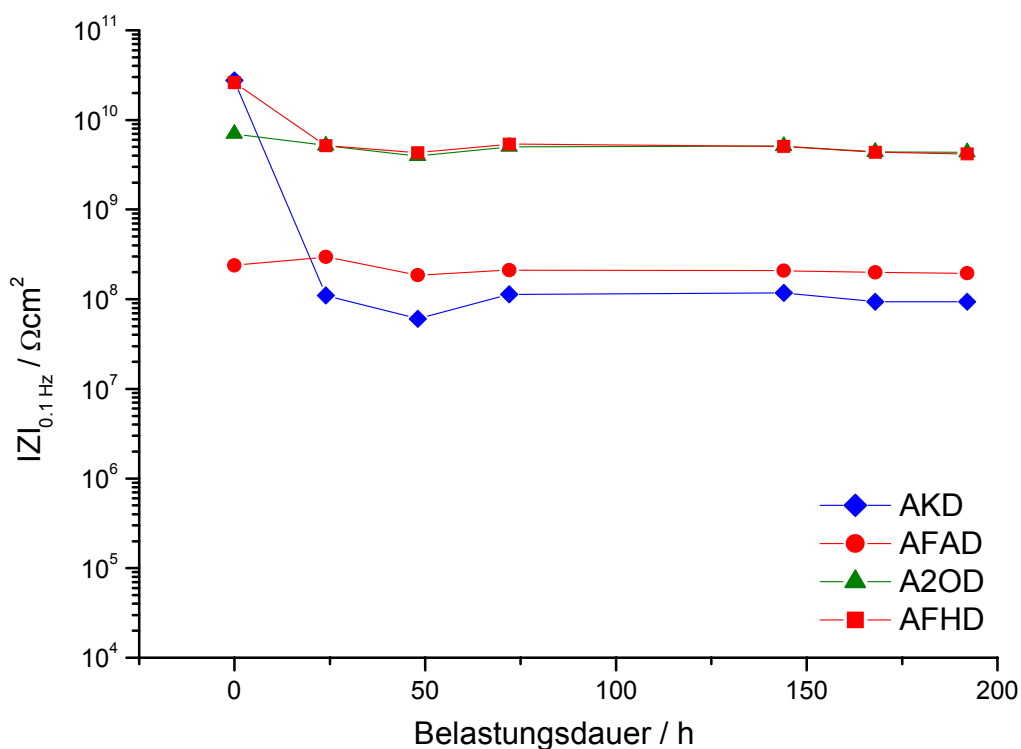


Abb. 15 Impedanz bei 0,1 Hz für die Grundierung/Decklackssysteme auf Al mit der abgetragenen Decklackfläche von $0,071 \text{ cm}^2$ bei der Gesamtmessoberfläche von $15,90 \text{ cm}^2$

Wie aus den Abbildungen 14 und 15 ersichtlich, führt eine lokale Verletzung des Decklackes zu keiner weiteren zeitgerafften Diskriminierung der untersuchten Systeme. Es fällt allerdings auf, dass die Schutzeigenschaften der Systeme, trotz der Verletzung, weitgehend durch den Decklack determiniert werden, ansonsten hätte das Ergebnis ähnlich wie für die Grundierungen ohne Decklack (s. Abbildungen 9 und 13) aussehen müssen. Wahrscheinlich sind die guten Barriereigenschaften des Decklackes und die effiziente Inhibition des kathodischen Teilprozesses der Sauerstoffreduktion für das stabile Verhalten der verletzten Systeme unter der zyklischen Temperaturbelastung verantwortlich.

4.4 Lokale elektrochemische Impedanzspektrometrie LEIS

Weitere Informationen über die Schutzeigenschaften können aus den LEIS-Messungen für die zum Substrat verletzte Grundierung/Decklack-Systeme gewonnen werden. Mit der Messvorrichtung wie in Abb. 16 lässt sich die Oberfläche über eine lokale Verletzung bei einer bestimmten Frequenz des Messsignals abscannen und aus den erhaltenen Ergebnissen auf die Intensität der Korrosionsprozesse sowie deren Verbreiterung (Unterwanderung, Unterrostung und Delamination) schließen.

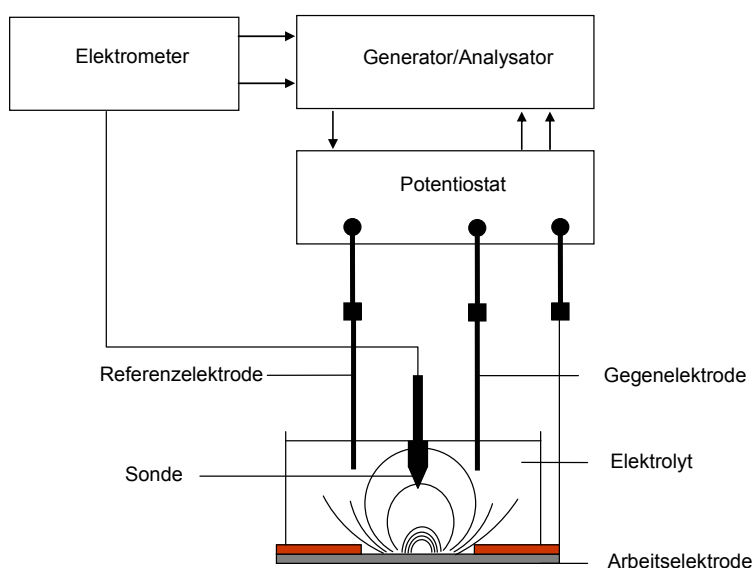


Abb. 16 Schematische Darstellung der LEIS-Messanordnung

Um die Verletzung entsteht ein lokaler Strom (siehe Feldlinien), der von der Sonde im Elektrolyten detektiert wird. Um die lokale Impedanz zu ermitteln, muss noch die Potentialdifferenz zwischen der Sonde und der Referenzelektrode erfasst werden. Da der lokale Strom von der Größe der Verletzung abhängt, kann anhand der lokalen Impedanzmessungen auf die Unterrostung und Delamination der Beschichtung geschlossen werden. Werden Flächen- oder Linienscans der lokalen Impedanz im Verlauf der Zeit betrachtet, ist es möglich, auf die Kinetik der Prozesse zu schließen. Wählt man niedrigere Frequenzen des Messsignals, werden überwiegend Korrosionsprozesse detektiert, bei höheren Frequenzen eher Barriere- und Transportphänomene, die sich eher auf die Unterwanderung und Delamination der Beschichtung beziehen.

Mittels eines Potentiostats kann ein gewünschtes Potential der Arbeitselektrode eingestellt und somit sowohl die anodischen als auch kathodischen Teilprozesse in der Verletzung der Beschichtung stimuliert werden. Polarisiert man kathodisch, kann z.B. die kathodische Delamination der Beschichtung effizient beschleunigt werden.

In den Abbildungen 17 und 18 sind die Ergebnisse der Linienscans über eine Verletzung (Durchbohrung der Lackschicht bis zum Substrat mit einem Bohrer \varnothing 0,8 mm) für zwei Grundierungen auf Stahl bei einem Potential 300 mV in die kathodische Richtung verschoben und verschiedene Zeitpunkte der Immersion in 0,001 M NaCl dargestellt.

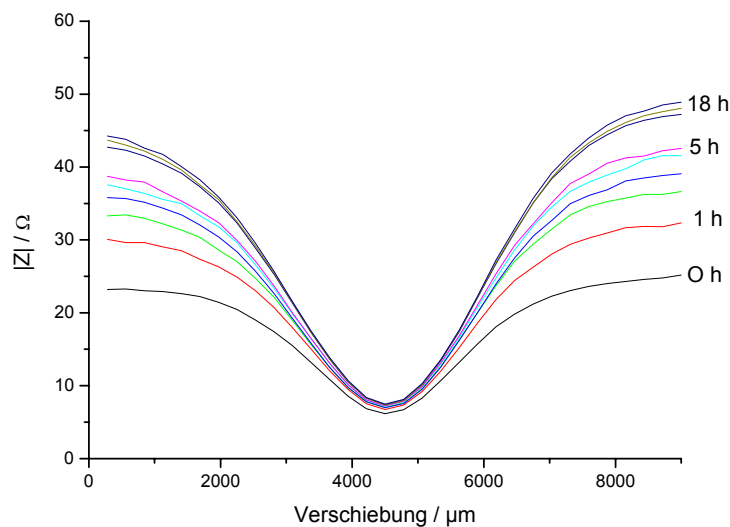


Abb. 17 Linienscans bei kathodischer Polarisation von 300 mV und der Frequenz 10 kHz um die breiteste Stelle der Verletzung von S2OD im Verlauf von 18 h der Immersion in 0,001 M NaCl

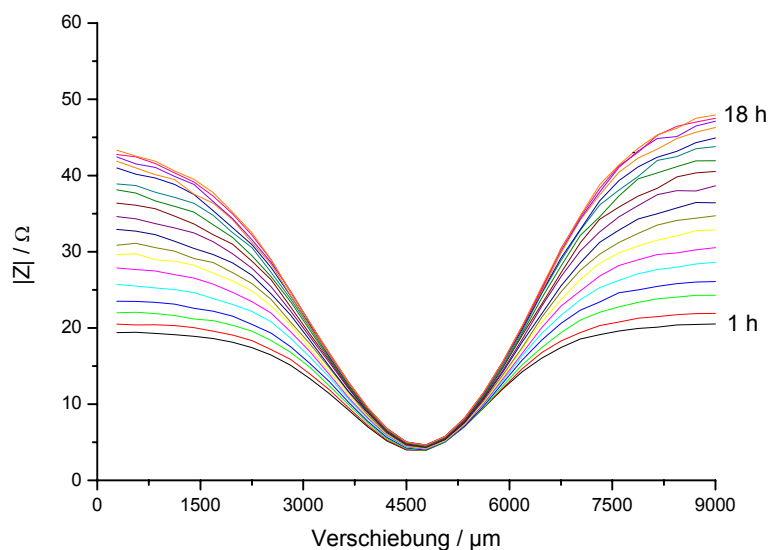


Abb. 18 Linienscans bei kathodischer Polarisation von 300 mV und der Frequenz 10 kHz um die breiteste Stelle der Verletzung von SFAD im Verlauf von 18 h der Immersion in 0,001 M NaCl

Betrachtet man die Linienscans in den Abbildungen 17 und 18, so stellt man fest, dass die reziproken Peaks mit der länger werdenden Beanspruchung der Verletzung durch die Immersion in der Elektrolytlösung immer breiter werden. Dies lässt auf die fortschreitende Unterwanderung und Delamination der Beschichtung um die Verletzung schliessen. Legt man Tangenten am Übergang zum Plateau der Linienscans, so lässt sich die jeweilige Breite des Peaks und somit die Fortschreitung der Delamination quantitativ ermitteln. Ein Beispiel für die Auswertung zeigen die Abbildungen 19 und 20.

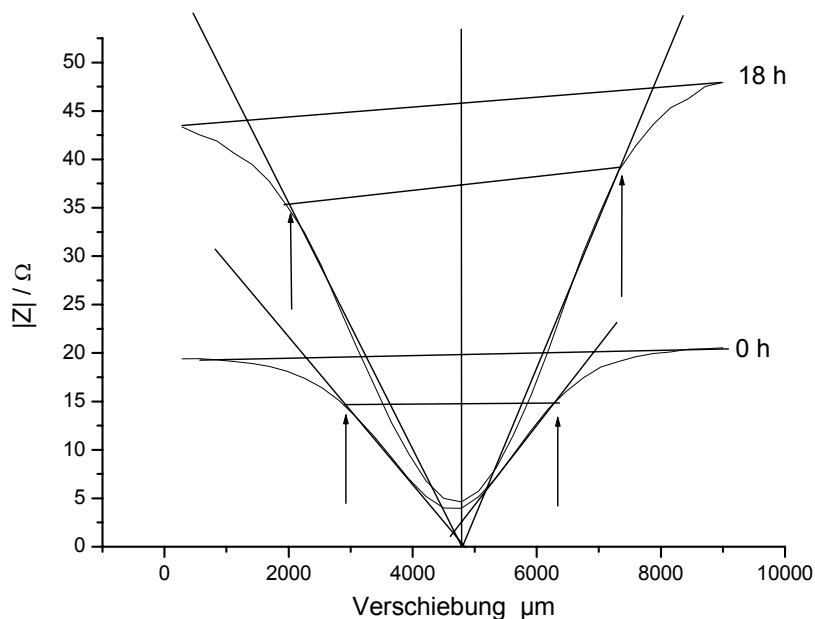


Abb. 19 Auswertung eines Linescans nach der Nullmessung und nach 18 h

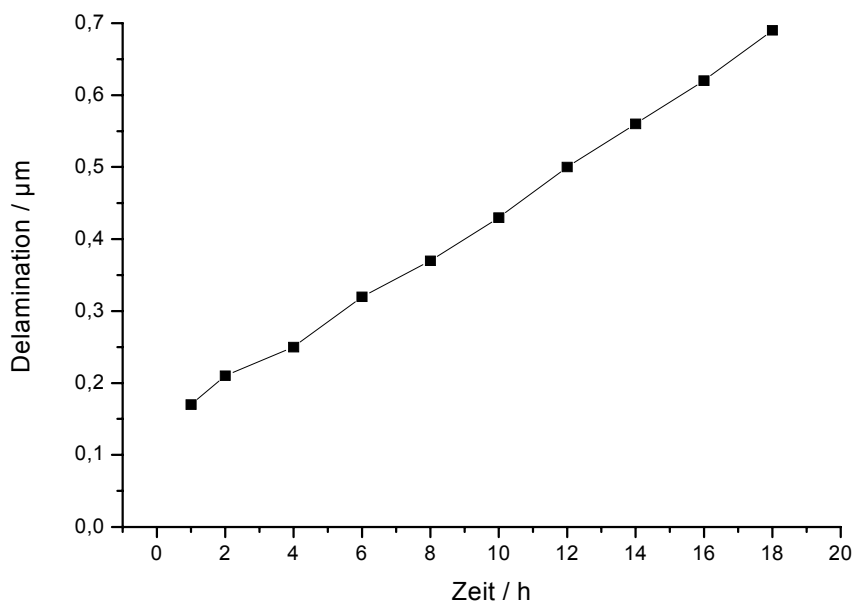


Abb. 20 Beispiel einer Delamination von der Verletzung ausgehend für S2OD im zeitlichen Verlauf der Beanspruchung durch die kathodische Polarisation von 300 mV unter Immersion in 0,001 M NaCl

Zum Zweck des Vergleiches der untersuchten Grundierung/Decklack-Systeme kann die Delamination als Verbreiterung der Verletzung nach einem bestimmten Zeitpunkt der Beanspruchung durch die Immersion angegeben werden. Nach 18 h der Beanspruchung mit 0,001 M NaCl wurden die folgenden Werte für die Delamination erhalten: S1OD - 0,74 mm, S2OD - 0,69 mm, SKD - 0,9 mm, SFAD - 1,27 mm und SFHD - 1,3 mm. Daraus ergibt sich das folgende Ranking der Beschichtungen von besseren zu schlechteren im Hinblick auf die Delaminationsresistenz:

S2OD > S1OD > SKD > SFAD > SFHD

Für die Beschichtungen auf verzinktem Stahl wurden die folgenden Werte für die Delamination erhalten: Z1OD - 0,71 mm, Z2OD - 0,69 mm, ZKD - 0,63, ZFAD - 0,75 und ZFHD - 0,77 mm. Das daraus folgende Ranking stellt sich wie folgt dar:

ZKD > Z2OD > Z1OD > ZFAD > ZFHD

Die Ergebnisse der Delaminationsuntersuchungen mit LEIS für die Beschichtungen auf phosphatiertem Stahl stellen sich wie folgt dar: P1OD - 0,47 mm, P2OD - 0,47 mm, PKD - 0,38 mm, PFAD - 0,50 mm, PFHD - 0,52 mm, mit dem daraus folgenden Ranking:

PKD > P1OD > P2OD > PFAD > PFHD

Die Werte für die Delamination der Beschichtungen auf Aluminium stellen sich wie folgt dar: A1OD - 0,02 mm, A2OD - 0,02 mm, AKD - 0,02 mm, AFAD - 0,08 mm, AFHD - 0,24 mm und das Ranking:

A1OD = A2OD = AKD > AFAD > AFHD

Die Ergebnisse für alle Systeme und Substrate sind in Abb. 21 zusammengestellt.

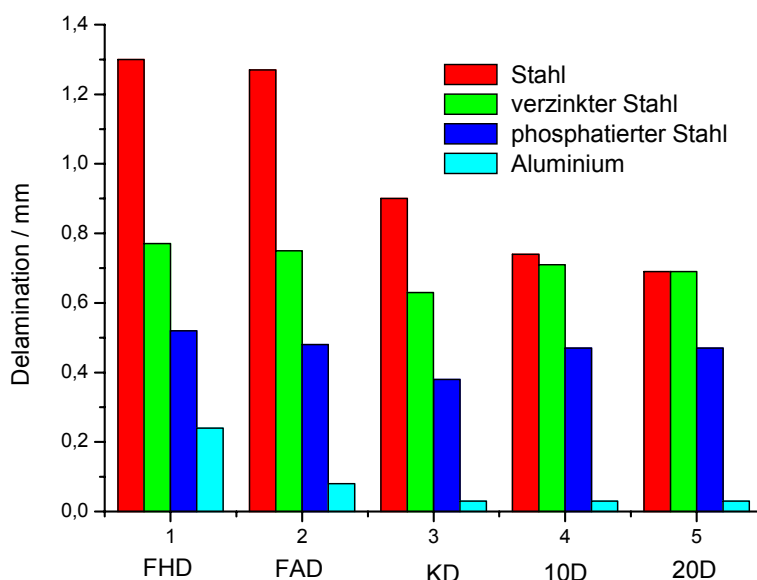


Abb. 21 Delaminationswerte für die untersuchten Grundierung/Decklack-Systeme auf einen Blick

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Delaminationsresistenz unter Anwendung von LEIS mit effizienter Zeitraffung quantifiziert werden kann. Die beste Delaminationsresistenz wurde für diese Systeme ermittelt, die Grundierungen mit PANi beinhalten. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen für die Unterrostung der Zweischicht-Systeme im Salzsprühtest (zwar erst nach 2040 h) gut überein. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Grundierungen ohne Decklack im Salzsprühtest ist nicht vergleichbar gut, woraus auf die Bedeutung des Decklackes nochmals geschlossen werden kann.

Bemerkenswert ist auch die Abhängigkeit der Delaminationsresistenz von der Art des Substrats. Auf korrosionsaktivem Stahlsubstrat ist die Delaminationsrate am größten, sie wird kleiner für verzinkten Stahl (Bildung von ZnO mit sekundärer Schutzfunktion) und ist am kleinsten für die passiven Substrate wie phosphatierter Stahl und Al.

4.5 Kelvin Sonde

Unter Einsatz der Kelvin-Sonde wird die relative Austrittsarbeit zwischen zwei Metallen, nämlich dem Material der Sondenspitze (in der Regel Platin) und der Probe (z.B. Stahlblech) gemessen. Die Potentialverhältnisse bei einer solchen Messung sind in Abb. 22 geschildert.

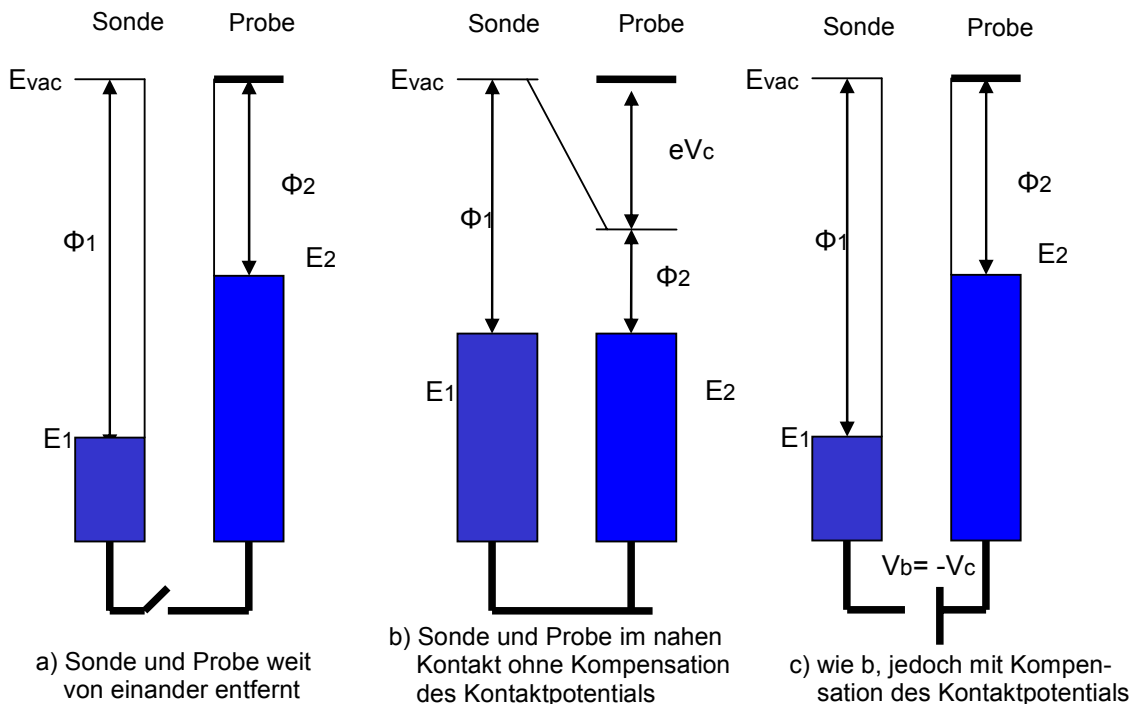


Abb. 22 Das Prinzip der Messung mit der Kelvin-Sonde

Wenn die Sonde und die Probenoberfläche genügend weit von einander entfernt sind, beeinflussen sie sich nicht und weisen eigene Potentiale auf (Abb. 22, links). Ist der Abstand der Sondenspitze zu der Probenoberfläche klein genug, entsteht ein geschlossener Stromkreis und die Fermipotentiale E_1 und E_2 gleichen sich aus, was ein Kontaktpotential V_c und eine Oberflächenladung verursacht (Abb. 22, mitte). Durch Anlegen einer Ausgleichsspannung V_b (backing potential) gehen die Fermipo-

tentiale wieder auf ihr ursprüngliches Niveau zurück (Abb. 22, rechts); damit gilt die Gleichung:

$$-eV_b = eV_c = \Phi_1 - \Phi_2.$$

Es wird also die Differenz der Austrittsarbeiten Φ_1 und Φ_2 bestimmt. Auf diese Weise ist für eine statische Vorrichtung der Messsonde und der Probenoberfläche nur eine Messung möglich, da die Oberfläche aufgeladen wird und vor der Folgemessung die Ladung erst wieder abgebaut werden müsste. Daher wird eine vibrierende Sondenspitze verwendet, die als Kondensator mit der Kapazität C wirkt und mit der folgenden Gleichung definiert wird:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

Q - Oberflächenladung

A - Fläche der Sondenspitze

ϵ_0 - Dielektrizitätskonstante des Mediums

d - Abstand der Sondenspitze zur Metalloberfläche.

Mit steigendem Abstand d sinkt die Kapazität der Sondenspitze. Da die Ladung konstant bleibt, muss V steigen, um die Kapazität konstant zu halten. Die Ausgangsspannung zwischen den Umkehrpunkten der vibrierenden Sondenspitze V_{ptp} beträgt:

$$V_{ptp} = (\Delta V - V_b)RC_0\omega\epsilon\sin(\omega t + \varphi)$$

ΔV - Spannungsdifferenz zwischen Sondenspitze und Probe

V_b - Ausgleichspannung

R - Widerstand des Rückwirkungskonverters

C_0 - mittlere Kapazität der Sondenspitze

E - mittlerer Abstand zwischen Sonde und Probe

Ω - Vibrationsfrequenz

Φ - Phasenwinkel

Für den Fall $V_{ptp}=0$ ist das Kontaktpotential V_c gleich dem negativen Betrag der Ausgleichsspannung V_b bzw. der Differenz der Austrittsarbeiten, die gesucht wird. Die Differenz der Austrittsarbeit $\Phi_1 - \Phi_2$ kann zur Bestimmung des Korrosionspotentials herangezogen werden:

$$E_{corr} = \text{const.} + (\Phi_1 - \Phi_2).$$

Dazu wird eine externe Vergleichselektrode mit einem Elektrolytfilm verwendet, um die Konstante zu bestimmen. Ist die Konstante bekannt, kann das Korrosionspotential errechnet werden.

Vor jeder Messung wird ein Topographiescan durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Probe waagrecht liegt und sich die Sondenspitze etwa 160 μm über der Beschichtung befindet. Danach wurde über der breitesten Stelle der Verletzung in der Beschichtung ein Linienscan durchgeführt, wobei die Verletzung der Beschichtung

bis zum Substrat mit einem Flachfräser \varnothing 3 mm eingebracht wurde. Abb. 23 schildert schematisch, wie die Belastung der Proben zwischen den einzelnen Messungen realisiert wurde.

Vor der Belastung sowie nach 18 h, 36 h und 60 h der Belastung mit 3,5 %-iger NaCl-Lösung wurden die Linienscans aufgenommen; sie sind beispielhaft für die Grundierung SK in Abb. 24 graphisch wiedergegeben.

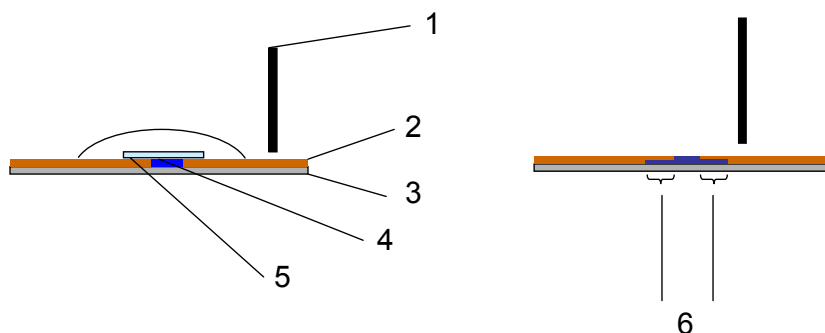


Abb. 23 Schematische Darstellung der Probenbelastung; 1 - Sondenspitze, 2 - Beschichtung, 3 - Substrat, 4 - Belastung mit 3,5%-iger NaCl-Lösung, 5 - Stück Zellstoff, getränkt mit Salzlösung, 6 - delaminierter Bereich vor der Messung

Da die Potentiale unterschiedlich für das freigelegte Metallsubstrat in der Verletzung und dessen delaminierter Umgebung im Vergleich zur intakten Metall/Beschichtungsgrenzphase sind, können die aufgenommenen Linienscans zur Ermittlung der Delamination verwendet werden. Dabei kann der Potentialsprung im jeweiligen Spektrum als Delaminationsfront betrachtet und zur Bewertung der Unterwanderung mit einbezogen werden.

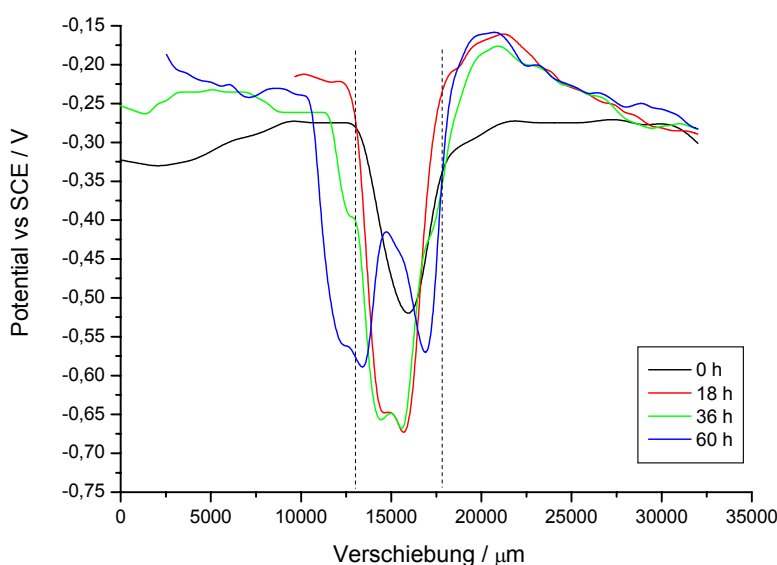


Abb. 24 Verlauf der Delamination am Beispiel der Grundierung SK, belastet an der Verletzungsstelle mit 3,5 %-iger NaCl-Lösung

Zum Vergleich der Delaminationsresistenz der untersuchten Grundierungen kann z.B. die Unterwanderung U nach 60 Stunden der Belastung der Verletzungsstelle mit 3,5 %-iger NaCl-Lösung verwendet werden:

$$U_{60} = \frac{x_{60} - x_0}{2}$$

x_{60} - Breite des Potentialsprungs nach 60 Stunden

x_0 - Breite des Potentialsprungs vor der Belastung.

Es wurden die folgenden U_{60} -Werte für die einzelnen Grundierungen ermittelt:

SK - 1,93 mm

S10 - 0,50 mm

S20 - 1,93 mm

SFA - 2,10 mm

SFH - 2,53 mm

Aus dem zeitlichen Verlauf der Delamination in Abb. 25 lässt sich die Kinetik der Delamination ableiten und auf die Langzeitwirksamkeit der einzelnen Grundierungen schließen. Es ist ersichtlich, dass die Grundierungen mit PANi eine langsamere Kinetik der Delamination aufweisen, insbesondere die Grundierung S10.

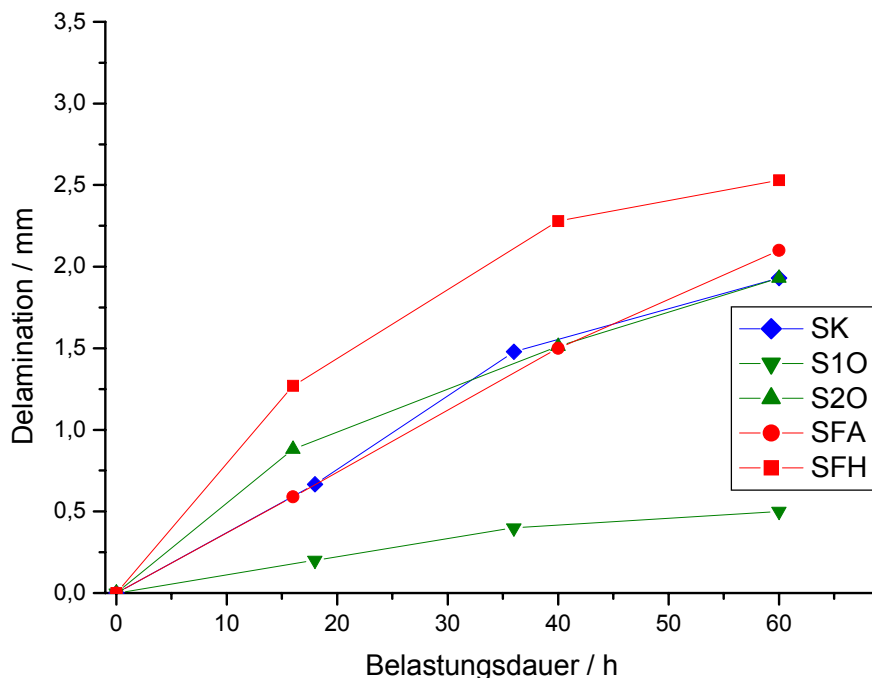


Abb. 25 Zeitlicher Verlauf der Delamination von verletzten Beschichtungen auf Stahl unter Beanspruchung mit 3,5 %-iger NaCl-Lösung

4.6 Perkolationskurven

Die Aufnahme von Perkolationskurven beruht auf Oberflächenwiderstandsmessungen von Grundierungen auf Glassplatten bei der Schichtdicke von $30 \pm 5 \mu\text{m}$ mit einem Gleichspannungswiderstandsmessgerät. Bei dieser Schichtdicke von Grundierungen sind die gemessenen Widerstandswerte nicht mehr vom Substrat abhängig.

Die vorab durchgeführten Messungen des Oberflächenwiderstands für die untersuchten Grundierungen ergaben die folgenden Werte:

FH - $4,0 \cdot 10^{15} \Omega/\text{sq}$

FA - $3,5 \cdot 10^{15} \Omega/\text{sq}$

K - $4,7 \cdot 10^{15} \Omega/\text{sq}$

1O - $6,6 \cdot 10^{10} \Omega/\text{sq}$

2O - $7,2 \cdot 10^{10} \Omega/\text{sq}$

Die ermittelten Oberflächenwiderstände weisen darauf hin, dass die beiden Grundierungen mit PANi nicht elektroleitfähig sind und dass die hohen Widerstandswerte eher charakteristischer für die polymere Matrix von Beschichtungen als für die leitfähigen Polymere sind.

In den Abbildungen 26 - 28 sind die Perkolationskurven für die untersuchten leitfähigen Polymere in einem Hydrostammlack VP BZ 002 der Fa. Freilacke graphisch dargestellt.

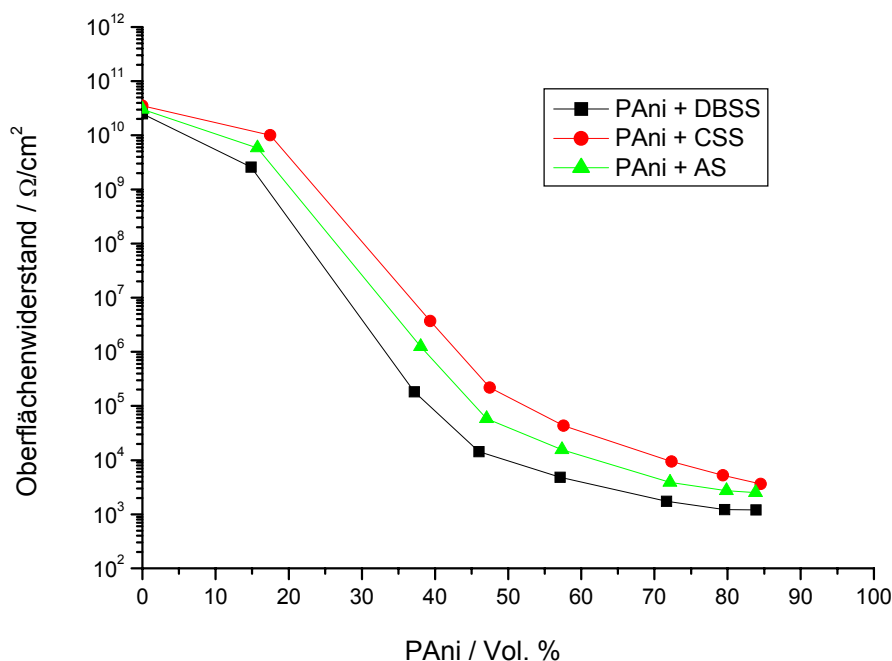


Abb. 26 Perkolationskurven für unterschiedliche PANi-Dotierungen; DBSS - Dodecylbenzolsulfonsäure, AS - Ameisensäure, KSS - Camphersulfonsäure

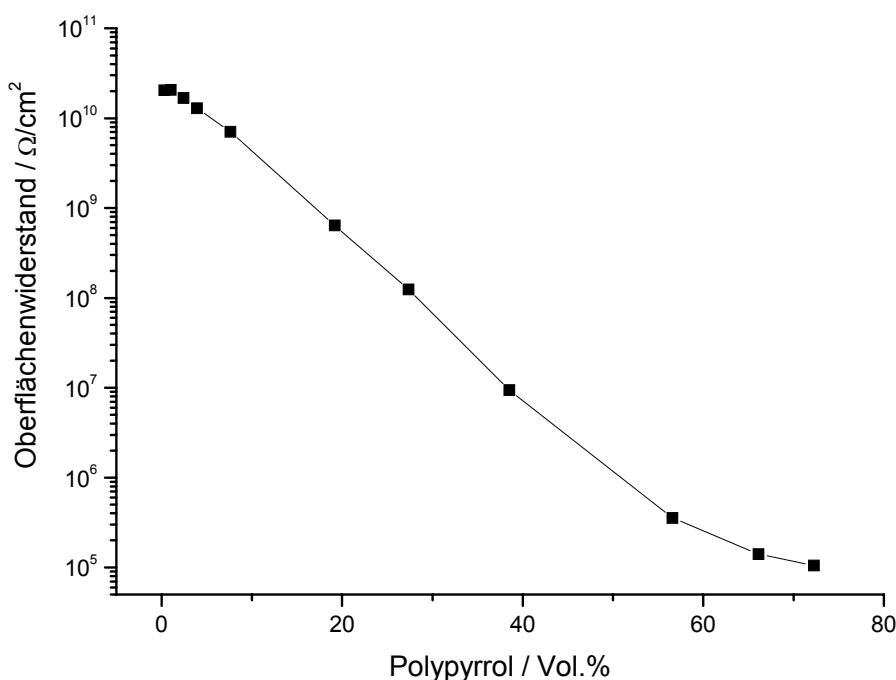


Abb. 27 Perkolationskurve für Polypyrrol, dotiert mit Dodecylbenzolsulfonsäure

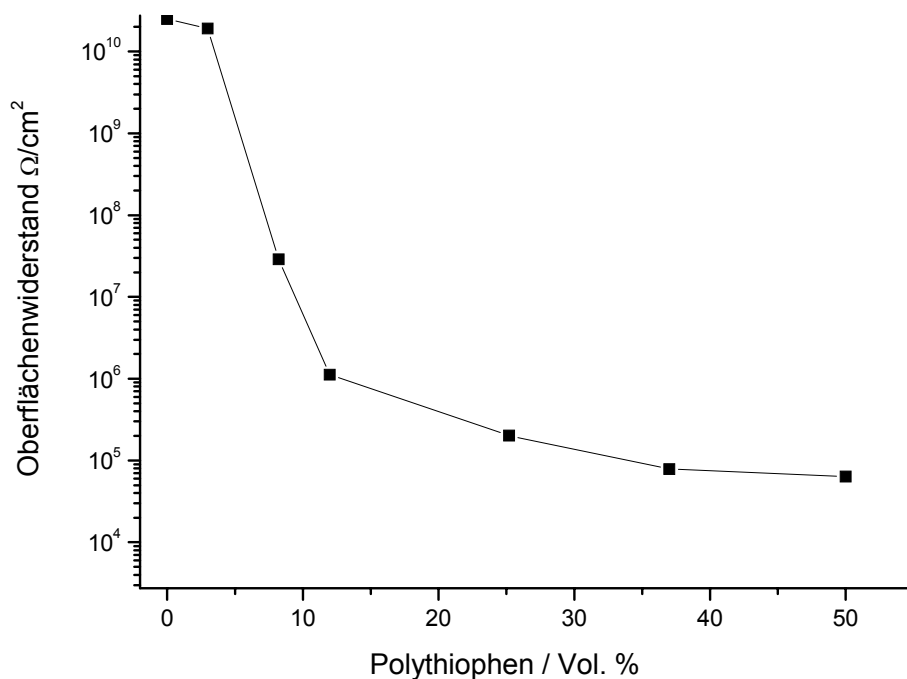


Abb. 28 Perkolationskurve für Polythiophen, dotiert mit Poly(styrolsulfonsäure)

Betrachtet man die Perkolationskurven für die verschiedenen PAni-Dotierungen in Abb. 26, stellt man relativ hohe Perkolationschwellen von über $10^7 \Omega/\text{cm}^2$, die im Bereich von 30 bis 35 Vol.%, bezogen auf Feststoffgehalt des Lackes liegen, fest. Im ganzen Konzentrationsbereich weist die DBSS-Dotierung die kleinsten Oberflächenwiderstände auf, die bei hohen Polymerkonzentrationen den Wert von ca. $10^3 \Omega/\text{cm}^2$ erreichen.

Der Perkolationskurve für Polypyrrol in Abb. 27 kann eine eher graduelle Abnahme des Oberflächenwiderstands mit steigender Polymerkonzentration entnommen werden; die Perkolationschwelle von ca. 30 Vol.% liegt aber bei einem noch höheren Oberflächenwiderstand im Vergleich mit PANi; auch der Endwiderstand von $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ ist dementsprechend höher.

Für Polythiophen (s. Abb. 28) wurde die Perkolationschwelle bereits unter 10 Vol.% erreicht, allerdings bei relativ hohen Oberflächenwiderständen von über $10^7 \Omega/\text{cm}^2$; auch der Endwert des Oberflächenwiderstands liegt im Bereich von $10^5 \Omega/\text{cm}^2$.

Aus den durchgeführten Perkolationsuntersuchungen lässt sich schließen, dass relativ hohe Polymerkonzentrationen im Bezug auf den Feststoffgehalt des Lackes notwendig sind, um die Perkolationschwelle zu erreichen, die allerdings immer noch im Bereich der hohen Oberflächenwiderstände liegt. Erst bei sehr hohen Polymerkonzentrationen werden entsprechend niedrigere Oberflächenwiderstände erreicht. Diese Konzentrationen sind aber als unrealistisch für die praktischen Anwendungen anzusehen, sowohl aus der Sicht der hohen Preise dieser Polymere, als auch wegen negativer Beeinflussung anderer Lackeigenschaften bei deren Formulierung. Die Perkolationsuntersuchungen bestätigen die Tatsache, dass die elektroleitfähigen Polymere bei relativ niedrigen Konzentrationen in der Praxis eingesetzt werden können (< 5 Vol.%), bei welchen nur unbedeutend Einfluss auf die Leitfähigkeit der Lacke ausgeübt wird. Bei diesen relativ kleinen Konzentrationen können sie eher eine korrosionsinhibierende Funktion ohne den Einfluss auf die Leitfähigkeit des Lackes ausüben.

4.7 Vergleichende Untersuchungen der elektroleitfähigen Polymere

Zur Untersuchung der Korrosionsschutzeigenschaften auf Stahl wurden jeweils zwei Polymerkonzentrationen ausgewählt: eine von 2 Vol.% auf Feststoff des Hydrostammlackes VP BZ 002 der Fa. Freilacke (Bereich eines vernachlässigbaren Einflusses auf die Leitfähigkeit des Lackes) und eine andere von 5 Vol.% (Bereich eines geringfügigen Einflusses auf die Leitfähigkeit des Lackes). Für diese Polymerkonzentrationen im Lack wurden Untersuchungen unter einer zyklischen Temperatur- und Elektrolytbelastung und EIS-Detektion des Korrosionsschutzverlustes (s. Experimentelles) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abbildungen 29 und 30 zusammengestellt.

Mit Ausnahme von PANi-DBSS konnten keine nennenswerten Vorteile für die Konzentrationen der elektroleitfähigen Polymere von 2 Vol.% festgestellt werden, wobei die Beschichtungen über die ganze Dauer der Belastung stabil blieben.

Erhöht man die Konzentration der elektroleitfähigen Polymere bis auf 5 Vol.%, lässt sich die Abschwächung der Barriereigenschaften unmittelbar beobachten, obwohl die Beschichtungen nach wie vor stabil bleiben. Unter den untersuchten Polymeren zeichnen sich PANi-Dotierungen durch leicht erhöhte Schutzeigenschaften im Vergleich mit Polypyrrol und Polythiophen positiv aus.

Wird die Konzentration der elektroleitfähigen Polymere weiter erhöht (> 10 Vol.%), kommt es nach ca. 20 bis 30 h Temperatur/Elektrolytbelastung zu einer vollständigen

Ablösung der Beschichtung vom Substrat. Auf die Impedanzmessungen für diese Beschichtungen wurde deswegen verzichtet.

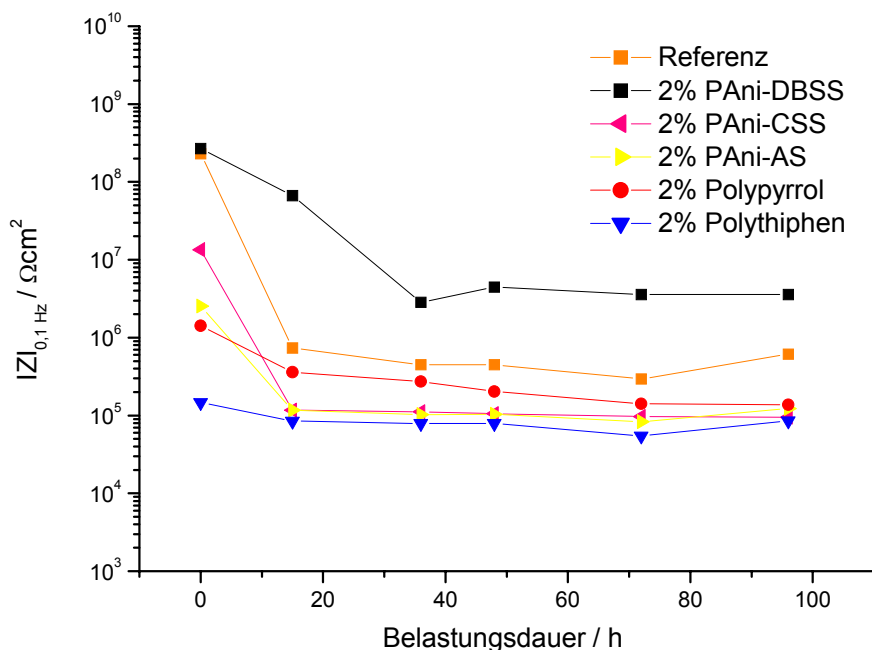


Abb. 29 Ergebnisse des Temperaturwechseltests für die Polymerkonzentration von 2 Vol.% in einem Hydrostammlackes VP BZ 002 der Fa. Freilacke

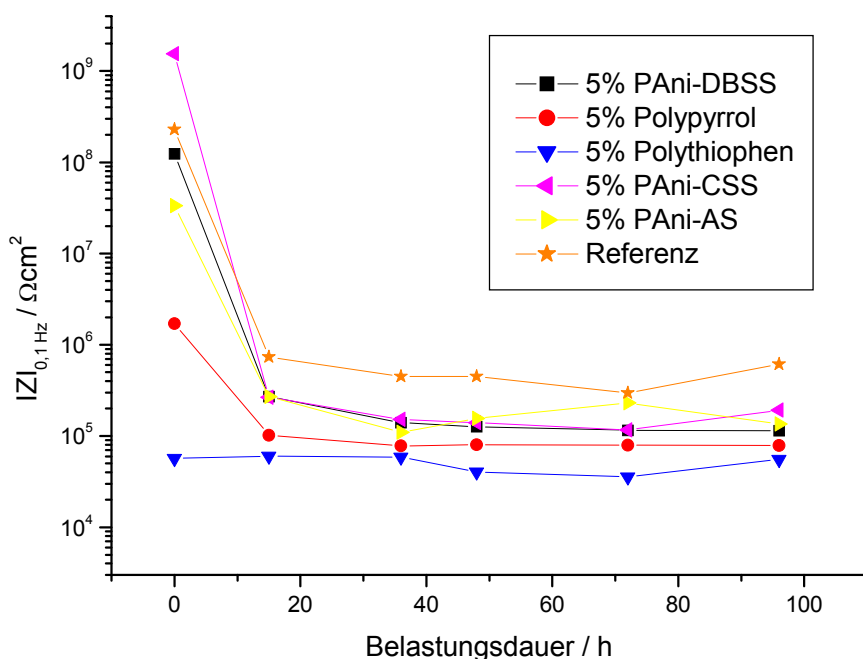


Abb. 30 Ergebnisse des Temperaturwechseltests für die Polymerkonzentration von 5 Vol.% in einem Hydrostammlackes VP BZ 002 der Fa. Freilacke

Anhand dieser Beobachtungen lässt sich folgern, dass die jeweilige Lackformulierung mit einem elektr leitfähigen Polymer auf die Wechselwirkung dieser Polymere mit

dem Bindemittel und anderen Komponenten des Lackes optimiert werden muss. Es gilt allerdings zu beachten, dass mit der steigenden Konzentration der elektroleitfähigen Polymere (>10 Vol.% auf Festkörper des Lackes) mit einer Schwächung der Barriereigenschaften sowie Haftungsproblemen zu rechnen ist. In diesen Fällen kommt eine große Bedeutung dem Decklack zu, der diese Mängel kompensieren soll.

Für die untersuchten elektroleitfähigen Polymere in einem Hydrostammlack VP BZ 002 der Fa. Freilacke, bei einer Schichtdicke von 60 µm auf Stahl wurde der konventionelle Salzsprühtest durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Tests nach 200 und 500 h sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6 Ergebnisse des Salzsprühtests nach 200 Stunden

Probenbezeichnung	Rost am Ritz	Rostgrad	Blasengrad
Referenz	2	Ri 2	m2g2
2% PA尼-DBSS	2	Ri 1	m2g2
2% PA尼-CSS	2	Ri 2	m2g2
2% PA尼-AS	3	Ri 1	m2g1
2% Polypyrrol	3	Ri 3	m3g2
2% Polythiophen	2	Ri 2	m3g2
5% PA尼-DBSS	3	Ri 2	m4g4
5% PA尼-CSS	3	Ri 2	m3g4
5% PA尼-AS	4	Ri 2	m3g2
5% Polypyrrol	3	Ri 3	m4g1
5 % Polythiophen	2	Ri 3	m3g4

■ schlechte Schutzeigenschaften, ■ mittlere Schutzeigenschaften, ■ gute Schutzeigenschaften

Tabelle 7 Ergebnisse des Salzsprühtests nach 500 Stunden

Probenbezeichnung	Rost am Ritz	Rostgrad	Blasengrad
Referenz	2	Ri 2	m4g4
2% PA尼-DBSS	3	Ri 2	m3g3
2% PA尼-CSS	3	Ri 2	m5g4
2% PA尼-AS	3	Ri 2	m5g2
2% Polypyrrol	4	Ri 3	m5g4
2% Polythiophen	2	Ri 3	m4g4
5% PA尼-DBSS	4	Ri 3	m5g4
5% PA尼-CSS	4	Ri 4	m4g4
5% PA尼-AS	4	Ri 3	m4g4
5% Polypyrrol	4	Ri 3	m4g4
5 % Polythiophen	5	Ri 4	m4g5

■ schlechte Schutzeigenschaften, ■ mittlere Schutzeigenschaften

Die Ergebnisse des Salzsprühtests bestätigen die Tatsache, dass die elektroleitfähigen Polymere keine Vorteile im Hinblick auf den Korrosionsschutz des Stahlsubstrats bringen. Mit der erhöhten Konzentration dieser Polymere lässt sich eine höhere Wasserempfindlichkeit und Blasenbildung beobachten, was auch zur Verschlechterung des Korrosionsschutzes führt. Die Ergebnisse dieses Tests korrelieren sehr gut mit dem Temperaturwechsellasttest und EIS-Messungen.

5. Schlussfolgerung

1. Grundierungen mit PANi weisen hohe Oberflächenwiderstände auf und sind nicht elektroleitfähig; in diesen Grundierungen ist PANi bei einer Konzentration unter der Perkolationschwelle enthalten und kann die elektroleitfähigen Eigenschaften nicht entfalten.
2. Wird PANi bei erhöhten Konzentrationen eingesetzt (> 10% auf Festkörper des Lackes) ist mit einem Barriereverlust und höherer Wasserempfindlichkeit zu rechnen. In solchen Fällen kommt eine besonders große Bedeutung den Barriereigenschaften des Decklackes zu, um diesen Mangel zu kompensieren.
3. Es konnten keine großen Unterschiede in der Korrosionsschutzwirkung zwischen polyanilinhaltigen und konventionellen Grundierungen festgestellt werden; die Schutzwirkung der polyanilinhaltigen Grundierungen gegenüber Al- und Zn-Oberflächen lässt sich mit der passivierenden Eigenschaften von PANi erklären.
4. Für die polyanilinhaltigen Grundierungen wurde eine Tendenz zum besseren Schutz an Verletzungsstellen in der Beschichtung festgestellt; dies weist auf gewisse Fernschutzwirkung dieses Polymeren hin
5. Temperaturwechsellast + EIS, LEIS und Kelvin Sonde haben sich als wirksame Kurzzeittests bzw. Detektiosstechniken erwiesen, die eine effiziente Zeitraffung und quantifizierende Einblicke in die Wirkung von Korrosionsschutzgrundierungen gewährleisten.
6. Es konnten keine großen Unterschiede in der Wirkung unterschiedlich dotierten PANi-Varianten festgestellt werden.
7. PANi schneidet besser als Schutzadditiv im Vergleich mit Polypyrrol und Polythiophen ab.

Danksagung

Wir danken für die finanzielle Förderung dieses Forschungsvorhabens (AiF-Nr. 13 710 N) dem Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, das die Mittel über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) zur Verfügung stellte.

6. Literatur

- [1] S. Sitaram, J. O. Stoffer, T. J. O'Keefe, J. Coatings Technol. 69 (1997) No. 866, 65
- [2] T. P. McAndrew, TRIP 5 (1997) 7
- [3] A. Nazarov, D. Thierry, T. Schauer, H. Greisiger, R. Kleinegesse, Eurocorr 2000, London 10 - 14.09.2000, 238
- [4] D. W. DeBerry, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1022
- [5] Patent DE 4317010 A1, 1994
- [6] A. P. Monkman, E. Rebourt, A. Petr, Synthetic Metals 84 (1997) 761
- [7] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Synthetic Metals 69 (1995) 85
- [8] N. Ahmad, A. G. MacDiarmid, Synthetic Metals 78 (1996) 103
- [9] M. Fahlman, S. Jasty, A. J. Epstein, Synthetic Metals 85 (1997) 1323
- [10] T. P. McAndrew, S. A. Miller, A. G. Gilicinski, L. M. Robeson, PMSE 74 (1996) 204
- [11] T. Schauer, A. Joos, L. Dulog, C. D. Eisenbach, Progress Org. Coatings 33 (1998) 20
- [12] T. Schauer, H. Greisiger, C. D. Eisenbach, 220th ACS National Meeting, Div. Polym. Chem., Abstr. 206, Washington, DC, August 20-24, 2000
- [13] J. He, V. J. Gelling, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, G. G. Wallace, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3667
- [14] U. Rammelt, P. T. Nguyen, W. Plieth, Electrochimica Acta 46 (2001) 4251