



Intelligente Schutzlacke zur Realisierung von kathodischem Korrosionsschutz und Fehlstellendetektion in Beschichtungen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt
gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
AZ 34134/01

Dr. Peter Körner – Laborleiter
Warnecke & Böhm GmbH
Westerbergstr. 12, 83727 Schliersee
www.wb-coatings.de

Prof. Dr.-Ing. Ralf Feser - Fachhochschule Südwestfalen
Prof. Dr. Ulrich Kuipers - Fachhochschule Südwestfalen

31.01.2020



Az	34134/01	Referat	Fördersumme	448.835 €
Antragstitel	Intelligente Schutzlacke zur Realisierung von kathodischem Korrosionsschutz und Fehlstellendetektion in Beschichtungen			
Stichworte				
Laufzeit	Projektbeginn		Projektende	
18 Monate	01.01.2018		15.09.2019	
Zwischenberichte				
Bewilligungsempfänger	Warnecke & Böhm GmbH Westerbergstr. 12 83727 Schliersee			
Kooperationspartner	- Fachhochschule Südwestfalen, Labor für Korrosionsschutztechnik - Fachhochschule Südwestfalen, Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik			

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Projekt „Intelligente Schutzlacke zur Realisierung von kathodischem Korrosionsschutz und Fehlstellendetektion in Beschichtungen (CoatSens)“ sollte ein innovatives Korrosionsschutzsystemkonzept untersucht und entwickelt werden, das in Funktionalität über übliche Korrosionsschutzbeschichtungen insofern weit hinausgeht, als dass es passiven Korrosionsschutz, mit kathodischem Korrosionsschutz (KKS) und Fehlstellendetektion kombiniert.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das Projekt gliedert sich in vier Teileprojekte: die Konzeptionierung dualen Korrosionsschutz- und Sensorsystem 4.0, die Entwicklung des dualen Korrosionsschutzlacksystems, die Verifikation und Optimierung des passiven und kathodischen Korrosionsschutzsystems und die Entwicklung der Elektronik und des Sensorsystems.

- I. Konzeptionierung dualen Korrosionsschutz- und Sensorsystem 4.0
 1. Messaufbau zur Messung der Oberflächenleitfähigkeit
 2. Sensorelektronikkonzept
- II. Entwicklung des dualen Korrosionsschutzlacksystems
- III. Verifikation und Optimierung des passiven und kathodischen Korrosionsschutzsystems
 1. Applikation der Lacke
 2. Versuche
 - a) Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Cu-Flakes basiertem Leitlack
 - b) Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Al-Granulat basiertem Leitlack
 - c) Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Ag/Glas basiertem Leitlack
 - d) Auslagerung Nebelkammer, Proben mit LS1-Rußleitlack
 - e) Auslagerung Nebelkammer, Proben mit LS2-Rußleitlack
 - f) Auslagerung Salzsprühnebelkammer, LS1-Rußleitlack
 - g) Freibewitterung, LS2-Rußleitlack
 3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Zwischenfazit
- IV. Entwicklung der Elektronik und des Sensorsystems
 1. Messung mittels ADC
 2. Der ESP32-WROOM
 3. Messprinzip
 4. Layout Entwicklung
 5. Webserver und Firmware
 6. Messelektronik

7. Demonstrator des Gesamtsystems
 - a) Messungen Defektstelle
 - b) Messungen Korrosionsspannung

Öffentlichkeitsarbeit

Die Projektergebnisse sind noch nicht veröffentlicht.

Ergebnisse und Diskussion

Das im Labormaßstab als Demonstrator realisierte, intelligente Beschichtungssystem kombiniert den Primärschutz über konventionelle Beschichtung, mit einem Sekundärschutz über einen kathodischen Korrosionsschutz, eine Detektion und Quantifizierung der Defekte, und eine Lokalisierung der Defekte des Sekundär- und/oder Primärschutzsystems. Damit konnten die Projektziele erreicht werden.

Die Abtragungsraten unter Korrosionsangriff an Defekten der Beschichtung konnten, abhängig von den aufgetragenen Schutzstromstärken, deutlich reduziert werden. Am Demonstratoraufbau mit dem entwickelten Sensorsystem konnte die Defektdetektion, die Defektquantisierung, sowie die mögliche Defektlokalisierung, mit dem für den Einsatz unter realen Bedingungen notwendigen Online-Monitoring gezeigt werden.

Fazit

Die sehr vielversprechenden Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, dass das Konzept grundsätzlich funktioniert. Die Projektpartner beabsichtigen daher die Entwicklung konsequent weiterzuentwickeln, und unter Einbeziehung weiterer Partner den Einsatz des Systems auf reale Objekte zu übertragen, die hierfür erforderlichen Weiterentwicklungen und Optimierungen zu identifizieren und umzusetzen und letztendlich zur Markteinführung zu gelangen.

Inhaltverzeichnis	
Projektkennblatt	2
1. Zusammenfassung	7
2. Einleitung	7
3. Hauptteil	10
3.1. Konzeptionierung duales Korrosionsschutz- und Sensorsystem 4.0	10
3.1.1. Messaufbau zur Messung der Oberflächenleitfähigkeit	11
3.1.2. Sensorelektronikkonzept	12
3.2. Entwicklung des dualen Korrosionsschutzlacksystems	13
3.3. Verifikation und Optimierung des passiven und kathodischen Korrosionsschutzsystems	18
3.3.1. Applikation der Lacke	18
3.3.2. Versuche	19
3.3.2.1. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Cu-Flakes basiertem Leitlack	19
3.3.2.2. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Al-Granulat basiertem Leitlack	20
3.3.2.3. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Ag/Glas basiertem Leitlack	21
3.3.2.4. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit LS1-Rußleitlack	23
3.3.2.5. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit LS2-Rußleitlack	28
3.3.2.6. Auslagerung Salzsprühnebelkammer, LS1-Rußleitlack	33
3.3.2.7. Freibewitterung, LS2-Rußleitlack.....	36
3.3.3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Zwischenfazit	38
3.4. Entwicklung der Elektronik und des Sensorsystems	40
3.4.1. Messung mittels ADC	40
3.4.2. Der ESP32-WROOM	40
3.4.3. Messprinzip.....	41
3.4.4. Layout Entwicklung	42
3.4.5. Webserver und Firmware	48
3.4.6. Messelektronik	51
3.4.7. Demonstrator des Gesamtsystems	51
3.4.7.1. Messungen Defektstelle	52
3.4.7.2. Messungen Korrosionsspannung	53
4. Fazit	55

Abbildung 1 Grundkonzept	10
Abbildung 2 Mäanderförmige Basissensorstruktur hier eines rußbasierten Leitlackes	11
Abbildung 3 Links: Prinzipieller elektrischer Aufbau, Rechts: Eindimensionale Basisanordnung	11
Abbildung 4: Messaufbau mit Federkontakten	11
Abbildung 5: Sensorelektronikkonzept	12
Abbildung 6: Elektronikkonzept	12
Abbildung 7 Perkolationskurve des Vulcan XC72R im PUR-System	15
Abbildung 8 Schichtaufbau, elektrische Beschaltung der Proben und eingebrachter Ritz	18
Abbildung 9 Übersicht der gefertigten Proben, 1. Rußleitlack, 2. Ag/Glas, 3. Cu-Flakes, 4. Al-Granulat	19
Abbildung 10 Proben mit Cu-Flakes nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenz	20
Abbildung 11 Proben mit Al-Granulat nach 24 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenz	21
Abbildung 12 Proben mit Ag/Glas nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT, 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenzprobe	22
Abbildung 13 Abtragsraten der Ag/Glas-Proben nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	22
Abbildung 14 LSM-Abbildung von Ag/Glas-Leitlackproben nach 168 h Auslagerung in 3,5 %igem NaCl-Nebel, T = RT Vergleich der Probe mit 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufgebrachtem kathodische Schutzstrom (links) gegen Referenzmessung (zweite von links), sowie der Probe mit 32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufgebrachtem kathodische Schutzstrom (zweite von rechts) gegen Referenzmessung (rechts)	23
Abbildung 15 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von Rußleitlack-Proben, Nebelkammer, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt	23
Abbildung 16 Proben mit LS1-Rußleitlack nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenzprobe	24
Abbildung 17 LSM-Darstellung der Probe mit LS1-Rußleitlack, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	25
Abbildung 18 LSM-Darstellung der Probe mit LS1-Rußleitlack, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	25
Abbildung 19 LSM-Darstellung der Probe mit LS1-Rußleitlack, Referenzprobe nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	25
Abbildung 20 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 168 h (einer Woche) Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	26
Abbildung 21 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 2 Wochen Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	26
Abbildung 22 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 6 Wochen Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	26
Abbildung 23 Abtragsrate der polarisierten/geschützten LS1-Rußlack-Proben aufgetragen gegen Zeit, ausgelagert in 3,5 %-igem NaCl-Nebel bei T = RT, Medianwerte	27
Abbildung 24 Abtragsrate der LS1-Referenzproben aufgetragen gegen Zeit, ausgelagert in 3,5 %-igem NaCl-Nebel bei T = RT	27
Abbildung 25 Proben mit LS2-Rußleitlack nach 2W Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenzprobe	29
Abbildung 26 LSM-Darstellung der Probe mit LS2-Rußleitlack, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom nach 2W Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	29
Abbildung 27 LSM-Darstellung der Probe mit LS2-Rußleitlack, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom nach 2W Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	30
Abbildung 28 LSM-Darstellung der Probe mit LS2-Rußleitlack, Referenzprobe nach 2W Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	30
Abbildung 29 Abtragsraten der LS2-Rußlack-Proben nach 168 h (einer Woche) Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	30
Abbildung 30 Abtragsraten der LS2-Rußlack-Proben nach 2 Wochen Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT	31
Abbildung 31 Abtragsraten der LS2-Rußlack-Proben nach 6 Wochen Auslagerung in	31
Abbildung 32 Abtragsrate der polarisierten/geschützten LS2-Rußlack-Proben aufgetragen gegen Zeit, ausgelagert in 3,5 %-igem NaCl-Nebel bei T = RT, Medianwerte	31
Abbildung 33 Abtragsrate der LS2-Referenzproben aufgetragen gegen Zeit, ausgelagert in 3,5 %-igem NaCl-Nebel bei T = RT	32
Abbildung 34 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach einer Woche Auslagerung in 5 %-igem NaCl-Nebel, T = 35°C	33
Abbildung 35 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 2 Wochen Auslagerung in 5 %-igem NaCl-Nebel, T = 35°C	34

Abbildung 36 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 6 Wochen Auslagerung in 5 %-igem NaCl-Nebel, T = 35°C	34
Abbildung 37 Abtragsrate der polarisierten/geschützten LS1-Rußlack-Proben gegen Zeit aufgetragen, ausgelagert in 5 %-igem NaCl-Nebel bei T = 35°C, Medianwerte	34
Abbildung 38 Abtragsrate der Referenzproben gegen Zeit aufgetragen, ausgelagert in 5 %-igem NaCl-Nebel bei T = 35°C	35
Abbildung 39 Kathodische Delamination der LS1-Rußleitlackproben, links: direkt nach Entnahme, rechts: nach Abblasen mit Druckluft (Auslagerungsparameter: Nebelkammer, 3,5 %-iger NaCl-Nebel, R = RT, 32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 6W Dauer	35
Abbildung 40 Proben mit LS2-Rußleitlack nach 6W Freibewitterung, gut zu erkennen ist die Korrelation von Korrosionsangriff und Schutzstromdichte	37
Abbildung 41 LSM-Darstellung der Probe mit LS2-Rußleitlack, Links: 32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom, Mitte: 64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom, Rechts: 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom, jeweils nach 6W Freibewitterung	37
Abbildung 42 Abtragsraten der LS2-Rußlack-Proben nach 6 Wochen Freibewitterung	37
Abbildung 43 Blockdiagramm ESP32	40
Abbildung 44 Schematischer Aufbau Messprinzip mit diskretem Instrumentierungsverstärker und diskretem Inverter, sowie negativer Stellgröße nach DAC-OUT	41
Abbildung 45 Top Sheet Messelektronik mit ESP32	42
Abbildung 46 Übersicht Spannungsversorgung	43
Abbildung 47 Digitale Spannungsversorgung LDO AMS1117	43
Abbildung 48: Analoge Spannungsversorgung	44
Abbildung 49: Instrumentierungsverstärker Sens1	44
Abbildung 50: Instrumentierungsverstärker Sens2	45
Abbildung 51: Invertierender Operationsverstärker DAC-OUT	45
Abbildung 52: Operationsverstärkernetzwerk zur Bestimmung der positiven und negativen Korrosionsspannung	46
Abbildung 53: ESP-32 mit seiner Beschaltung	46
Abbildung 54: PCB-Layout der Messelektronik mit ESP-32 und Anschlussklemmen (grün)	47
Abbildung 55: 3D Modell PCB-Layout der Messelektronik mit ESP-32	48
Abbildung 56 PAP-ESP32 Hauptprogramm	49
Abbildung 57: Webseite ohne Fehlstelle in Probe	50
Abbildung 58: Webseite mit Fehlstelle in Probe	50
Abbildung 59: Webseite mit Fehlstelle und Messung Korrosionsspannung	50
Abbildung 60: Messelektronik mit ESP32	51
Abbildung 61: Messelektronik mit ESP32 und Probe	51
Abbildung 62: Messung Defektstellen der Probe1	52
Abbildung 63: Messung Defektstellen der Probe2	53
Abbildung 64 Positiver Korrosionsspannungsverlauf	53
Abbildung 65 Negative Korrosionsspannungsverlauf	54
Tabelle 1. Recherchierte leitfähige Pigmente.	13
Tabelle 2. Ermittelte PVK für den Leitlack.	15
Tabelle 3 Verschlüsselte Rezeptierung der UHS EP Grundierung AK	16
Tabelle 4. Verschlüsselte Rezeptierung des EP-Leitlacks.	17
Tabelle 5. Verschlüsselte Rezeptierung des Decklacks.	18
Tabelle 6 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von Cu-Flakes-Proben, Nebelkammer, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt	20
Tabelle 7 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von Al-Granulat-Proben, Nebelkammer, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt	21
Tabelle 8 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von AG/Glas-Lack-Proben, Nebelkammer, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt	21
Tabelle 9 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von LS1-Rußleitlack-Proben, in der Salzsprühnebelkammer nach DIN EN ISO 9227, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt	33
Tabelle 10 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von LS2-Rußleitlack-Proben, Freibewitterung, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt	36
Tabelle 11 Qualitative Beurteilung der Ergebnisse der einzelnen Messungen, * = Kein durchgängiges Aufprägen des Schutzstroms möglich	39

1. Zusammenfassung

Im Projekt „Intelligente Schutzlacke zur Realisierung von kathodischem Korrosionsschutz und Fehlstellendetektion in Beschichtungen (CoatSens)“ wurde ein innovatives Korrosionsschutzsystemkonzept untersucht und entwickelt, das in Funktionalität über übliche Korrosionsschutzbeschichtungen insofern weit hinausgeht, als dass es passiven Korrosionsschutz, mit kathodischem Korrosionsschutz (KKS) und Fehlstellendetektion kombiniert. Die Grundidee ist es im Beschichtungssystem eine elektrisch leitfähige Schicht zu integrieren, welche die Funktion der beim klassischen KKS verwendeten Elektroden übernimmt. Auf diese Weise kann dann das Prinzip des KKS auch dort angewandt werden, wo der Einsatz externer Elektroden nicht möglich ist. Darüber hinaus ermöglicht es diese Schicht, mit einer im Projekt speziell entwickelten Sensorelektronik, Defekte in der Beschichtung zu detektieren und zu lokalisieren. Diese Funktionalitäten ermöglichen eine zustandsabhängige und bedarfsgerechte Instandsetzung von Korrosionsbeschichtungen anstelle frühzeitiger, ganzflächiger Neubeschichtungen. In Kombination mit dem KKS wird so die Nutzungsdauer der Beschichtungen wesentlich erhöht, was zu erheblichen Einsparungen an Rohstoffen, Energie und Kosten führt.

Die Wirksamkeit des KKS im entwickelten Beschichtungssystem konnte im Labormaßstab erfolgreich demonstriert werden, ebenso wie die Defektdetektion und -lokalisierung mittels Elektronik. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, Lesbarkeit und der Kompaktheit des Berichts erfolgt die Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse weder stringent entlang der Arbeitspakete noch in chronologischer Reihenfolge. So wird zunächst die grundsätzliche Konzeptionierung des Gesamtsystems beschrieben. Danach werden die Arbeiten und Ergebnisse sämtlicher Lackentwicklungen vorgestellt. Es folgt die Beschreibung aller Untersuchungen an den Lacksystemen und ihre Ergebnisse in Bezug auf den passiven und kathodischen Korrosionsschutz der Lacksysteme, inkl. Bewitterungsversuche. Im letzten Abschnitt wird die Entwicklung der Sensorelektronik, die damit erhaltenen Messergebnisse und die erfolgreiche Demonstration des Gesamtsystems dargestellt.

2. Einleitung

Infrastrukturbauwerke müssen gegen Korrosion geschützt werden. Eine übliche Methode ist die Applikation von Beschichtungen. Diese Beschichtungen sind in aller Regel passive Korrosionsschutzsysteme, die sich dadurch auszeichnen, dass das angreifende Medium von der Werkstoffoberfläche, häufig handelt es sich dabei um Stähle, getrennt wird. Die Mehrzahl der Infrastrukturbauwerke werden einem gemäßigten Klima ausgesetzt, welches der Korrosivitätskategorie C3 zuzuordnen ist. In Küstennähe oder im Bereich von Autobahnen, die gegebenenfalls im Winter sehr stark mit Streusalz belastet werden, kann die Korrosivitätskategorie auch größer als C3 sein. Diese Fälle sollen aber zunächst nicht betrachtet werden, da hier ein aufwändiges Korrosionsschutzsystem appliziert werden müsste. Die einsetzbaren Korrosionsschutzsysteme für die unterschiedlichen Korrosivitätskategorien sind in der DIN EN ISO 12944 beschrieben.

Als Beispiel für Infrastrukturbauwerke können Stahlbrücken herangezogen werden. Stahlbrücken haben in der Regel eine erwartete Lebensdauer von > 100 Jahren. In der DIN EN ISO 12944 wird die Lebensdauer für ein Korrosionssystem mit einer langen Korrosionsschutzdauer mit > 15 Jahren beschrieben. Sehr gute Korrosionsschutzsysteme besitzen in der Regel in der Praxis eine Lebensdauer von 20-30 Jahren. Die Instandsetzung des Beschichtungssystems nach Ablauf der Lebensdauer erfordert eine komplette Entfernung der Beschichtung vom Stahluntergrund. In der Regel wird ein Reinheitsgrad SA 2,5 gefordert. Dies bedeutet ein Einhausen der Brücke und ein Strahlen der Oberfläche. Daran anschließend erfolgt eine komplette Neulackierung. Durch das neu zu entwickelnde Korrosionsschutzsystem soll die Lebensdauer einer Beschichtung deutlich verlängert werden, da Schäden in aller Regel nicht flächig auftreten, sondern ausgehend von lokalen Beschädigungen, deren Ausbreitung durch den aktiven Korrosionsschutz des Beschichtungssystems verhindert wird.

Abschätzungen des deutschen Lackinstitutes [Quelle: www.lacke-und-farben.de] besagen, dass allein die Deutsche Bahn zwischen 2006 und 2016 bis zu 5,5Mrd. € (ca. 550 Mio. € jährlich) investiert, um den Korrosionsschutz an den Eisenbahnbrücken wiederherzustellen.

Schätzungsweise 16 t Stahl werden täglich durch Korrosion vernichtet und müssen mit hohem Energieaufwand neu produziert werden.

Eine Studie der NACE aus dem Jahre 2002 [Quelle: Cost of Corrosion study] hat ergeben, dass in den USA im Bereich der Infrastruktur jährlich 22,6 Mrd. \$ durch Korrosion vernichtet werden. Für die Sanierung der Beschichtungen von Stahlbrücken von Autobahnen werden jährlich ca. 500 Mio. \$ aufgewendet. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Bruttoinlandsprodukte der beiden Volkswirtschaften Deutschland und USA (BIP 2016 Deutschland: ca. 3,5 Bio. €, BIP 2016 USA: ca. 18,5 Bio. \$) so erkennt man, dass die jährlichen Kosten, die durch Korrosion der Infrastruktur in Deutschland verursacht werden, ca. 5 Milliarden € entsprechen. Die Schätzungen für die Sanierung von Eisenbahnbrücken in Deutschland und der Stahlbrücken USA mit jährlich ca. 500 Mio. € stimmen dabei recht gut überein. Könnte man die Lebensdauer eines Beschichtungssystems um 30-50 % verlängern, so ergibt sich ein Einsparpotenzial von 150-250 Mio. € jährlich.

Die NACE Studie ergab auch, dass jährlich in den USA Korrosionsschutzbeschichtungen im Wert von 108,6 Mrd. \$ aufgebracht werden. Eine Verlängerung der Lebensdauer von 30-50% durch das neue Korrosionsschutzsystem würden hier ein Einsparpotenzial von 33-54 Mrd. \$ bieten. Bezogen auf die kleinere Volkswirtschaft von Deutschland ergeben sich hier aber immer noch erhebliche Einsparpotenziale, die in der Größenordnung von 6 -10 Mrd. € liegen würden.

Beispielhaft sollen die Kosten und die Einsparpotenziale für die Sanierung der Müngstener Brücke aufgezeigt werden. Für die Vorbereitung der Oberfläche werden 4.000 t Strahlmittel eingesetzt und ca. 50.000 m² Oberfläche entrostet und frisch beschichtet. Insgesamt werden 100 t Beschichtungsmaterial erneut auf die Oberfläche aufgetragen. Die Sanierungsarbeiten begannen im Jahre 2011 sollen in 2018 abgeschlossen sein. Die geplante Lebensdauer der Beschichtung liegt bei 30 Jahren. Die kalkulierten Kosten der Sanierung belaufen sich auf 30 Mio. €. Eine Verlängerung der Lebensdauer um 30-50 % bedeutet hier ein erhebliches Einsparpotenzial von ca. 10 –15 Mio.€ alleine an einer Brücke [Quelle: www.rga.de].

Ein neues effizientes und Lebensdauer verlängerndes Korrosionsschutzsystem bietet also ein erhebliches Einsparpotenzial. Die Reduktion des Lackverbrauchs, der verringerte Anfall an Strahlmittel, die verlängerte Lebensdauer des gesamten, dann korrosionsfreien, Infrastrukturbauwerks beinhaltet ein schwer zu quantifizieren, aber erhebliches Einsparpotenzial. Der Rohstoffverbrauch würde im gleichen Maße reduziert, wie die Lebensdauer verlängert wird.

Basierend auf Zahlen aus 2012 kann man feststellen, dass 42,7 Mt Stahl erzeugt wurden und hierfür 57,8 Mio.tCO₂ entstanden sind. D.h. pro Tonne Stahl entstehen 1,35 t CO₂. (<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/239490/umfrage/entwicklung-der-co-emissionen-in-der-stahlindustrie/>, http://bdsv.org/downloads/stat_11_12.pdf). Unter der Annahme, dass im Durchschnitt ca. 20 –25 m² pro t Stahl beschichtet werden, dann ergeben sich nur für die bspw. Müngstener Brücke ca. 2.222 t Stahl beschichtet werden. Bei einem Neubau wären dann ca. 3.000 tCO₂ entstanden.

Hinzu kommt noch das CO₂, das bei der Verarbeitung, Transport etc. des Stahls entsteht.

Ziele dieses Projektes sind die Realisierungen intelligenter, selbstheilender Korrosionsschutzbeschichtungen, wobei diese zusätzlich als Basissensoren zur Detektion und Lokalisation von Beschichtungsdefekten als Sensorsystemen im Internet der Dinge dienen.

Neben dem primären, konventionellen Korrosionsschutz über Beschichtungen wird, bei dessen Beeinträchtigung, über einen elektrischen Schutzstrom ein sekundärer, kathodischer, zusätzlicher Korrosionsschutz realisiert. Durch diesen wird die Schutzwirkung auch bei Beschädigung des primären Korrosionsschutzes aufrechterhalten. Über das Messen von Schutzströmen wird eine Defektdetektion und eine Defektlokalisierung ermöglicht und so eine bedarfsgerechte Instandhaltung des Korrosionsschutzsystems ermöglicht.

In den letzten Jahren konnten zwei Entwicklungsrichtungen im Bereich Korrosion und Korrosionsschutz bzw. Instandhaltung beobachtet werden. Diese sind zum einen die sogenannten selbstheilenden Beschichtungen und zum anderen, vorzugsweise in der Flugzeugindustrie angewendete, das Instandhaltungsprinzip "Maintenance on Demand". Selbstheilende Beschichtungen zeichnen sich dadurch aus, dass nur dann Korrosionsschutzstoffe freigesetzt werden, wenn eine Beschädigung in der Beschichtung vorliegt. In der Flugzeugindustrie werden Instandhaltungsprozesse erst dann eingeleitet, wenn ein Bedarf dafür besteht, d.h. wenn ein Bauteil oder eine Beschichtung Schaden erlitten hat, ein Sensor dies anzeigt, und dann Ausbesserungsmaßnahmen eingeleitet werden. Diese beiden Ansätze sollen in dem geplanten Projekt mit dem intelligenten kathodischen Korrosionsschutz in Beschichtungen vereint werden. Es

geht allerdings nicht darum, dass Substanzen freigesetzt werden, die die Korrosion verhindern, sondern um eine Kombination von aktivem und passivem Korrosionsschutz. Durch eine kathodische Polarisation (aktiver Korrosionsschutz) des Untergrunds wird die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls auf ein unkritisches Maß reduziert. Die grundsätzliche Idee ist es, dass bei einer mehrlagigen Beschichtung eine Beschichtungslage, welche aus einer Lackschicht bestehen kann, elektrisch leitfähig ist. Diese leitfähige Beschichtung wird über eine intelligente Spannungsversorgung mit dem metallischen Untergrund verbunden. Im Falle einer Beschädigung der Beschichtung, welche bis auf den Untergrund des Metalls reicht, wird dann automatisch ein kathodischer Schutzstrom angelegt, welcher genau an der Stelle, an der die Beschädigung aufgetreten ist, eine Auflösung des Metalluntergrunds verhindert. Die Beschichtung heilt sich also selbst, der Korrosionsschutz wird aufrechterhalten, da der Verlust der intakten Beschichtung durch den aktiven Korrosionsschutz kompensiert wird. Die notwendigen Ströme sind sehr gering, da in der Regel die Beschädigung einer Beschichtung nur lokal erfolgt. Aus der Höhe des Stroms und den elektrischen Eigenschaften der Beschichtungen (Kapazität, Widerstand) kann über das Ausmaß und den Ort der Beschädigung Rückschluss gezogen werden, so dass geeignete Instandhaltungsmaßnahmen eingeleitet werden können. Die Instandhaltung findet also nur statt, wenn ein Bedarf dafür besteht. Durch dieses Verfahren besteht daher die Möglichkeit Oberflächenschutzsysteme zu funktionalisieren und damit die Kosten für Korrosionsschäden zu reduzieren. In der nachfolgenden Abbildung 1 und 2 ist die Grundidee für eine unbeschädigte und eine beschädigte leitfähige Beschichtung schematisch dargestellt.

Die grundsätzliche Möglichkeit, leitfähige Beschichtungen als Lacke einzusetzen, hat sich in den letzten Jahren deutlich verbessert. Durch das Zumischen von leitfähigen Pigmenten oder Carbon Nanotubes zu einem Bindemittel, wird eine hohe Leitfähigkeit in der organischen Schicht erzeugt. Der kathodische Korrosionsschutz wirkt immer dann, wenn die Schutzschicht beschädigt ist und ein Elektrolyt die Schadstelle befeuchtet. Ist das System trocken, z. B. durch Austrocknen der Schadstelle in den warmen Sommermonaten, dann fließt auch kein Strom. Dies ist auch nicht erforderlich, da dann keine Korrosionsprozesse ablaufen können.

Beispiele möglicher Einsatzgebiete für derartige Schichtsysteme befinden sich im Automobilbau oder in Stahlkonstruktionen von Brücken. Die lokale Zerstörung von Schutzschichten zum Beispiel durch Steinschläge stellt ein potenziell vielversprechendes Einsatzgebiet dar. Automobile und Brücken unterliegen einer ständigen Nutzung aber auch regelmäßigen Inspektionen. Unkritische Schadstellen brauchen nicht ausgebessert zu werden, kritische Schadstellen wie sie anhand der eingebauten Sensorik leicht identifiziert werden können, können einfach ausgebessert werden. Darüber hinaus können solche Systeme immer dann angewendet werden, wenn z. B. im Bereich von Wasserwechselzonen Beschädigungen nicht vermieden werden können, wie z. B. im Bereich von Spundwänden oder Landungsplattformen von Windenergieanlagen. Als vielversprechendes Anwendungsgebiet dieses Schutzsystems sollen zunächst Infrastruktursysteme bei üblicher Korrosionsbelastung (typischerweise Korrosivitätskategorie C3) betrachtet werden. Übliche passive Beschichtungssysteme besitzen keine Schutzmöglichkeit der Stahloberfläche, das aktive hier vorgestellte Schutzsystem würde einen Korrosionsangriff verhindern.

3. Hauptteil

3.1. Konzeptionierung duales Korrosionsschutz- und Sensorsystem 4.0

Es wird ein funktionalisiertes Oberflächenschutzsystem erforscht und entwickelt mit den Funktionen: Korrosionsschutzbeschichtung, elektrisch leitende Zwischenschicht für einen aktiven kathodischen Korrosionsschutz, einer Defektdetektion und einer Defektlokalisierung. Im Falle einer Beschädigung der Korrosionsschutzbeschichtung wird die Korrosion über einen aktiven intelligenten kathodischen Korrosionsschutz weitgehend verhindert. Über die elektrisch leitende Zwischenschicht fließt an Beschädigungsstelle ein Schutzstrom

Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau.

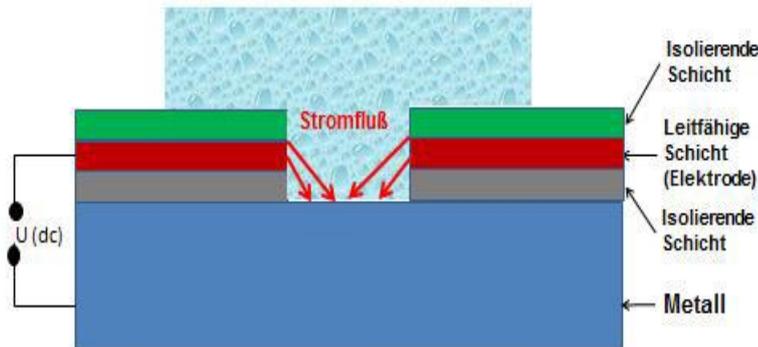


Abbildung 1 Grundkonzept

Das angewandte, industrielle Forschungsprojekt beinhaltet die Realisierung eines funktionalisierten Beschichtungssystems mit einer als Basissensor arbeitenden elektrisch leitenden Zwischenschicht, diese wird gleichzeitig als lokale Stromzuführung für den aktiven Korrosionsschutz und als Basissensor eingesetzt, und der dazugehörigen Sensorelektronik und der Regelelektronik für den aktiven kathodischen Korrosionsschutz.

Auf der zu schützenden Objektoberfläche ist eine Schichtanordnung aufgebracht. Diese besteht aus einer als Basisschutz dienenden, isolierenden Lackschicht, darauf einer Leitschicht, die wiederum von einer aus isolierendem Material bestehenden Lackschicht als Oberflächenschutz dient. Zwischen der Objektoberfläche und der Leitschicht wird eine Spannung angelegt, wobei der negative Pol (Kathode) am Objekt und der positive Pol (Anode) an der Leitschicht anliegt. Diese Leitschicht ist also durch die erste Isolierschicht von der Objektoberfläche galvanisch getrennt. Erst im Falle eines Defekts der Korrosionsschutzbeschichtung fließt ein kathodischer Korrosionsschutzstrom. Dieser wirkt dem Abwandern positiver Metallionen von der Metalloberfläche entgegen und verhindert oder reduziert damit zumindest stark die Korrosion, d. h. die Auflösung des Metalluntergrunds. Zudem dient der Strom zur Defektdetektion. Die Größe des Schutzstromes ist ein Maß für das Ausmaß des Beschichtungsdefekts. Die Beschädigung der Schutzschicht und des Ausmaßes wird vorzugsweise über das Internet der Dinge / Industrie4.0 weitergemeldet. Die notwendigen Ströme sind relativ gering, da in der Regel die Beschädigung der Beschichtung nur lokal erfolgt. Der kathodische Korrosionsschutz wirkt dabei immer dann, wenn die Schutzschicht beschädigt ist und ein Elektrolyt die Schadstelle befeuchtet. Ist das Objekt bzw. die beschichtete Oberfläche trocken, z. B. durch ein Austrocknen der Schadstelle in warmen Sommermonaten, fließt auch kein Strom. Dies ist auch nicht erforderlich, da dann keine Korrosionsprozesse ablaufen können.

Zur vorbeugenden Reparatur ist eine Information zum Schadensort erforderlich. Bei konventionellen Objekten wird zumeist so lange gewartet bis dann die Beschichtung des gesamten Objekts komplett erneuert werden muss. Über die Defektlokalisierung kann eine lokale, sehr viel günstigere Reparatur erfolgen. Bis zur Reparatur erfolgt ein Schutz über den aktiven kathodischen Korrosionsschutz. Während die Basisschutzschicht und die Oberflächenschutzschicht vollflächig deckend sind, kann die Leitschicht auch strukturiert sein. Eine vorteilhafte Möglichkeit ist eine mäanderförmige

Strukturierung. Sie ermöglicht eine eindimensionale Basissensoranordnung, die wiederum eine einfache Signalauswertung zur Defektpositionsbestimmung ermöglicht.

Abbildung 2 zeigt die mäanderförmige Struktur auf einem Testblech,

Abbildung 3 den prinzipiellen elektrischen Aufbau.

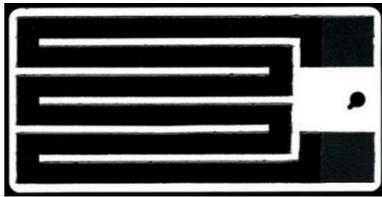


Abbildung 2 Mäanderförmige Basissensorstruktur hier eines rußbasierten Leitlackes

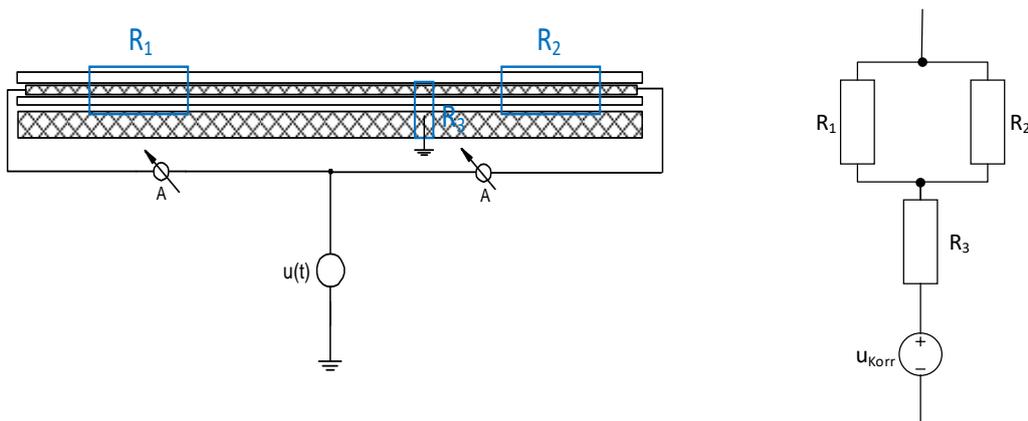


Abbildung 3 Links: Prinzipieller elektrischer Aufbau, Rechts: Eindimensionale Basisanordnung

Vorzugsweise ist die Leitfläche so ausgebildet, dass der Flächenwiderstand weitgehend räumlich konstant ist. Damit sind gemäß der Stromteilerregel die Ströme in den beiden Anschlüssen der Basissensoranordnung umgekehrt proportional zu den beiden Längen von den Anschlüssen bis zur Defektstelle und unabhängig von den absoluten Widerständen der Defektstelle und der Leitschicht.

3.1.1. Messaufbau zur Messung der Oberflächenleitfähigkeit

Zur Qualifizierung der Leitschicht und des Lacksystems wird ein Messsystem zur Messung der Flächenleitfähigkeit benötigt. Hierzu wurde ein Messsystem mit Federkontakten und Vierleitermesstechnik entwickelt. Eine Optimierung der umfangreichen Messungen wurde durch die Realisierung eines Aufbaus für Mehrfachmessung erreicht (siehe Abbildung 4). Die einzelnen Spalten werden durch Setzen der DIP-Schalter ausgewählt und auf ein externes Messgerät (Keysight 34460A) geschaltet. Durch das Setzen der unterschiedlichen Kanäle kann an flächig verteilten Stellen einer Probe sequenziell gemessen werden.

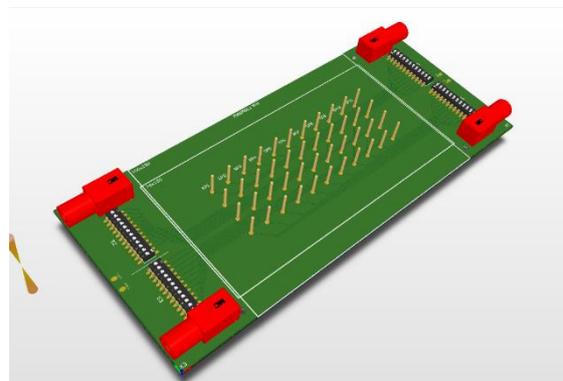


Abbildung 4 Messaufbau mit Federkontakten

Bei der Entwicklung des Leitlackes werden unterschiedliche Konzepte zur Erzeugung der elektrischen Leitfähigkeit erprobt. Bei einigen Proben zeigten sich inhomogene Verteilungen der leitfähigen Partikel im Lack. Einige setzen sich ab und ließen sich dann nicht an der Oberfläche kontaktieren. Durch die Verwendung unterschiedlicher Federkontakte wurde die Kontaktierung des Leitlackes verbessert. Bei Messungen

mit Proben deren Partikel sich homogen im Lack verteilen und an der Oberfläche zu kontaktieren sind, können Federkontakte mit zerstörungsfreien Eigenschaften zum Einsatz kommen. Ansonsten haben sich die gezahnten Kontakte bewährt.

3.1.2. Sensorelektronikkonzept

Abbildung 5 zeigt das grundlegende Sensorelektronikkonzept. An ein linear strukturiertes Basissensorsegment wird über eine Regelung des Schutzpotentials ermittelte Gleichspannung angelegt.

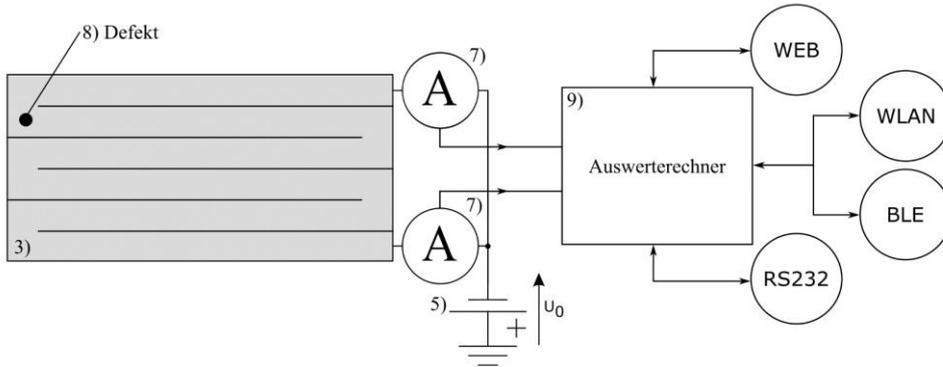


Abbildung 5 Sensorelektronikkonzept

Zur Festlegung der an die Leitschicht anzulegenden Gleichspannung soll das Korrosionspotential bzw. die Korrosionsspannung an der Defektstelle gemessen werden. Dieses soll ohne Fehler durch die Strombeaufschlagung, Spannungsabfälle auf der Widerstandsschicht, an Poren und / oder Polarisationswiderständen erfolgen und ohne eine zusätzliche Bezugselektrode erfolgen. Hierzu soll der Schutzstrom periodisch für Bruchteile von Millisekunden unterbrochen werden und währenddessen im stromlosen Zustand die Potentialdifferenz zwischen der Leitschicht und dem auf Erdpotential liegenden, beschichteten Werkstück gemessen werden. In Abhängigkeit der gemessenen Potentialdifferenz wird die anzulegende Gleichspannung ermittelt. Dieses Elektronikkonzept ist in Abbildung 6 mit dem Stromteiler als Basissensor skizziert.

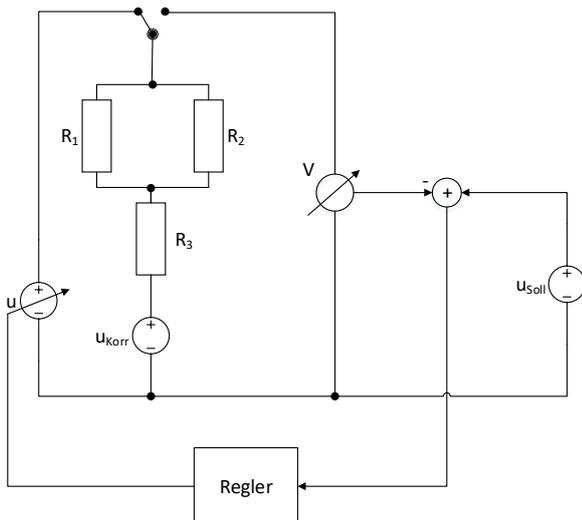


Abbildung 6 Elektronikkonzept

Durch das Umlegen des oben skizzierten Schalters wird der Schutzstrom abgeschaltet und das Korrosionspotential gemessen und in Abhängigkeit dieses Messergebnisses die Schutzspannung geregelt.

3.2. Entwicklung des dualen Korrosionsschutzlacksystems

Der entscheidende Teil des in AP1 konzeptionierten 3-Schicht-Lacksystems ist die elektrisch leitfähige Zwischenschicht. Durch diese Schicht soll die Funktionalität des Systems in Bezug auf den kathodischen Korrosionsschutz, sowie die Fehlstellendetektion bewerkstelligt werden. Daher wurden die Entwicklungsaktivitäten zunächst auf diesen Lack fokussiert, da Grundierung und Decklack mit Blick auf größtmögliche Kompatibilität mit dem Lacksystem der Zwischenschicht so konzeptioniert werden können, dass eine gute Zwischenhaftung gegeben ist und das Gesamtsystem schon eine möglichst hohe passive Korrosionsschutzwirkung bereitstellen kann.

Die gängigsten Bindemittel-Systeme in 2K-lösemittelbasierenden Lacken stellen Polyurethan (PUR)- und Epoxid (EP)-Systeme dar. In beiden Systemen erfolgt zunächst eine physikalische Trocknung in Form von Verdunstung des Lösemittels mit anschließender chemischer Trocknung in Form einer Polyaddition (ohne Abspaltung von Nebenprodukten).

Die Vorteile im EP-System liegen in der sehr guten Haftung sowie der guten Hydrolyse- und Chemikalienbeständigkeit. Ein starker Nachteil von Epoxid-Systemen ist ihre Neigung zum Vergilben, was jedoch in Falle einer Grundierung vernachlässigt werden kann. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde für die ersten Versuche eine Grundierung auf EP-Basis gewählt. Verwendet wurde zunächst eine auf bei WB Coatings existierendem Know-how basierende Startrezeptur, welche im weiteren Verlauf des Projektes durch Variation der Additive, Variation der Füllstoffmenge und des BM-Verhältnisses in Bezug auf die Zwischenhaftung zur Leitlackschicht immer weiter optimiert wird. Analog hierzu wurde für den Decklack auf Basis eines PUR-Systems verfahren. Für den Decklack fiel die Wahl deshalb auf das PUR-System, da dieses im Gegensatz zum EP-System lichtecht ist und man in der Rezeptierung nicht auf instabile Pigmente beschränkt ist, sondern auf die komplette Pigmentvielfalt zurückgreifen kann.

Für die Entwicklung des Leitlacks wurde aufgrund der Wahl der BM-Systeme der Grundierung und des Decklacks die Versuche auf das EP- und PUR-System beschränkt, um eine möglichst gute Zwischenhaftung der drei Schichten zu erzielen zu können. In den ersten Versuchen im Rahmen des AP2 waren die Eigenschaften dieser ersten 3-Schichtsysteme den Ansprüchen genügend. Wie später noch berichtet wird, traten dann im Laufe der detaillierten Untersuchungen des AP4 die Schwächen dieses ersten Systemaufbaus zutage, welcher daher in AP5 deutlich angepasst wurde. Um die elektrische Leitfähigkeit der Zwischenschicht zu erzeugen wurden zunächst Pigmente bzw. Additive zur Leitfähigkeitsvermittlung recherchiert, welche in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Produktname	Stoffklasse	Hersteller	Herstellerangaben Oberflächenwiderstand [Ω]	mgl.
Vulcan XC72R	Ruß	Cabot	$10^3 - 10^4$	
eConduct Copper 340500	Ag-beschichtete Cu-Flakes	Eckart	$10^{-3} - 10^{-5}$	
eConduct Aluminium 2020000	Ag-beschichtete Al-Kugeln	Eckart	$10^{-3} - 10^{-5}$	
eConduct Glass 3520000	Ag-beschichtete SiO ₂ -Flakes	Eckart	$10^{-3} - 10^{-5}$	
Matrix 203	C-Nanotubes	OCSiAl	keine Angabe	
	C-Nanotubes	Frauenhofer IPA	30	
Iriotec 7320	Sn-Sb	Merck	$10^4 - 10^9$	
Vulcan XCmax 22	Ruß	Cabot	$10^1 - 10^2$	
XPB 538	Ruß	Orion	$10^1 - 10^2$	
PRINTEX XE 2B	Ruß	Orion	$10^0 - 10^1$	

Tabelle 1 Recherchierte leitfähige Pigmente.

WB Coatings besitzt langjährige Erfahrung in der Entwicklung und Herstellung von ESD-Lacken (ESD = electrostatic discharge; zu Deutsch Elektrostatische Entladung). Diese Lacke dienen der Ableitung von elektrostatischer Ladung, welche sonst im Extremfall zu Bränden oder gar Explosionen führen kann. In diesen ESD-Lacken sorgt das Zinn-Antimon-oxid Iriotec 7320 für die elektrische Leitfähigkeit. Der Ansatz in Bezug auf das vorliegende Projekt war es an derartigen Lacken als Startrezeptur zu untersuchen, ob ihre Leitfähigkeit durch Erhöhung der Pigmentkonzentration bzw. Einsatz anderer Typen der Iriotec 7300er Serie signifikant erhöht bzw.

ihr Widerstand verringert werden konnte. Allerdings konnten nur Widerstände im zweistelligen M Ω bis im dreistelligen k Ω -Bereich erreicht werden.

Neben den in

Tabelle 1 dargestellten leitfähigen Pigmenten wurde bei der Recherche außerdem mit BYK-ES 80 ein Additiv zur Erhöhung der Leitfähigkeit ermittelt. Da wie bereits beschrieben eine Erhöhung Konzentration des Iriotec 7320 den elektrischen Widerstand des Lacks nicht ausreichend verringern konnte wurden in ersten Versuchen verschiedene prozentuelle Zugaben dieses Additivs nachträglich in einen Hauseigenen ESD-Lack eingearbeitet und die Widerstände verglichen. Dabei konnte selbst bei einer Zugabe von 5% lediglich eine Reduzierung des Widerstands von ca. 100 k Ω auf 80 k Ω beobachtet werden, obwohl die Empfehlung des Herstellers lediglich 0.2-2 % beträgt.

Zudem wurde eine kommerziell erhältliche und auf Leitruß basierende Farbe der Firma Printcolor untersucht. Diese erwies sich jedoch als sehr kratzempfindlich und wies eine schlechte Haftung (GT 4-5) auf. Erste Orientierungsversuche zur Möglichkeit der Verbesserung der Eigenschaften dieser Farbe in Bezug auf das Projektziel zeigten keine guten Ergebnisse, weshalb dieser Weg nicht weiterverfolgt wurde.

Bei Laboruntersuchungen zur Einarbeitung von Carbon Nanotubes (CNTs) in Lacksystem konnten zwar zunächst Oberflächenwiderstände im k Ω -Bereich erzielt werden, allerdings waren die erhaltenen Lacke sehr hochviskos und für eine anvisierte Spritzapplikation nicht geeignet.

Positive Ergebnisse wurden mit dem Ruß Vulcan XC72R, sowie den drei eConduct Pigmenten erzielt. Dabei musste das Ruß Vulcan XC 72 in den beiden Lacksystemen jeweils unter Kühlung bis zu einer Kornfeinheit < 20 μ m gemahlen werden. Die eConducts dagegen konnten direkt in das Lacksystem eingearbeitet werden. Hierfür wurde die vom Hersteller empfohlene PVK verwendet. Unter der PVK versteht man die Pigmentvolumenkonzentration, welche als Maßstab für den Füllgrad einer Beschichtung dient. Das heißt sie gibt an wieviel Prozent des Volumens des getrockneten Lackfilms auf Pigmente und Füllstoffe entfällt.

Aus den Lacken mit hoher empfohlener PVK wurden Verdünnungsreihen erstellt, wobei von jeder dadurch erhaltenen PVK Aufzüge in den Schichtdicken von 50, 100 und 200 μ m erstellt wurden, welche mittels der in Abbildung 4 dargestellten Messelektronik vermessen wurden. Die Messelektronik wurde passend für die gegebene Geometrie der Kunststoffsubstrate angefertigt und besteht aus einer Messplatine mit elf Reihen von jeweils vier Federkontakten zur Vierleitermessung, die jeweils in einem Abstand von 10 mm zueinander angebracht sind. Mittels DIP-Schalter kann zwischen den elf Messkanälen variiert werden und daher ohne Bewegung der Probe Oberflächenwiderstand an verschiedenen Stellen der Probe jeweils per Vierleitermessung bestimmt werden.

Durch Messung des Oberflächenwiderstandes bei unterschiedlichen PVK wurde für das jeweilige Lacksystem sogenannte Perkolationskurven erstellt. Mithilfe dieser Daten konnten dann die ideale PVK ermittelt, welche in

Tabelle 2 für das jeweilige Pigment und System aufgeführt sind.

Abbildung 7 zeigt beispielhaft die Perkolationskurve des Ruß-basierten PUR-System. Hier wird der bestimmte Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit der PVK zum aufgetragen. Diese Darstellung erlaubt es diejenige PVK zu ermitteln bei der sich der Widerstand trotz Erhöhung der Pigmentkonzentration nicht weiter signifikant verringert. Ebenso kann man diejenige kritische PVK entnehmen, jenseits derer eine weitere Erhöhung der PVK keine enormen Veränderungen des Oberflächenwiderstands mehr zur Folge hat. Diese PVK sollte mit Blick auf spätere Herstellungsprozesse sicher überschritten sein, damit geringfügige Konzentrationsschwankungen, wie sie dort prinzipiell vorkommen können, zu keiner drastischen Änderung des Widerstands führen kann, da dieser signifikante Einfluss auf die Funktionalität des Systems hätte.

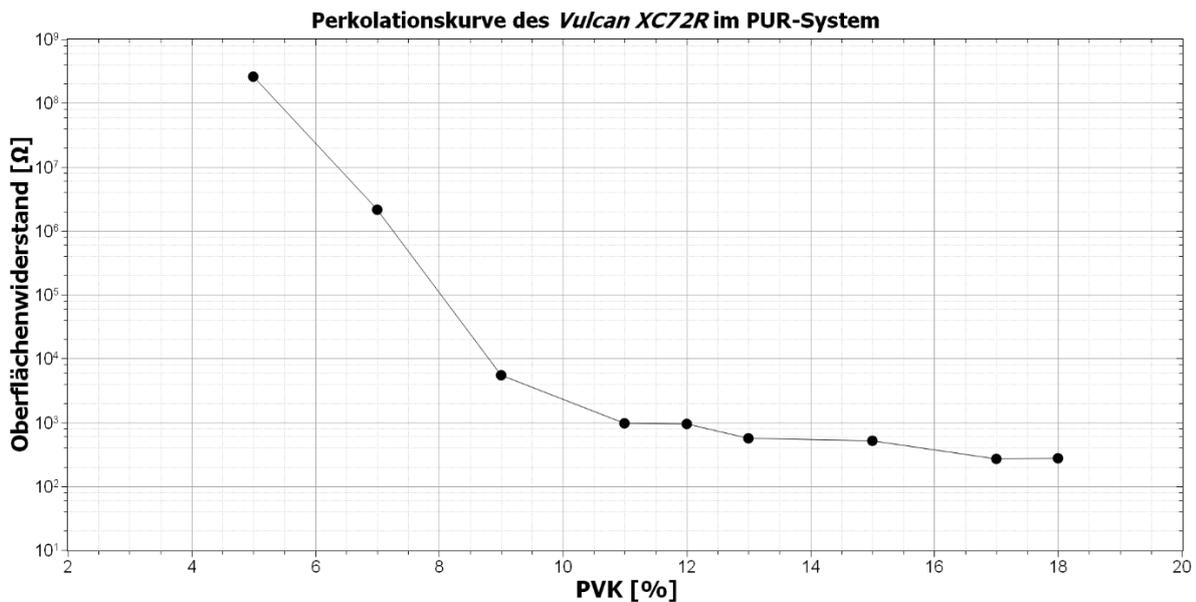


Abbildung 7 Perkolationskurve des *Vulcan XC72R* im PUR-System

Pigment	PVK-PUR	Widerstand [Ω]	PVK-EP	Widerstand [Ω]
<i>Vulcan XC72R</i>	17%	266	16	650
<i>eConduct Copper 340500</i>	16%	1	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar
<i>eConduct Aluminium 2020000</i>	46%	0.9	46	1.7
<i>eConduct Glass 3520000</i>	16%	1.5	20-21	3

Tabelle 2 Ermittelte PVK für den Leitlack.

Bei den Lacken des Rußes und des *eConduct Copper 340500* konnte im PUR-System im Vergleich zum EP-System ein geringerer Oberflächenwiderstand erhalten werden. Des Weiteren waren im Fall der EP-Systeme die Ergebnisse nicht gut reproduzierbar. Dies deutet darauf hin, dass sich die Pigmente wesentlich schlechter in ein EP-System eindispersieren lassen als in ein PU-System. Aus diesen Gründen wurden für eine bessere Vergleichbarkeit der Pigmente in den Versuchen zur Korrosionsbeständigkeit bzw. zum aktiven kathodischen Korrosionsschutz im Drei-Schicht-Aufbau nur noch die Leitlacke auf Basis der PUR-Systeme weiterverfolgt.

In Abschnitt 3.3 werden die detaillierten Untersuchungen beschrieben die an den bis hierher entwickelten Lacksystemen. Diese bestanden aus einer EP-Grundierung, einem PUR-basierten Decklackes und jenen 4 Leitlacken durchgeführt wurden, welche die erfolgversprechendsten Eigenschaften zeigten. Dies waren jene auf Basis der Leitfähigkeitsvermittler: *Vulcan XC72R*, *eConduct Copper*, *eConduct Aluminium*, *eConduct Ag/Glas*. Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen wurde im Rahmen von AP 5 ein optimiertes Lacksystem entwickelt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Kompaktheit dieses Berichts werden die wesentlichen Optimierungen am Lacksystem hier vorgestellt und die mit diesem System (LS2) erzielten Ergebnisse gemeinsam mit allen anderen im übernächsten Abschnitt vorgestellt und diskutiert werden.

Da AP4 als Kernproblem der ersten Lacksysteme die kathodische Delamination, also die Lackenthaftung bei Aufträgen des Schutzstroms auf die leitende Schicht identifiziert hat wurde die Grundierung völlig neu entwickelt. Zunächst wurde hierbei ein 2K-PUR System untersucht, da die Leitlacke auch als PUR-Systeme die besten Ergebnisse gezeigt und eine gute Zwischenhaftung zu erwarten war. Diese Grundierung zeichnete sich durch schnelles Trocknungsverhalten, gutes Standvermögen und hohe chemische Beständigkeit aus. Allerdings war die Haftung auf den Substraten bei ersten Auslagerungsversuchen nur mäßig. Daher dann eine Epoxid-UHS Variante angestrebt. Hierbei steht UHS für *Ultra-High-Solid*. Es handelt sich also um ein Lacksystem mit sehr hohem Festkörperanteil bzw. sehr geringen Anteil an VOC (= *volatile organic compounds*, = flüchtige

organische Verbindungen) also sehr geringem Anteil an Lösemitteln. Diese Entwicklung basierte auf einem für WB Coatings völlig neuen Epoxidharz. Mit der so entwickelten Grundierung lassen sich relativ hohe Schichtdicken aufgebaut, was einen verbesserten grundsätzlichen Korrosionsschutz bedeutet. Im Hinblick auf das zu entwickelnde Gesamtsystem war diese Grundierung sehr erfolgreich.

In

Tabelle 3 ist die verschlüsselte Endrezeptur der Grundierung dargestellt. Hierbei wird zunächst das Epoxypolymerharz mit den drei Additiven vordispersiert, die Lösemittel zugegeben und anschließend die Pigmente, Füllstoffe und das Korrosionsschutzpigment eindispersiert und in einer Perlenmühle unter Kühlung bis zu einer Kornfeinheit von 15-25 µm gemahlen. Nach Abtrennung der Perlen wird die gewünschte Viskosität mittels eines Verdickers erhalten.

Komponente	Prozentueller Anteil
Epoxidharz	36.4
Dispergieradditiv	0.2
Verlaufsadditiv	0.3
Entschäumer	0.5
<i>Vordispersieren</i>	
Benzylalkohol	2.5
Dowanol PM	2
Xylol	2
<i>Unter Rühren die Feststoffe eindispersieren</i>	
Weißes Pigment	10
Gelbes Pigment	0.12
Rotes Pigment	0.31
Schwarzes Pigment	0.13
Füllstoff Bariumsulfat	24.74
Füllstoff Talkum	11
Füllstoff Kieselsäure	0.3
Korrosionsschutzpigment	4.5
<i>Dispersieren und bis zu einer Kornfeinheit von 15-25 µm mahlen</i>	
Verdicker	5

Tabelle 3 Verschlüsselte Rezeptierung der UHS EP Grundierung AK

Für die Spritzapplikation wird der Lack im Mischungsverhältnis 4:1 mit dem zugehörigen UHS EP Katalyt versetzt und kann mit 7.5 % der passenden EP Spez.-Verdünnung auf eine geeignete Spritzviskosität eingestellt werden. Durch die Zugabe der Verdünnung ist es möglich trotz hoher Schicht eine glatte unstrukturierte Oberfläche zu erhalten, welche für uneingeschränkte Wirkungsweise des darauf applizierten Leitlacks, benötigt wird.

Von allen im Rahmen von AP4 untersuchten Leitlacken wurden die besten Ergebnisse mit dem Lack auf Basis des Leitrußes XC72R erzielt. Daher fokussierten sich die Optimierungen auf dieses Additiv. Aufgrund der hervorragenden Ergebnisse der vorangehend beschriebenen Epoxid-UHS-Grundierung wurde trotz der guten Erfahrungen des PUR-Systems für den Leitlack Versuche mit dem neuen Epoxidharz gestartet, um die Zwischenhaftung zwischen Grundierung und Leitlack zu optimieren. Durch die geeignete Wahl des Dispergieradditivs speziell für Ruß konnte die gewünschte Kornfeinheit von > 20 µm mit akzeptablen Prozesszeiträumen beim Mahlvorgang erreicht werden. Analog zu den vorangegangenen Untersuchungen der anderen Leitlacke wurde auch bei diesem System zunächst eine Lackbasis mit einer hohen PVK von 22% erarbeitet und anschließend eine Verdünnungsreihe in Schritten von 2% bis zu einer PVK von 10% erstellt. In der ersten Verdünnungsreihe des neuen Epoxidharzes wurden die unterschiedlichen PVKs nur durch Zugabe des Bindemittels und Katalysator im entsprechenden Verhältnis erhalten. In einer weiteren Versuchsreihe untersuchte man ob eine Verdopplung und damit die maximale Zugabe des

Dispergieradditivs einen signifikanten Einfluss auf den Widerstand der lackierten Proben hat. Hierfür wurden aufgrund der vorherigen Ergebnisse nur die drei PVK 14%, 16% und 18% gewählt.

In

Tabelle 4 ist die Rezeptur des finalen Leitlacks dargestellt, welche sich aus dem Epoxidharz, dem Dispergieradditiv, dem Leitruß und den Lösungsmitteln zusammensetzt. Das Harz wird mit dem Dispergieradditiv vorgelegt und die Lösungsmittel und der Leitruß werden im Wechsel portionsweise unter Rühren zugegeben. Unter Kühlung wird das Mahlgut in einer Perlenmühle bis zu einer Kornfeinheit kleiner 20 µm gemahlen.

Komponente	Prozentueller Anteil
Epoxidharz	20
Dispergieradditiv	5
<i>Vordispergieren und folgende Komponenten im Wechsel zugeben</i>	
Leitruß VULCAN XC 72 R	10
Benzylalkohol	20
Dowanol PM	20
Xylol	25
<i>Dispergieren und bis zu einer Kornfeinheit 20 µm mahlen</i>	

Tabelle 4 Verschlüsselte Rezeptierung des EP-Leitlacks.

Der erhaltene Lack ist hochviskos, dadurch kann er bis zur Verarbeitung gut ohne Absetzverhalten mindesten 6 Monate gelagert werden.

Aufgrund der bereits erwähnten vergilbenden Eigenschaften von EP-Lacken wurde für den Decklack während des gesamten Projekts nur PUR-Systeme untersucht, was für Mehrschichtaufbauten im Freien eine gängige Methode ist. So wird dort meist eine Kombination aus Epoxidharz-Grundierung und Epoxidharz-Zwischenbeschichtung mit einer Endbeschichtung auf PUR Basis kombiniert.

Für eine gute Zwischenhaftung zwischen Leit- und Decklack sollte der Leitlack innerhalb von 24 h mit dem Decklack überlackiert werden.

Für den Decklack wurden verschiedene Acrylate mit verschiedenen Additiven im Kreuzdiagramm untersucht. Die Bindemittel, die getestet wurden, besitzen einen Festkörper zwischen 50 und 60 %. Bei den Additiven wurden verschiedene Oberflächen- und Verlaufsadditive wie auch der Einsatz von UV-Absorbern untersucht. In

Tabelle 5 ist die verschlüsselte Rezeptur des Decklacks dargestellt. Das Acrylat wird mit dem Lösungsmittel vorgelegt und die verschiedenen Oberflächen-, Gleit-, Verlaufs- und UV-Additive werden langsam unter Rühren zugegeben. Nach rund 10 min Rühren werden der Trocknungsbeschleuniger und der Rapidbeschleuniger zugegeben, hierbei ist für eine optimale Wirkungsweisen auf eine genaue Einwaage zu achten.

Komponente	Prozentueller Anteil
Acrylatharz	60
Butylacetat	36.6
<i>Mischen und folgende Komponenten langsam einrühren</i>	
Oberflächenadditiv	0.4
Gleit- und Verlaufsadditiv	0.2
Oberflächenadditiv	0.4
Gleit- und Verlaufsadditiv	0.15
UV-Absorber/ Lichtstabilisator	1
UV-Absorber	1
<i>10 min Rühren und die folgenden Komponenten genau einwiegen</i>	
Trocknungsbeschleuniger	0.2

Tabelle 5 Verschlüsselte Rezeptierung des Decklacks.

Die

Tabelle 5 dargestellte verschlüsselte Rezeptur des Decklacks erwies sich als qualitativ hochwertiger 2K Überzugslack zur Versiegelung der Oberflächen. Zu den positiven Eigenschaften zählen die Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischer und chemischer Belastung, UV-Beständigkeit und die für das Projekt wichtige Feuchtigkeitsbeständigkeit. Für die Applikation des Lacks wird dieser im Mischungsverhältnis 4:1 mit dem entsprechenden PUR Katalyt versetzt und mit 40-70% der zugehörigen PUR Verdünnung auf eine geeignete Spritzviskosität eingestellt.

3.3. Verifikation und Optimierung des passiven und kathodischen Korrosionsschutzsystems

3.3.1. Applikation der Lacke

Die Applikation der Lacke erfolgt, wie aus

Abbildung 8 ersichtlich wird, dreischichtig. Hierzu wird auf einem, mit Aceton entfetteten und in inhibierter 20 %-iger Salzsäure gebeizten Baustahlblech Grundierungslack (100 µm Trockenschichtdicke) auf Epoxidbasis beidseitig und ganzflächig aufgebracht. Die Grundierung fungiert auch als benötigter elektrischer Isolator zwischen Blech und Leitlack, eine einwandfreie Applikation der Grundierung ist deshalb Grundvoraussetzung, um die Funktion des kathodischen Korrosionsschutzes zuverlässig zu gewährleisten. Nach 24 stündigem Trocknen wird eine „Wanne“ in Form eines Rechtecks mit Malerband aufgeklebt (ersichtlich aus

Abbildung 9). Die eingeschränkte Ausdehnung des Leitlacks soll verhindern, dass an den Kanten, welche durch die Rakeltechnik in der Benetzung problematisch sind, ein Kurzschluss zwischen Leitlack und Metall entsteht, welcher im schlimmsten Fall die Korrosionsschutzwirkung komplett unterbindet. Die eingeschlossene Fläche des Rechtecks wird anschließend mit Leitlack auf Polyurethanbasis vollständig benetzt. Durch die gegebene Stärke des Malerbands von 100 µm ergibt sich die Nassschichtdicke des Leitlacks von 100 µm, was nach Trocknung ca. 50 µm Trockenschichtdicke entspricht. Abschließend wird ein UV-beständiger Decklack auf Polyurethanbasis beidseitig und ganzflächig auf die Probe aufgebracht. Nach Trocknung des Lacks wird ein 50 mm langer und 0,4 mm breiter Ritz als definierte Beschädigung mit einem Normritzgerät eingebracht. Der durchschnittliche Eintrag des Normritztes wurde durch mehrmaliges Ritzen (n = 10) von vollständig lackierten Blechen (Deck-, Ruß-, Grundierungslack, in unten dargestellter Konfiguration) als 8 µm ermittelt. Dieser Wert wurde dann von der ermittelten Durchschnittstiefe des Korrosionsangriffs der Probenbleche abgezogen. Wurde eine Abtragstiefe von ≤ 8 µm ermittelt, liegt der Korrosionsangriff unterhalb der messbedingten Nachweisgrenze (LSM) und wurde als „0“ in den Abtragstabellen deklariert.

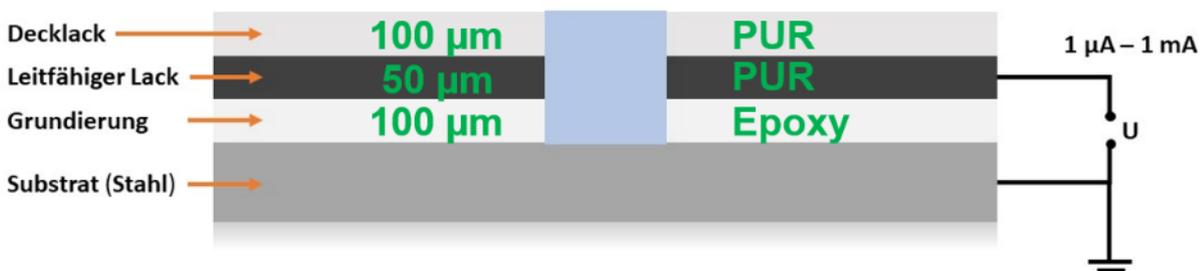


Abbildung 8 Schichtaufbau, elektrische Beschaltung der Proben und eingebrachter Ritz

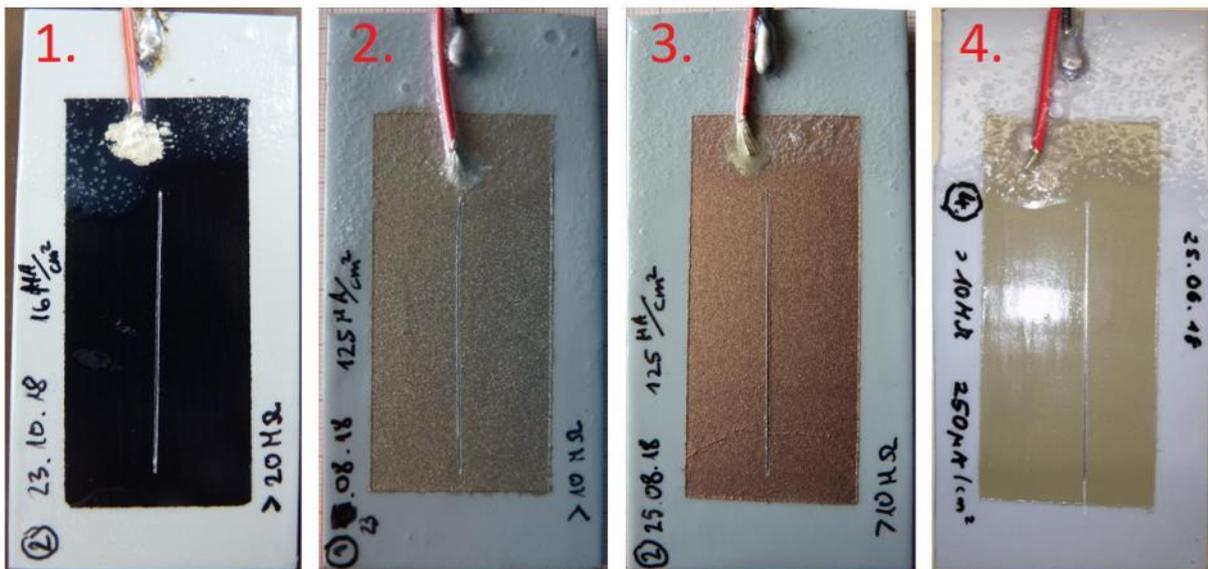


Abbildung 9 Übersicht der gefertigten Proben, 1. Rußleitlack, 2. Ag/Glas, 3. Cu-Flakes, 4. Al-Granulat

Bezüglich des Rußleitlacks gab es während des Projekts eine Weiterentwicklung, wodurch letztendlich zwei Varianten zum Einsatz kamen (im Folgenden nur noch LS1 und LS2 genannt).

3.3.2. Versuche

Im Folgenden wird eine Übersicht der durchgeführten Auslagerungsversuche gegeben:

Auslagerung in	Leitlackpigmente	Parameter	Dauer
Nebelkammer	Ruß (LS1, LS2), Cu-Flakes, Al-Granulat, Ag/Glas	T = RT, 3,5 % NaCl-Nebel	24 h – 6 W
Salzsprühnebelkammer	Ruß (LS1, LS2), Ag/Glas	T = 35 °C, 5 % NaCl-Nebel	24 h – 6 W

Die Leitfähigkeit des Leitlacks wird durch die Zugabe von leitfähigen Pigmenten eingestellt. Folgende Pigmente wurden verwendet:

- Ruß (LS1, LS2)
- Cu-Flakes
- Al-Granulat
- Mit Silber beschichtete Glasflakes (Ag/Glas)

Alle Versuche werden im Laufe des Projekts, so weit nicht anders vermerkt, dreifach durchgeführt. Die jeweils geprüften Lacke und aufgeprägten Schutzstromdichten sind den entsprechenden Kapiteln zu entnehmen. Zu jeder Auslagerung mit aufgebrachtem Schutzstrom wurden Referenzproben parallel dazu ausgelagert, welche ohne kathodischer Schutzstrom geprüft wurden. Diese sind baugleich zu den polarisierten Proben.

3.3.2.1. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Cu-Flakes basiertem Leitlack

Im Folgenden werden die Auslagerungsversuche mit Leitlack mit Cu-Flakes in der Nebelkammer detailliert aufgeführt. Die folgende Matrix gibt die aufgebrachten kathodischen Schutzstromdichten und die Dauer der Auslagerung wieder. Die Auslagerung erfolgte bei T = Raumtemperatur und in 3,5 %-igem NaCl-Nebel.

Dauer	Schutzstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]					
	16	32	62,5	125	250	Referenz
24 h	-	-	-	3x	3x	3x
1 W	-	-	-	1x	1x	1x

Tabelle 6 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von Cu-Flakes-Proben, Nebelkammer, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt

Die Ergebnisse der Auslagerung der Proben eines leitfähigen Lacks mit Cu-Flakes zeigen, dass ein kathodischer Korrosionsschutz über die gesamte Auslagerungsdauer nicht aufgebracht werden konnte. Dies wurde auch durch Messung der Treibspannung über die Zeit ermittelt: 14 h nach Auslagerungsbeginn konnte der eingestellte kathodische Schutzstrom nicht zuverlässig aufgebracht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Kupfer durch die anodische Polarisation einer Korrosion unterliegt, damit aufgelöst wird und deshalb mit fortlaufender Auslagerungsdauer der Stromkreis unterbrochen wird.

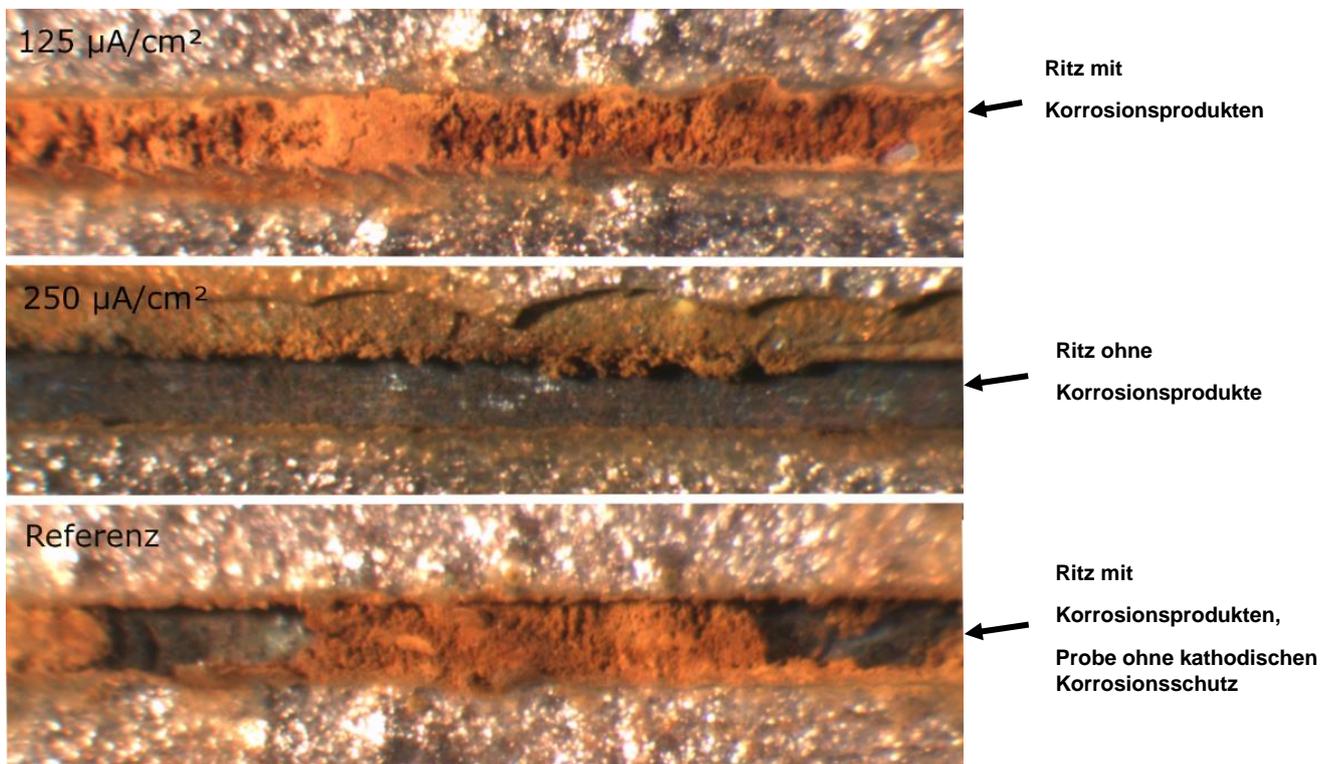


Abbildung 10 Proben mit Cu-Flakes nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = \text{RT}$, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenz

3.3.2.2. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Al-Granulat basiertem Leitlack

Im Folgenden werden die Auslagerungsversuche mit Leitlack mit Aluminium-Granulat in der Nebelkammer detailliert aufgeführt. Die folgende Matrix gibt die aufgebrachten kathodischen Schutzstromdichten und die Dauer der Auslagerung wieder. Die Auslagerung erfolgte bei $T = \text{Raumtemperatur}$ und in 3,5 %-igem NaCl-Nebel.

Dauer	Schutzstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]					
	16	32	62,5	125	250	Referenz
24 h	-	-	-	3x	3x	3x

Tabelle 7 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von Al-Granulat-Proben, Nebelkammer, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt

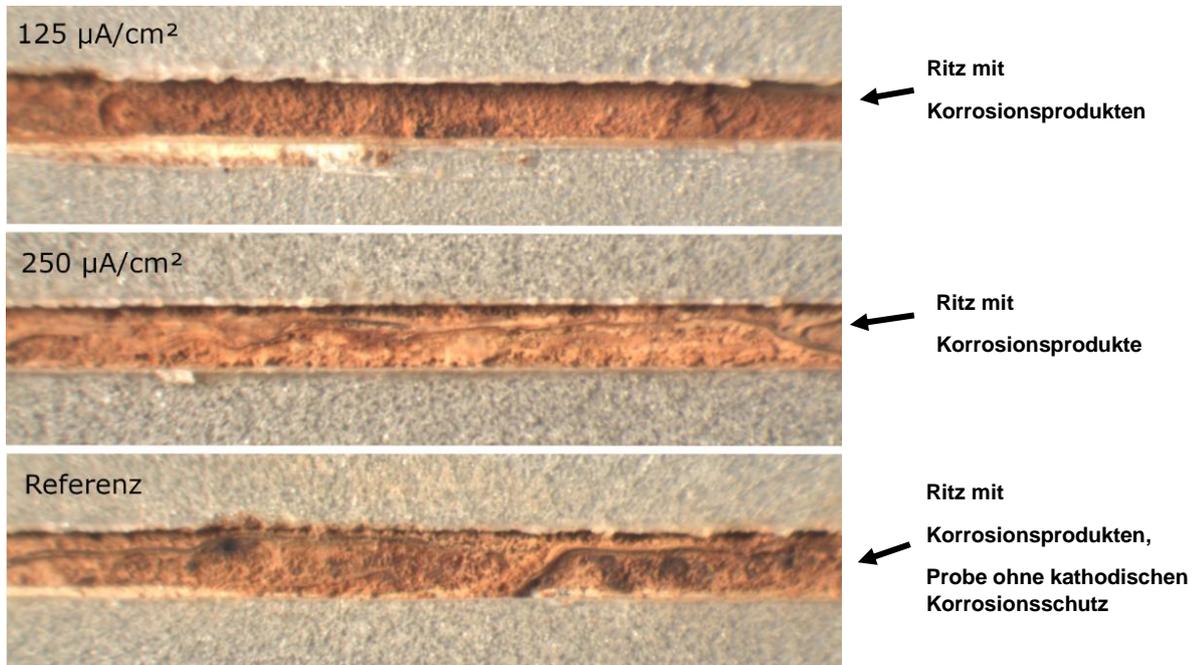


Abbildung 11 Proben mit Al-Granulat nach 24 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$, $125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenz

Die Ergebnisse der Auslagerung der Proben mit Al-Granulat zeigen, dass ein kathodischer Korrosionsschutz über die Auslagerungsdauer nicht aufgebracht werden konnte. Dies wurde auch durch Messung der Treibspannung über die Zeit bestätigt, da nach bereits 2 h nach Auslagerungsbeginn der eingestellte kathodische Schutzstrom nicht zuverlässig aufgebracht werden konnte. Analog zu den Cu-Flakes kann dies darauf zurückgeführt werden, dass das Aluminium durch die anodische Polarisation einer Korrosion unterliegt und damit mit fortlaufender Auslagerungsdauer der Stromkreis unterbrochen wird.

3.3.2.3. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit Ag/Glas basiertem Leitlack

Folgend werden die Auslagerungsversuche mit Leitlack mit Silber-Glas-Pigmenten in der Nebelkammer detailliert aufgeführt. Die folgende Matrix gibt die aufgebrachten kathodischen Schutzstromdichten und die Dauer der Auslagerung wieder. Die Auslagerung erfolgte bei $T =$ Raumtemperatur und in 3,5 %-igem NaCl-Nebel.

Dauer	Schutzstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]					
	16	32	62,5	125	250	Referenz
24 h	-	-	-	-	-	-
1 W	1x	1x	-	-	-	1x

Tabelle 8 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von AG/Glas-Lack-Proben, Nebelkammer, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt

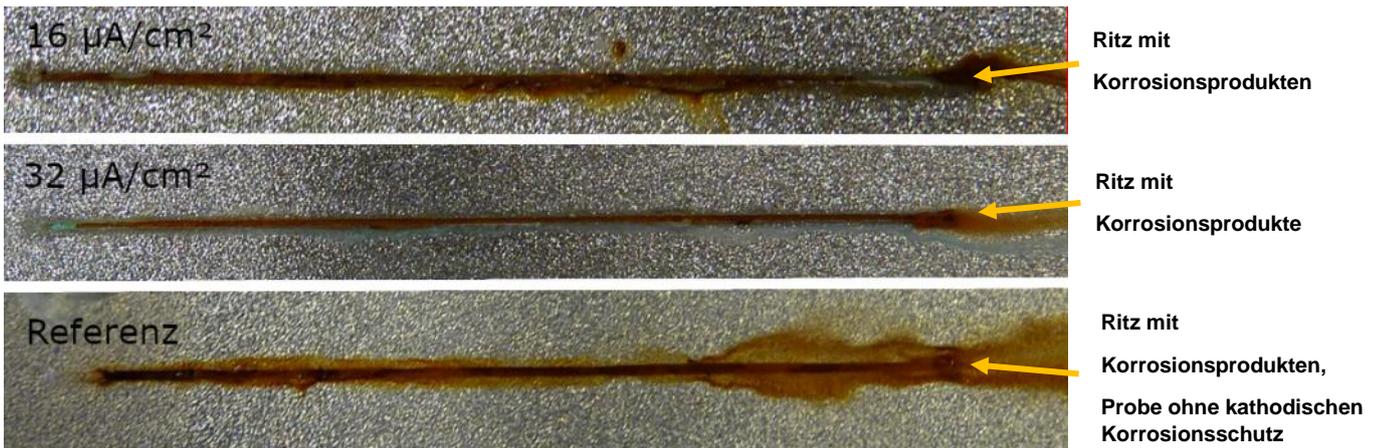


Abbildung 12 Proben mit Ag/Glas nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$, $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenzprobe

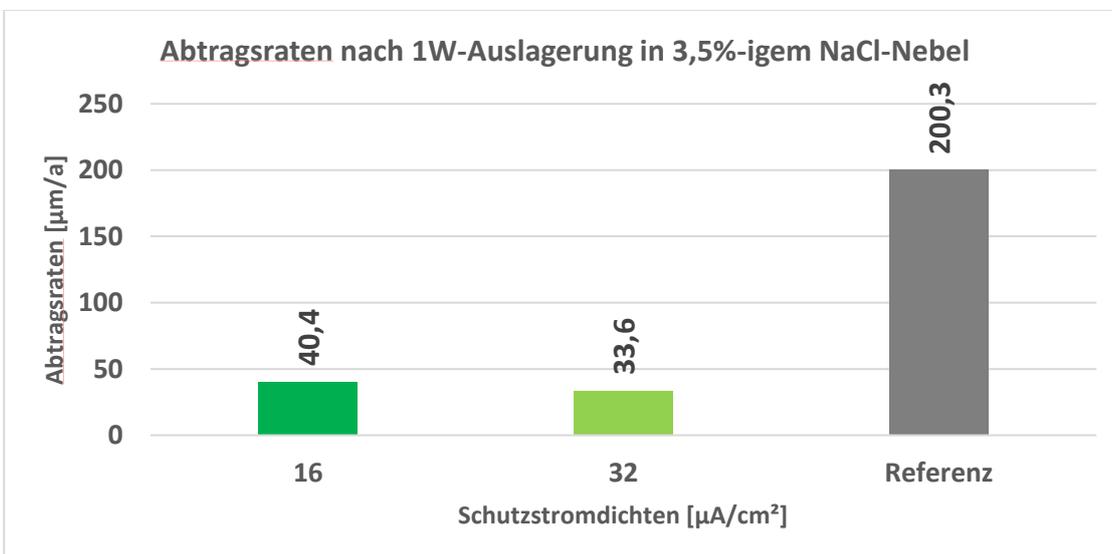


Abbildung 13 Abtragsraten der Ag/Glas-Proben nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$

Die Ergebnisse des Ag/Glas-Leitlacks zeigen, dass ein kathodischer Korrosionsschutz auch über die Dauer von einer Woche aufgebracht werden konnte. Das Angriffsvolumen und die Angriffstiefe wurden mit einem Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) ermittelt, nachdem der Lack von der Metalloberfläche abgelöst wurde. Das Laser-Scanning-Mikroskop erstellt ein Höhenprofil der Oberfläche. Aus den Laser-Scanning-Mikroskop-Bildern (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) geht hervor, dass die Korrosionsangriffe der Referenzprobe wesentlich tiefer

(68 µm) und großflächiger sind im Vergleich zu den kathodisch geschützten Proben (Tiefen: 16 µA/cm² = 23,7 µm, 32 µA/cm² = 16,1 µm).

Die ermittelten Abtragsraten bestätigen die aufgebrachte Schutzwirkung: Die Probe mit 16 µA/cm² aufgebrachtem Schutzstrom weist eine deutlich geringere Abtragsrate auf als die stromlose Referenzprobe (40,4 µm/a vs. 200,3 µm/a). Die Probe mit 32 µA/cm² zeigt nochmals eine Erniedrigung der Abtragsrate im Vergleich zur Referenzprobe (33,6 µm/a vs. 200,3 µm/a).

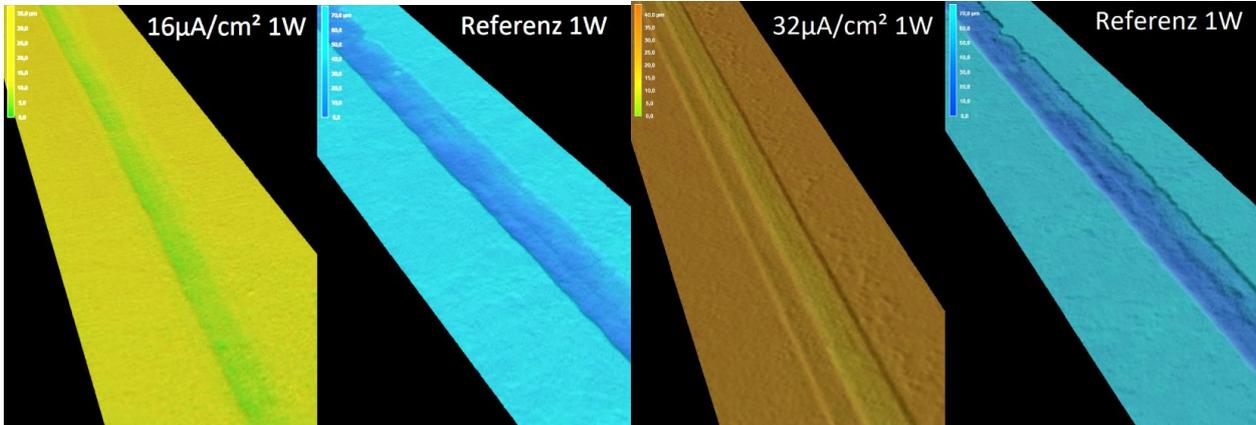


Abbildung 14 LSM-Abbildung von Ag/Glas-Leitlackproben nach 168 h Auslagerung in 3,5 %igem NaCl-Nebel, T = RT Vergleich der Probe mit 16 µA/cm² aufgebrachtem kathodische Schutzstrom (links) gegen Referenzmessung (zweite von links), sowie der Probe mit 32 µA/cm² aufgebrachtem kathodische Schutzstrom (zweite von rechts) gegen Referenzmessung (rechts)

3.3.2.4. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit LS1-Rußleitlack

Im Folgenden werden die Auslagerungsversuche mit Rußleitlack in der Nebelkammer detailliert aufgeführt. Die folgende Matrix gibt die aufgebrachten kathodischen Schutzstromdichten und die Dauer der Auslagerung wieder. Die Auslagerung erfolgte bei T = Raumtemperatur und in 3,5 %igem NaCl-Nebel.

Dauer	Schutzstromdichte [µA/cm²]					
	16	32	62,5	125	250	Referenz
24 h	-	-	-	-	-	-
1 W	3x	3x	3x	3x	3x	3x
2 W	3x	3x	3x	3x	3x	3x
6 W	3x	3x	3x	3x	3x	3x

Abbildung 15 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von Rußleitlack-Proben, Nebelkammer, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt

Im Folgenden wird exemplarisch eine Übersicht von Proben mit LS1-Rußleitlack nach einer Auslagerung von 168 h in der Nebelkammer gezeigt (

Abbildung 16). Die

Abbildung 17 -

Abbildung 19 zeigen die LSM-Darstellungen der vermessenen Proben.

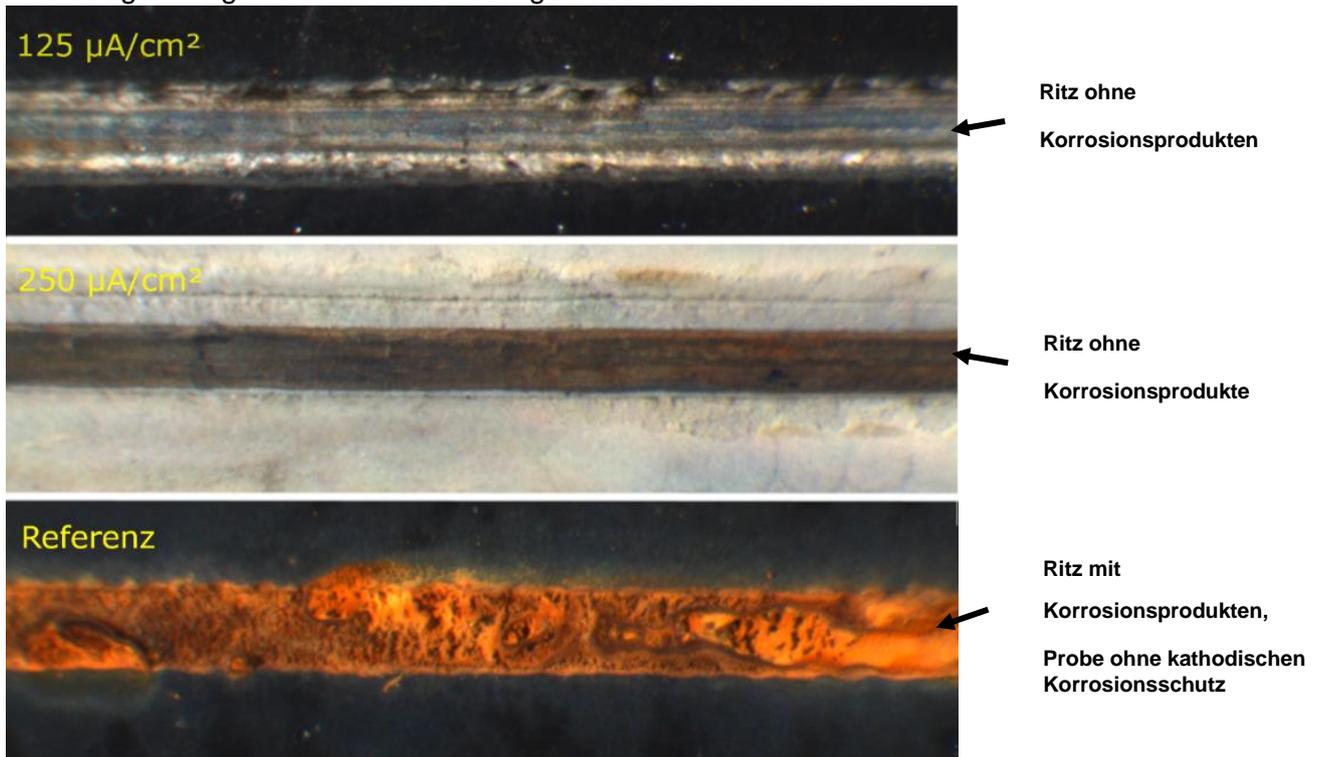


Abbildung 16 Proben mit LS1-Rußleitlack nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenzprobe

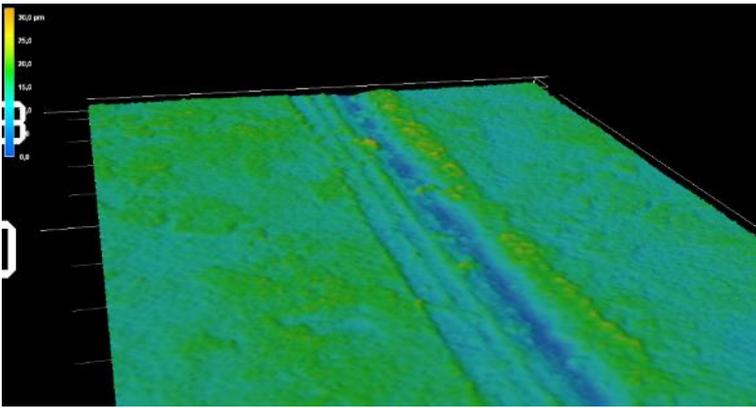


Abbildung 17 LSM-Darstellung der Probe mit LS1-Rußleitlack, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT

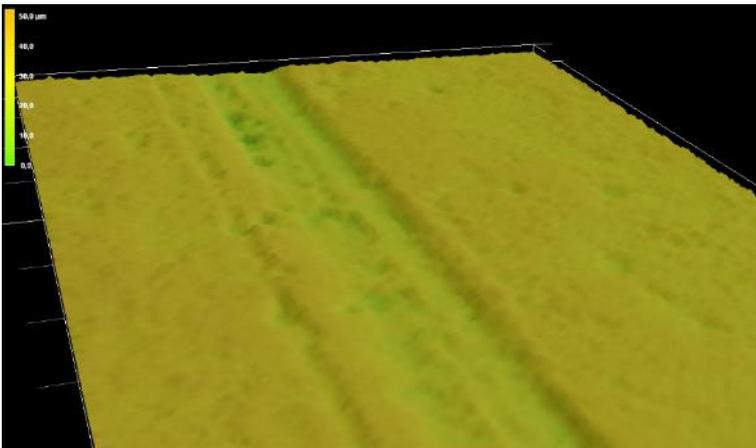


Abbildung 18 LSM-Darstellung der Probe mit LS1-Rußleitlack, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT

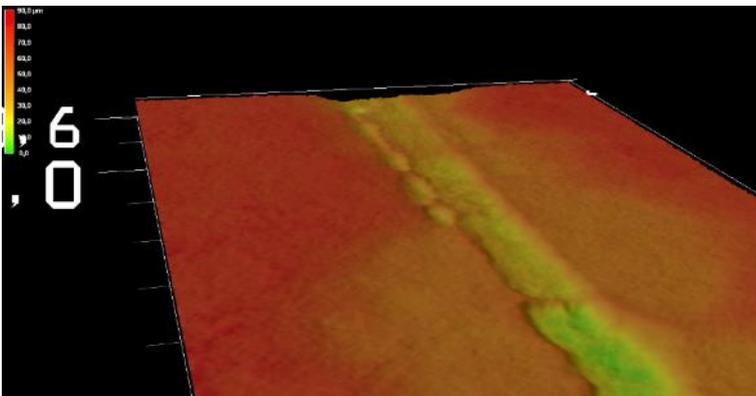


Abbildung 19 LSM-Darstellung der Probe mit LS1-Rußleitlack, Referenzprobe nach 168 h Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT

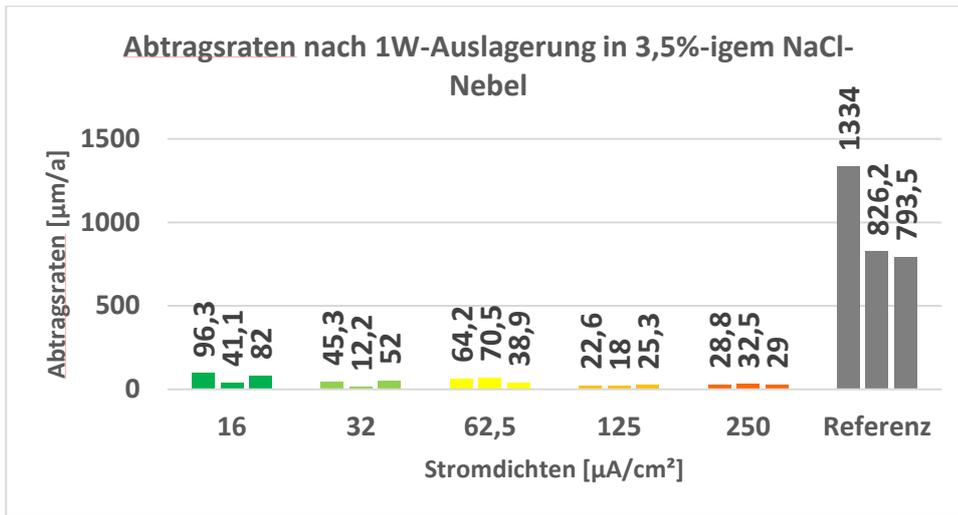


Abbildung 20 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 168 h (einer Woche) Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$

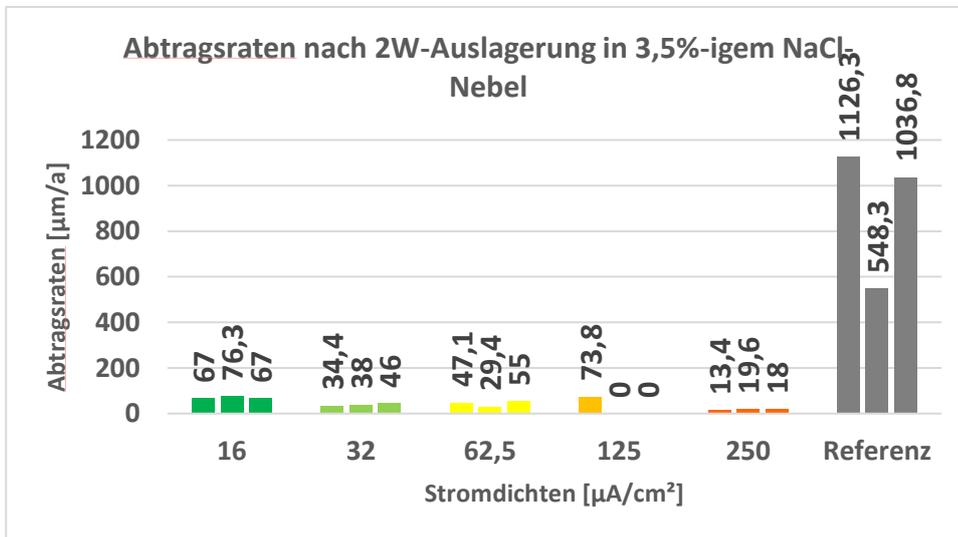


Abbildung 21 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 2 Wochen Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$

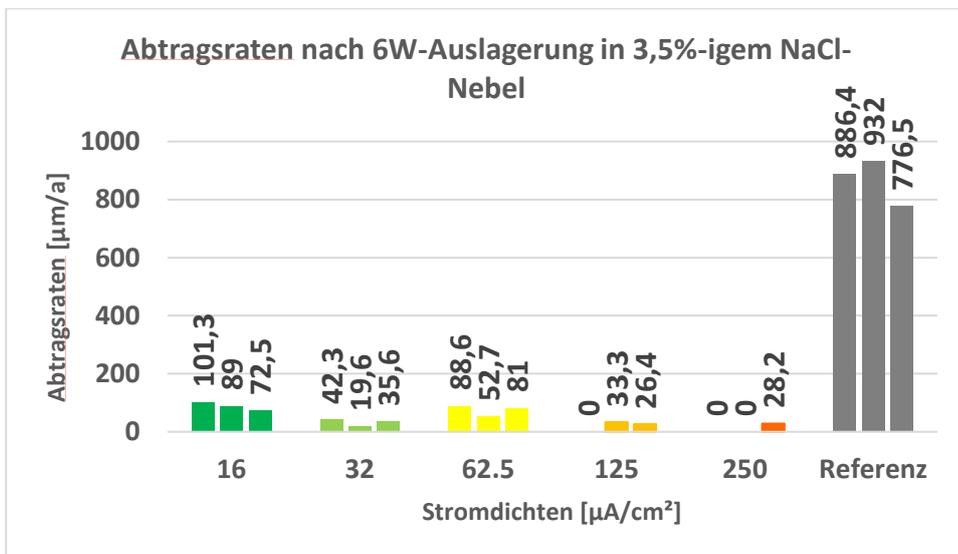


Abbildung 22 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 6 Wochen Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$

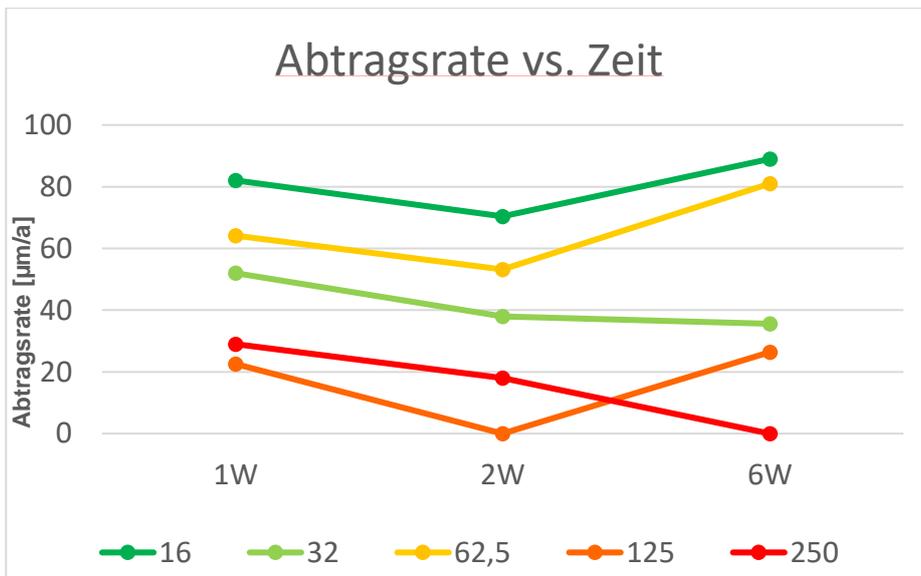


Abbildung 23 Abtragsrate der polarisierten/geschützten LS1-Rußlack-Proben aufgetragen gegen Zeit, ausgelagert in 3,5 %-igem NaCl-Nebel bei $T = RT$, Medianwerte

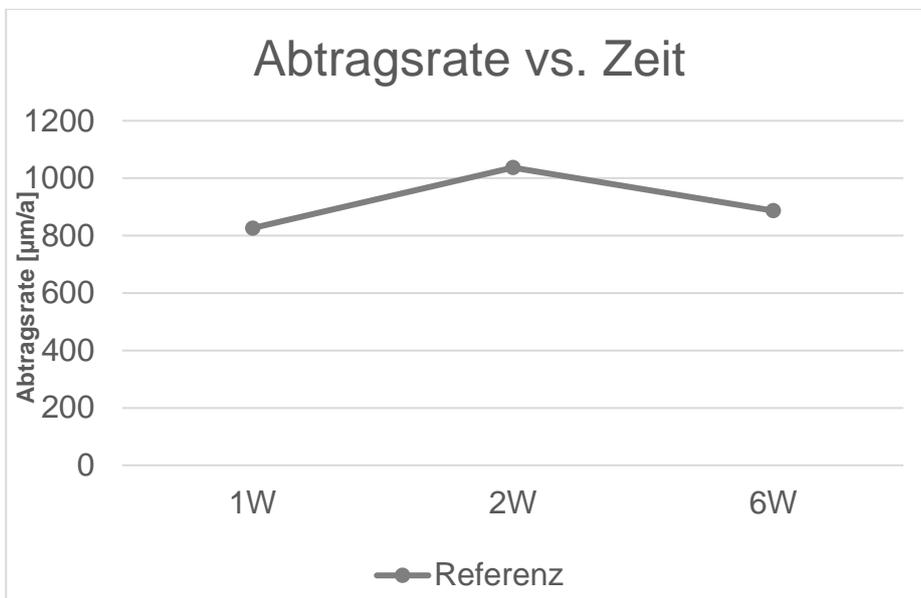


Abbildung 24 Abtragsrate der LS1-Referenzproben aufgetragen gegen Zeit, ausgelagert in 3,5 %-igem NaCl-Nebel bei $T = RT$

Die Ergebnisse des LS1-Rußleitlacks zeigen, dass ein ausgezeichneter kathodischer Korrosionsschutz über die Dauer von sechs Woche aufgebracht werden konnte. Wie die exemplarisch dargestellten Stereolupenbilder zeigen, sind bei den geschützten Proben wenig Korrosionsprodukte im Vergleich zur Referenzprobe zu erkennen. Der erkennbare rotbraune Schleier auf den polarisierten Proben ist darauf zurückzuführen, dass sich bei Beginn der Auslagerung kein vollständiger Elektrolytfilm ausgebildet hat und somit keine Schutzwirkung aufgebracht werden konnte. Eine vollständige Benetzung konnte nach ca. einer Stunde Auslagerungsdauer beobachtet werden.

Wie die LSM-Darstellungen und die Auswertung, die in

Abbildung 20

Abbildung 24 dargestellt ist, zeigen, weist die ungeschützte Referenzprobe bei bereits einer Woche Auslagerungsdauer wesentlich tiefere Korrosionsangriffe im Vergleich zu den kathodisch geschützten Proben auf ($125 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 15,0 \mu\text{m}/\text{a}$, $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 26,2 \mu\text{m}/\text{a}$, Referenz = $91 \mu\text{m}/\text{a}$). Zudem bilden sich bei der Referenzmessung auch deutlich sichtbar Angriffe in der Breite aus. Die

ermittelten Abtragsraten spiegeln die Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes in Abhängigkeit vom aufgeprägten Schutzstrom wider. Die Proben mit aufgebrachtem Schutzstrom weisen nach einer Woche deutlich geringere Abtragsraten auf als die stromlosen Referenzproben ($16 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 41,1 - 96,3 \mu\text{m}/\text{a}$, $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 12,2 - 52 \mu\text{m}/\text{a}$, $62,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 38,9 - 70,5 \mu\text{m}/\text{a}$; $125 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 18 - 25,3 \mu\text{m}/\text{a}$, $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 28,8 - 32,5 \mu\text{m}/\text{a}$, Referenz = $793,5 - 1334 \mu\text{m}/\text{a}$).

Nach zwei Wochen zeigen sich sogar tendenziell geringere Abtragsraten als bei den 1-wöchigen ausgelagerten Proben. Bei den Proben mit $125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom konnten bei zwei Messungen Abtragsraten bestimmt werden, welche im Bereich des durch das Normwerkzeugs eingebrachten Ritztiefe liegen und damit keine Korrosionsgeschwindigkeit mit der angewandten Methode bestimmt werden konnte.

Nach sechs Wochen Auslagerung steigt die Abtragsrate bei den Proben mit $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $62,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufgebrachtem Schutzstrom im Vergleich zu der ein-/zweiwöchigen Messungen. Dies kann auf die zunehmende kathodische Delamination der Proben zurückgeführt werden, welche bei allen Schutzstromdichten, mit steigender Ausprägung bei höheren Stromdichten, beobachtet werden konnte. Durch die Enthftung, welche im Ergebnis eine Vergrößerung der Beschädigung bedeutet, reicht der auf eine bestimmte Fläche eingestellte kathodische Schutzstrom nicht mehr aus, um die Schutzwirkung zuverlässig zu gewährleisten.

Die Abtragsrate der Referenzmessungen zeigen nach zwei Wochen einen Anstieg im Vergleich zur Messung nach einer Woche ($826,2 \mu\text{m}/\text{a}$ vs. $1036,8 \mu\text{m}/\text{a}$), um nach sechs Wochen wieder leicht abzufallen ($886,4 \mu\text{m}/\text{a}$). Die Abnahme kann auf die zunehmende Bildung von Korrosionsprodukten zurückgeführt werden, welche sich voluminös über den Spalt ausbreiten (siehe

Abbildung 16) und damit den Stoffaustausch mit der Umgebung inhibieren.

Insgesamt ergibt sich der Nachweis, dass das Verfahren des integrierten kathodischen Korrosionsschutzes funktioniert.

3.3.2.5. Auslagerung Nebelkammer, Proben mit LS2-Rußleitlack

Im Folgenden wird exemplarisch eine Übersicht von Proben mit LS2-Rußleitlack nach einer Auslagerung von 2W in der Nebelkammer gezeigt (

Abbildung 25). Die

Abbildung 26

Abbildung 28 zeigen die LSM-Darstellungen der vermessenen Proben. Der Rußleitlack LS2 ist eine eindeutige Weiterentwicklung des Rußleitlacks LS1 mit deutlich verbesserter Delaminationsbeständigkeit.

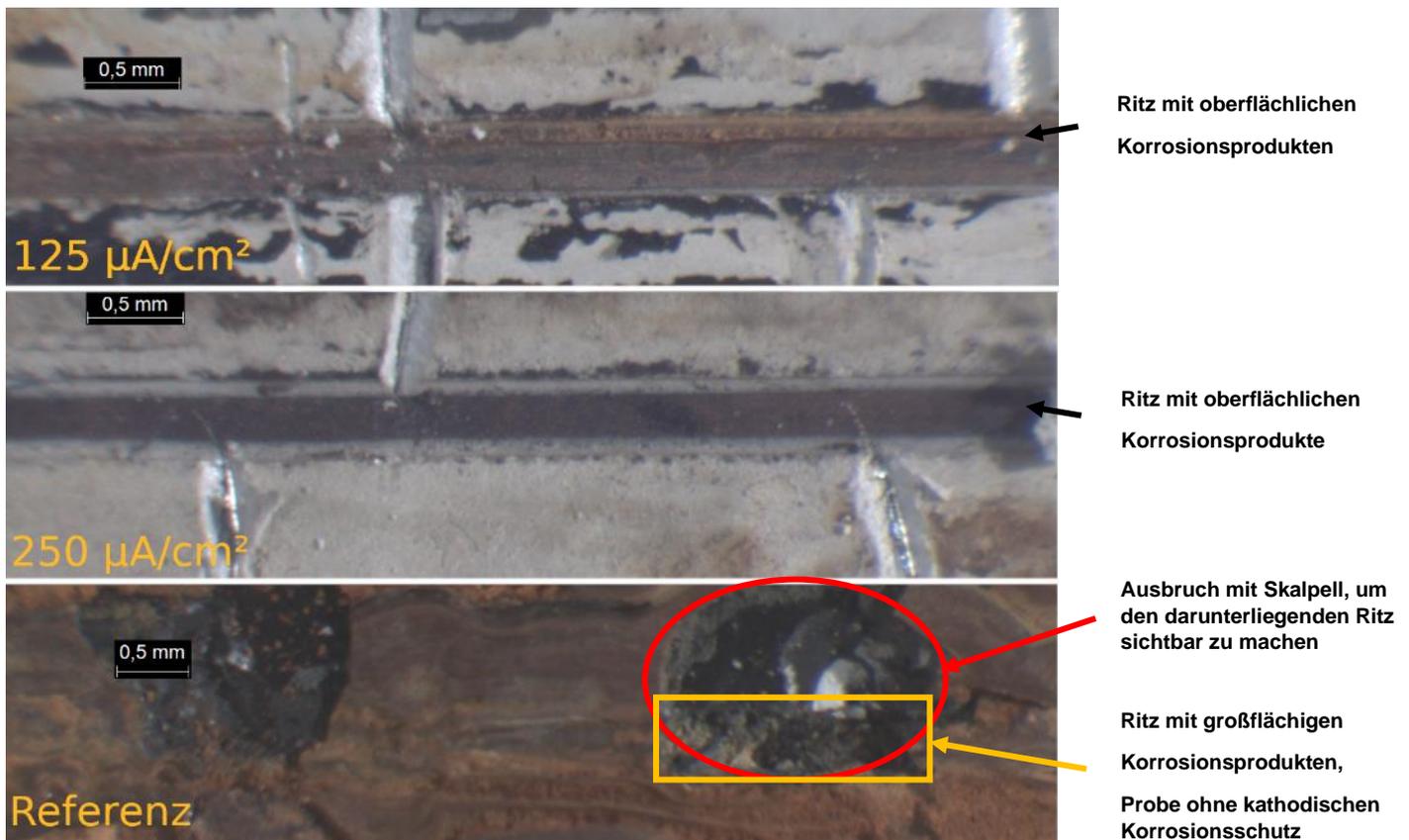


Abbildung 25 Proben mit LS2-Rußleitlack nach 2W Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Referenzprobe

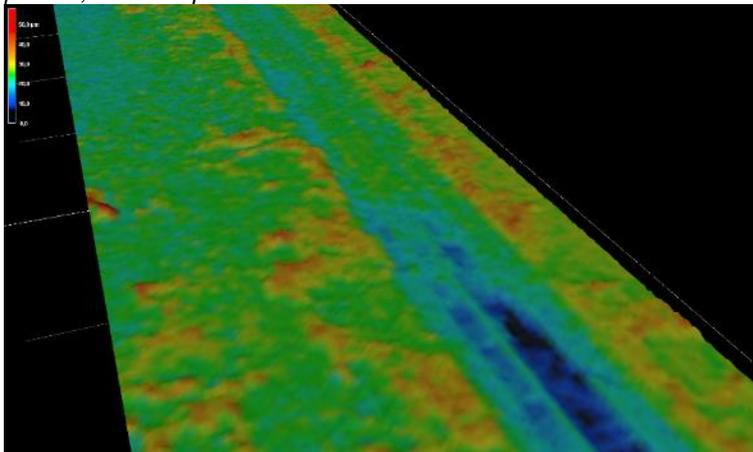


Abbildung 26 LSM-Darstellung der Probe mit LS2-Rußleitlack, 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom nach 2W Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = RT$

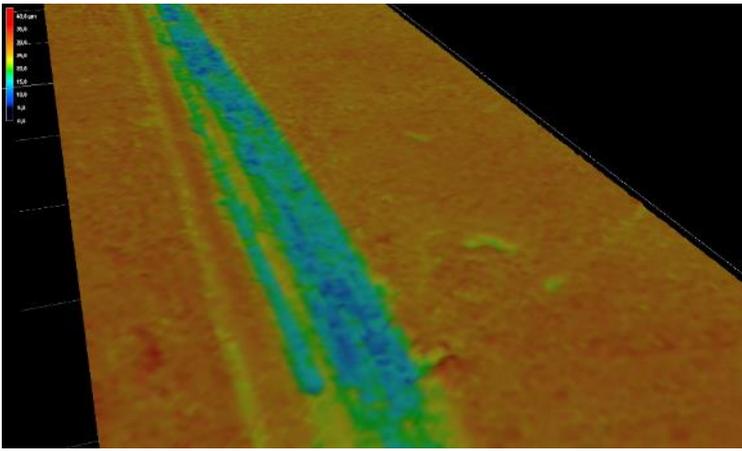


Abbildung 27 LSM-Darstellung der Probe mit LS2-Rußleitlack, 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom nach 2W Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = \text{RT}$

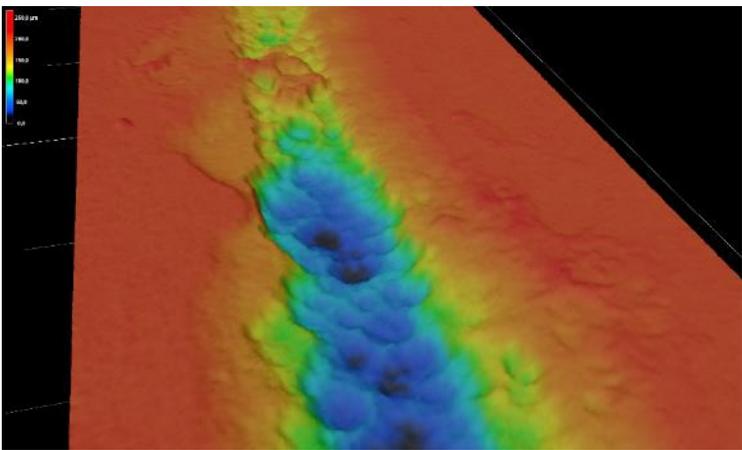


Abbildung 28 LSM-Darstellung der Probe mit LS2-Rußleitlack, Referenzprobe nach 2W Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = \text{RT}$

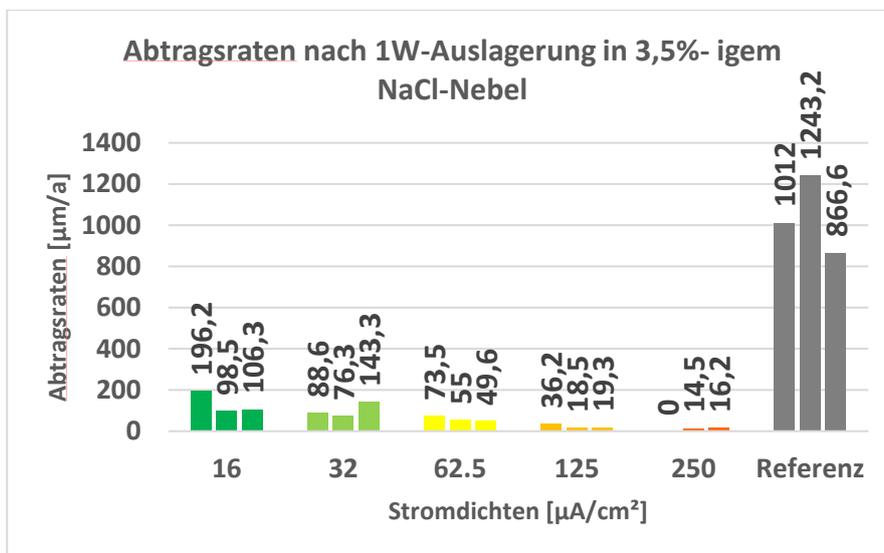


Abbildung 29 Abtragsraten der LS2-Rußlack-Proben nach 168 h (einer Woche) Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, $T = \text{RT}$

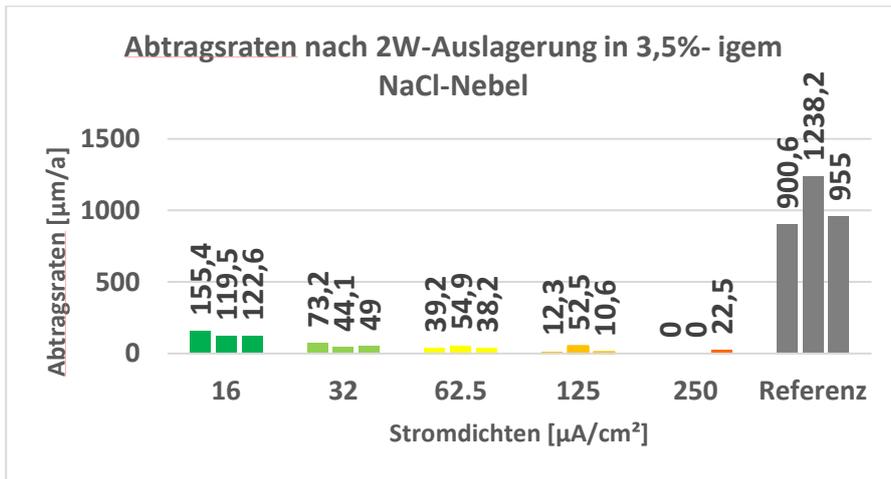


Abbildung 30 Abtragsraten der LS2-Rußlack-Proben nach 2 Wochen Auslagerung in 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT

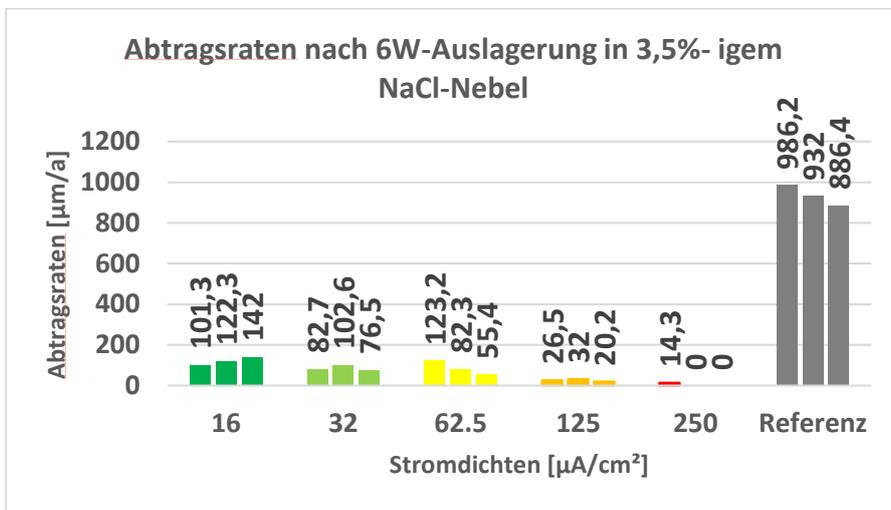


Abbildung 31 Abtragsraten der LS2-Rußlack-Proben nach 6 Wochen Auslagerung in

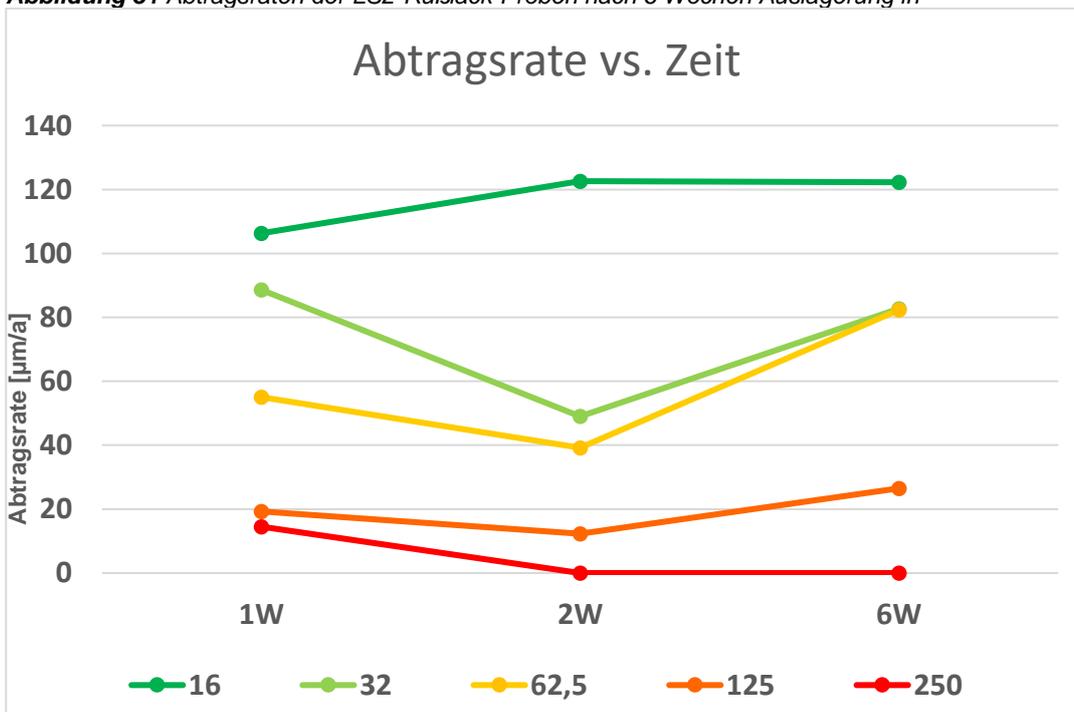


Abbildung 32 Abtragsrate der polarisierten/geschützten LS2-Rußlack-Proben aufgetragen gegen Zeit, ausgelagert in 3,5 %-igem NaCl-Nebel bei T = RT, Medianwerte

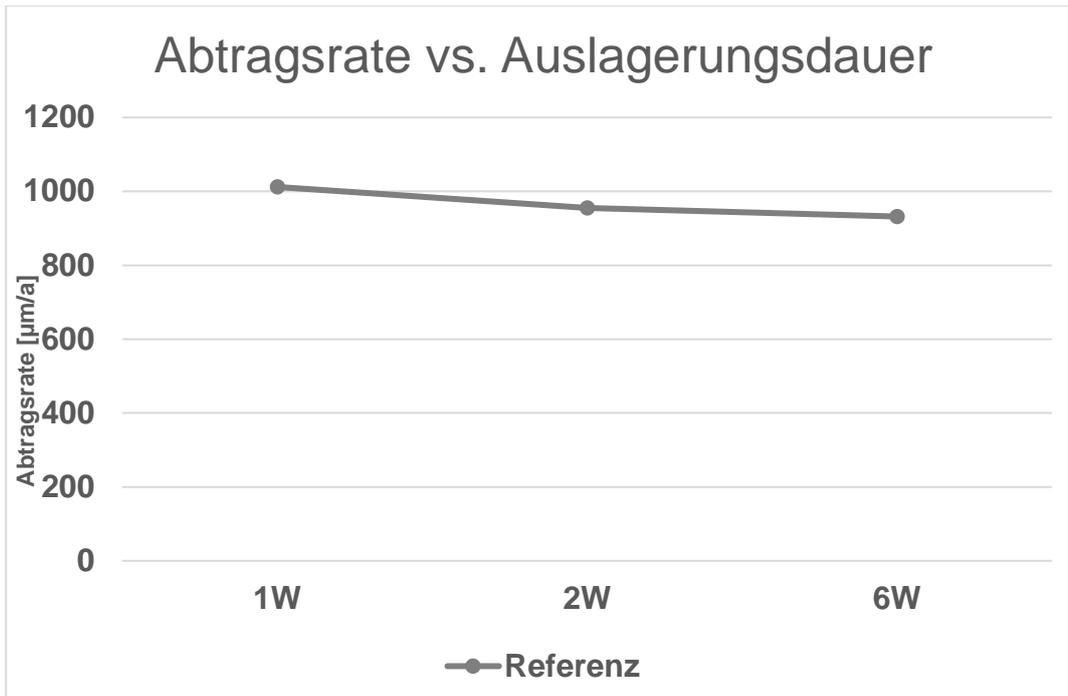


Abbildung 33 Abtragsrate der LS2-Referenzproben aufgetragen gegen Zeit, ausgelagert in 3,5 %-igem NaCl-Nebel bei $T = RT$

In den

Abbildung 29 -

Abbildung 33 ist die Auswertung des Korrosionsangriffs dargestellt. Die Ergebnisse des Rußleitlacks zeigen, dass ähnlich der LS1-Proben, ein kathodischer Korrosionsschutz über die Dauer von sechs Woche erfolgreich aufgebracht werden konnte. Wie Stereolupenuntersuchungen (

Abbildung 25) zeigen, sind bei den geschützten Proben wenig Korrosionsprodukte im Vergleich zur Referenzprobe zu erkennen. Der erkennbare rotbraune Schleier auf den polarisierten Proben ist darauf zurückzuführen, dass sich bei Beginn der Auslagerung kein vollständiger Elektrolytfilm ausgebildet hat und somit keine Schutzwirkung aufgebracht werden konnte. Eine vollständige Benetzung konnte nach ca. einer Stunde Auslagerungsdauer beobachtet werden. Wie die LSM-Darstellungen (

Abbildung 26

Abbildung 28) zeigen, weist die ungeschützte Referenzprobe nach bereits einer Woche Auslagerungsdauer wesentlich tiefere Korrosionsangriffe im Vergleich zu den kathodisch geschützten Proben auf ($125 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 15,0 \mu\text{m}/\text{a}$, $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 26,2 \mu\text{m}/\text{a}$, Referenz = $91 \mu\text{m}/\text{a}$). Zudem bilden sich bei der Referenzmessung auch deutlich sichtbar Angriffe in der Breite aus. Die ermittelten Abtragsraten spiegeln die Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes in Abhängigkeit vom aufgeprägten Schutzstrom wider. Die Proben mit aufgebrachtem Schutzstrom weisen nach einer Woche deutlich geringere Abtragsraten auf als die stromlosen Referenzproben ($16 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 41,1 - 96,3 \mu\text{m}/\text{a}$, $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 12,2 - 52 \mu\text{m}/\text{a}$, $62,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 38,9 - 70,5 \mu\text{m}/\text{a}$; $125 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 18 - 25,3 \mu\text{m}/\text{a}$, $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 28,8 - 32,5 \mu\text{m}/\text{a}$, Referenz = $793,5 - 1334 \mu\text{m}/\text{a}$). Nach zwei Wochen zeigen sich sogar tendenziell geringere Abtragsraten als bei den 1-wöchigen ausgelagerten Proben. Bei den Proben mit $125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Schutzstrom konnten bei zwei Messungen Abtragsraten bestimmt werden, welche im Bereich des durch das Normwerkzeugs eingebrachten Ritztiefe liegen und damit keine Korrosionsgeschwindigkeit mit der angewandten Methode bestimmt werden konnte.

Nach sechs Wochen Auslagerung steigt die Abtragsrate bei den Proben mit 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und 62,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufgebrachtem Schutzstrom im Vergleich zu der ein-/zweiwöchigen Messungen. Dies kann auf die zunehmende kathodische Delamination der Proben zurückgeführt werden, welche bei allen Schutzstromdichten, mit steigender Ausprägung bei höheren Stromdichten, beobachtet werden konnte. Durch die Enthftung, welche im Ergebnis eine Vergrößerung der Beschädigung bedeutet, reicht der auf eine bestimmte Fläche eingestellte kathodische Schutzstrom nicht mehr aus, um die Schutzwirkung zuverlässig zu gewährleisten.

Die Abtragsrate der Referenzmessungen sind nach zwei Wochen im Vergleich zur Messung nach einer Woche (1041 $\mu\text{m}/\text{a}$ vs. 1031 $\mu\text{m}/\text{a}$) praktisch unverändert, um nach sechs Wochen leicht abzufallen (934 $\mu\text{m}/\text{a}$). Die Abnahme kann auf die zunehmende Bildung von Korrosionsprodukten zurückgeführt werden, welche sich voluminös über den Spalt ausbreiten (siehe

Abbildung 25) und damit den Stoffaustausch mit der Umgebung inhibieren.

3.3.2.6. Auslagerung Salzsprühnebelkammer, LS1-Rußleitlack

Im Folgenden werden die Auslagerungsversuche in der Salzsprühnebelkammer detailliert aufgeführt. Die folgende Matrix gibt die aufgetragenen kathodischen Schutzstromdichten und die Dauer der Auslagerung wieder. Die Auslagerung erfolgte bei $T = 35^\circ\text{C}$ und in 5 %-igem NaCl-Nebel. Die Parameter der Messung sind in der Norm DIN EN ISO 9227 festgehalten.

Dauer	Schutzstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]					Referenz
	16	32	62,5	125	250	
24 h	-	-	-	-	-	-
1 W	3x	3x	3x	3x	3x	3x
2 W	3x	3x	3x	3x	3x	3x
6 W	3x	3x	3x	3x	3x	3x

Tabelle 9 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von LS1-Rußleitlack-Proben, in der Salzsprühnebelkammer nach DIN EN ISO 9227, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt

Im Folgenden werden die Abtragsraten und deren Änderung über die Auslagerungsdauer der Auslagerungen der LS1-Rußleitlackproben in der Salzsprühnebelkammer aufgelistet.

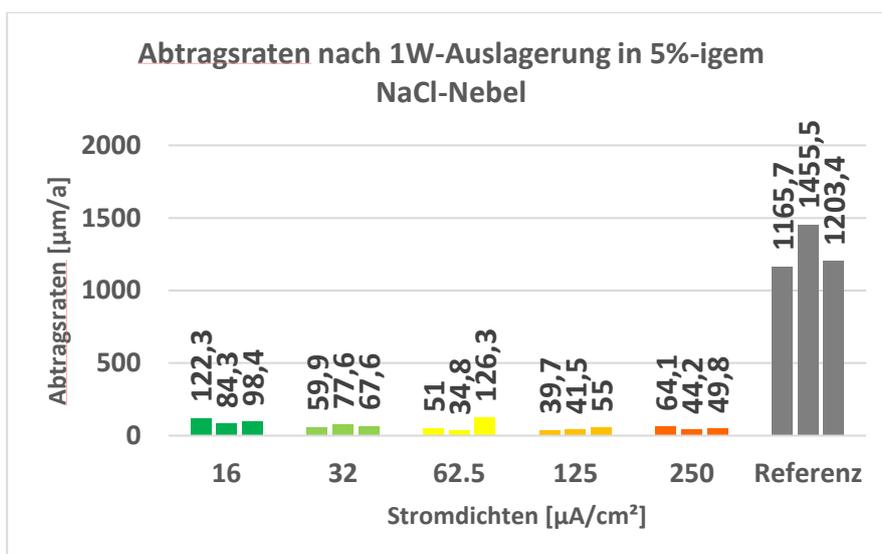


Abbildung 34 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach einer Woche Auslagerung in 5 %-igem NaCl-Nebel, $T = 35^\circ\text{C}$

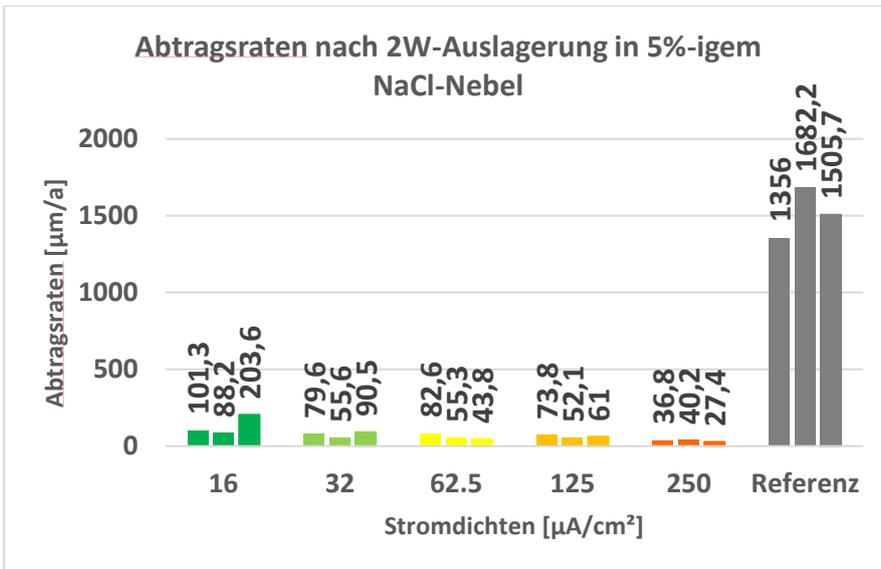


Abbildung 35 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 2 Wochen Auslagerung in 5 %-igem NaCl-Nebel, $T = 35^\circ\text{C}$

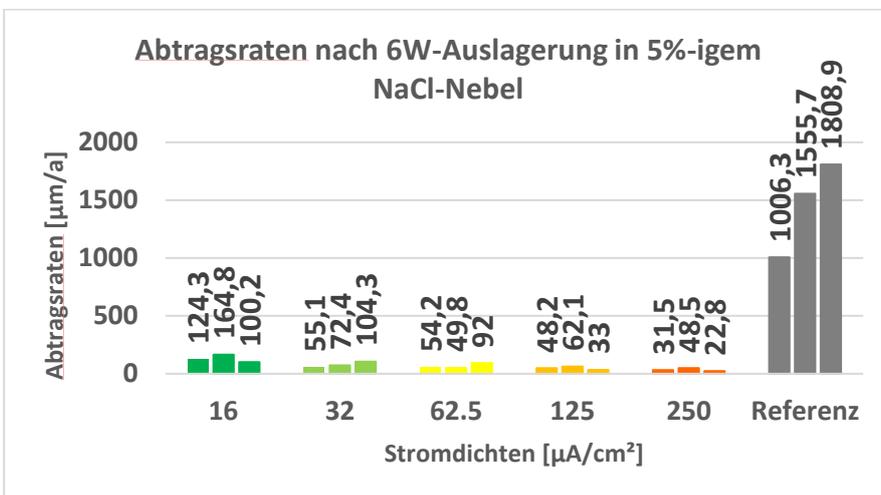


Abbildung 36 Abtragsraten der LS1-Rußlack-Proben nach 6 Wochen Auslagerung in 5 %-igem NaCl-Nebel, $T = 35^\circ\text{C}$

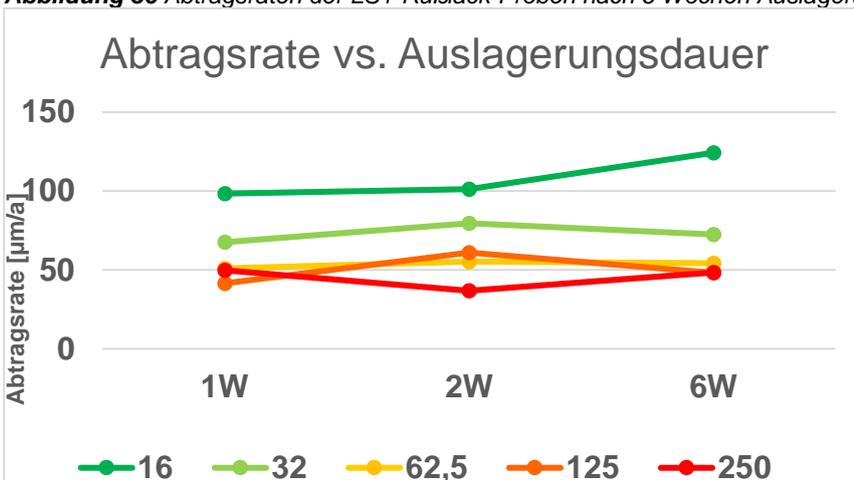


Abbildung 37 Abtragsrate der polarisierten/geschützten LS1-Rußlack-Proben gegen Zeit aufgetragen, ausgelagert in 5 %-igem NaCl-Nebel bei $T = 35^\circ\text{C}$, Medianwerte

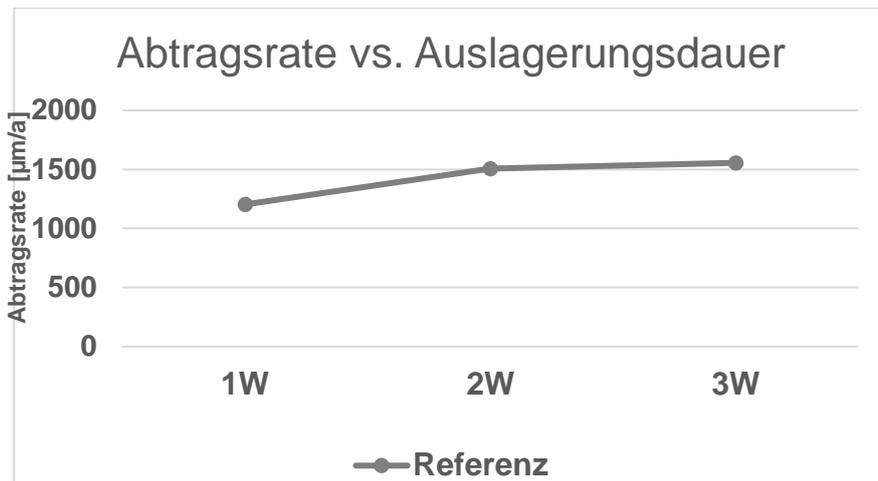


Abbildung 38 Abtragsrate der Referenzproben gegen Zeit aufgetragen, ausgelagert in 5 %-igem NaCl-Nebel bei $T = 35^{\circ}\text{C}$



Abbildung 39 Kathodische Delamination der LS1-Rußleitlackproben, links: direkt nach Entnahme, rechts: nach Abblasen mit Druckluft (Auslagerungsparameter: Nebelkammer, 3,5 %-iger NaCl-Nebel, $R = \text{RT}$, $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 6W Dauer)

Die Ergebnisse des LS1-Rußleitlacks (

Abbildung 34

Abbildung 38) zeigen, dass ein kathodischer Korrosionsschutz auch in der aggressiven Umgebung der Salzsprühnebelkammer nach DIN EN ISO 9227 über die Dauer von sechs Woche aufgebracht werden konnte. Wie die in

Abbildung 34

Abbildung 36 dargestellten Abtragsraten zeigen, konnte bei den bisherigen, in Salzsprühnebelkammer ausgelagerten Proben, die Korrosionsrate stark gesenkt werden. Im Vergleich zu den Auslagerungen in der Nebelkammer bei Raumtemperatur und niedrigerer NaCl-Konzentration fallen die Korrosionsraten höher aus.

Bei der 1-wöchigen Auslagerung wurde eine starke Reduktion der Abtragsraten erreicht

$16 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 84,3 - 122,3 \mu\text{m}/\text{a}$, $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 59,9 - 77,6 \mu\text{m}/\text{a}$,
 $62,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 34,8 - 126,3 \mu\text{m}/\text{a}$; $125 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 39,7 - 55 \mu\text{m}/\text{a}$,
 $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 49,8 - 96 \mu\text{m}/\text{a}$, Referenz = $1165,7 - 1455,5 \mu\text{m}/\text{a}$).

Nach zwei Wochen Auslagerungsdauer stieg auch die Abtragsrate bei allen Schutzstromdichten, ausgenommen bei der $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ -Proben

($16 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 88,2 - 101,3 \mu\text{m}/\text{a}$, $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 66,6 - 79,6 \mu\text{m}/\text{a}$, $62,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 55,3 - 82,6 \mu\text{m}/\text{a}$; $125 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 52,1 - 73,8 \mu\text{m}/\text{a}$, $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 36,8 - 40,2 \mu\text{m}/\text{a}$, Referenz = $1356 - 1682,2 \mu\text{m}/\text{a}$).

Die Abtragsraten nach sechs Wochen steigen wieder an ($16 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 124,3 \mu\text{m}/\text{a}$, $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 55,1 \mu\text{m}/\text{a}$, $62,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 92 \mu\text{m}/\text{a}$, Referenz = $1006,3 \mu\text{m}/\text{a}$). Dies kann, analog zu der sechswöchigen Auslagerung in der Nebelkammer bei Raumtemperatur darauf zurückgeführt werden, dass eine kathodische Delamination der Lackschichten auftritt, welche die zu schützende Oberfläche vergrößert, diese wurde auch diesmal bei allen Proben (auch Referenzproben) festgestellt, mit steigender Ausprägung bei höheren Stromdichten. Da der Schutzstrom zu Beginn der Messung auf eine vorgegebene Fläche (des Ritzes) eingestellt wird, reicht dieser im Laufe der Auslagerung nicht mehr aus, um einen kathodischen Korrosionsschutz zuverlässig aufzuprägen.

Die Abtragsratenänderung der Referenzmessung in der Salzsprühnebelkammer treten ähnlich in der Auslagerung in der Nebelkammer in Erscheinung. Im Verlauf von einer Woche zu zwei Wochen Auslagerungsdauer steigt die Korrosionsrate, um dann nach sechs Wochen wieder abzufallen. Zurückzuführen ist dieser Umstand auch hier auf die Bildung ritzausfüllender, voluminöser Korrosionsprodukte, welche den Stoffaustausch und damit auch die Korrosion auf niedrigere, aber dennoch relativ hohe Werte, zu beschränken.

3.3.2.7. Freibewitterung, LS2-Rußleitlack

Im Folgenden werden die Auslagerungsversuche (Freibewitterung) detailliert aufgeführt. Die folgende Matrix gibt die aufgebrachten kathodischen Schutzstromdichten und die Dauer der Auslagerung wieder. Die Auslagerung erfolgte an der Atmosphäre im Bereich der Fachhochschule Südwestfalen, um die Korrosionseinflüsse einer urbanen Umwelt auf das LS2-Lacksystem zu untersuchen. Die Korrosivitätskategorie wird allgemein in städtischer Umgebung in Deutschland mit C3 angenommen.

Dauer	Schutzstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]					
	16	32	62,5	125	250	Referenz
6 W	-	3x	3x	-	3x	3x

Tabelle 10 Auslagerungsdauer und Schutzstromdichte von LS2-Rußleitlack-Proben, Freibewitterung, mit Angabe der Auswahl der Wiederholungen, - = nicht durchgeführt

Im Folgenden werden die Abtragsraten und deren Änderung über die Auslagerungsdauer in der Freibewitterung der LS1-Rußleitlackproben dargestellt.

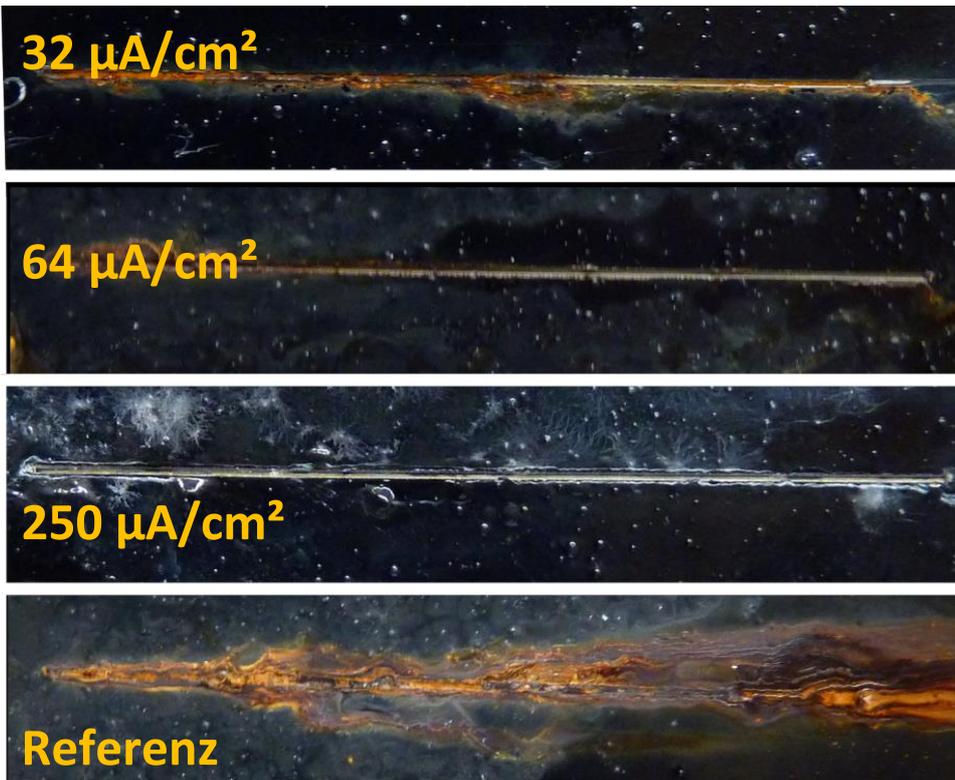


Abbildung 40 Proben mit LS2-Rußleitlack nach 6W Freibewitterung, gut zu erkennen ist die Korrelation von Korrosionsangriff und Schutzstromdichte

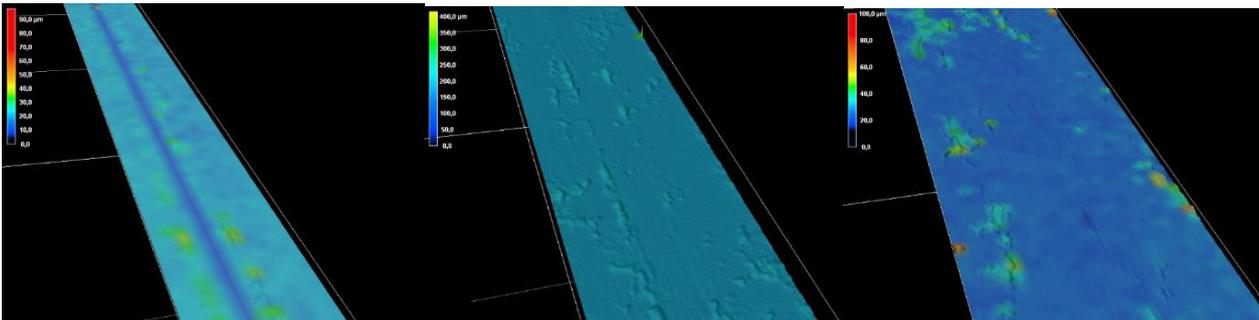


Abbildung 41 LSM-Darstellung der Probe mit LS2-Rußleitlack, Links: 32 µA/cm² Schutzstrom, Mitte: 64 µA/cm² Schutzstrom, Rechts: 250µA/cm² Schutzstrom, jeweils nach 6W Freibewitterung

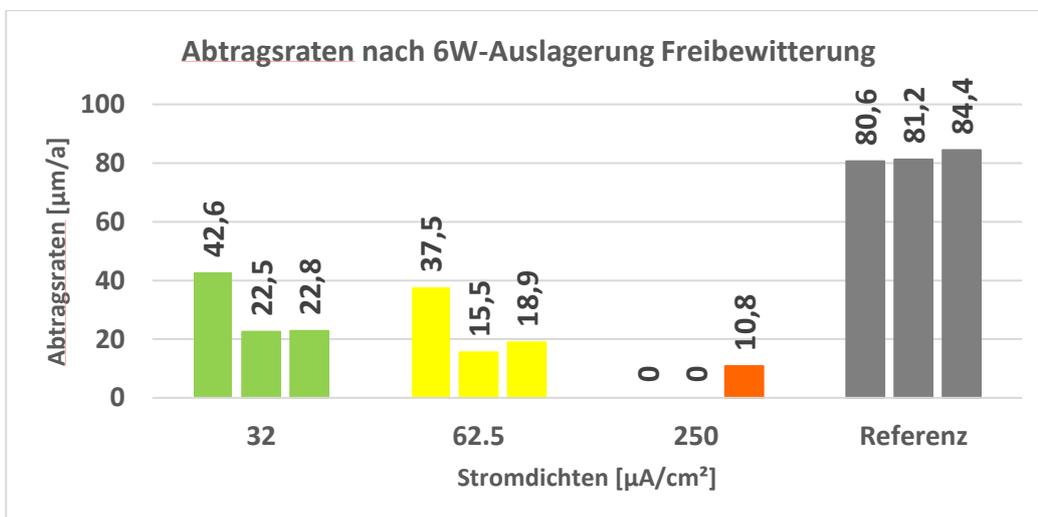


Abbildung 42 Abtragsraten der LS2-Rußlack-Proben nach 6 Wochen Freibewitterung

Die Ergebnisse des LS2-Rußleitlacks zeigen, dass ein kathodischer Korrosionsschutz unter Freibewitterung in Iserlohn auf die Proben aufgebracht werden konnten. Wie die in

Abbildung 42 dargestellten Abtragsraten zeigen, konnte bei den, der Freibewitterung ausgesetzten Proben, die Korrosionsrate stark gesenkt werden. Verglichen mit der Auslagerung in aggressiveren chloridhaltigen Medien, ist die Korrosionsrate bedeutend geringer.

Bei der 6-wöchigen Auslagerung wurde eine starke Reduktion der Abtragsraten erreicht

($32 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 22,5 - 42,6 \mu\text{m}/\text{a}$, $62,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 15,5 - 37,5 \mu\text{m}/\text{a}$;
 $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 0 - 10,8 \mu\text{m}/\text{a}$; Referenz = $80,6 - 84,4 \mu\text{m}/\text{a}$).

Eine Delamination konnte nicht beobachtet werden.

3.3.3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Zwischenfazit

Die Versuche mit den Cu-Flakes und Al-Granulat zeigen, dass mit diesen leitfähigen Pigmenten im Lack kein zuverlässiger kathodischer Korrosionsschutz erreicht werden kann. Diese Lacke neigen durch die Eigenkorrosion der Cu- und Al-Pigmente zu einem Nachlassen des kathodischen Korrosionsschutzes, was durch die anodische Polarisierung noch verstärkt wird. Durch die abnehmende Leitfähigkeit des Lacks verschlechtert sich die kathodische Korrosionsschutzwirkung. Die Versuche mit dem Ag/Glas-Leitlack zeigen, dass mit diesem Lack ein kathodischer Korrosionsschutz im Sinne des Projekts prinzipiell erreicht werden kann. Im Rahmen der Auslagerung wurde eine Reduktion der Abtragsraten um >80 % erreicht. Das getestete Lacksystem mit AG-Pigmenten ist in vorliegender Kombination mit Grundierung und Decklack anfällig für kathodische Delamination, welche im Ausmaß mit steigender Schutzstromdichte zunahm.

Der LS1-Rußlack zeigte in den Auslagerungsversuchen über sechs Wochen, dass der Lack in der Nebelkammer bei 3,5 %-igem NaCl-Nebel und Raumtemperatur als auch unter verschärften Bedingungen (5 %-igem NaCl-Nebel und $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$) in der Salzsprühnebelkammer eine deutliche Verringerung der Korrosionsraten durch Aufprägen eines kathodischen Schutzstromes erreichen kann. Hier konnte in zwei Fällen eine Reduktion der Abtragsraten auf unter $10 \mu\text{m}/\text{a}$ erreicht werden. Eine Degradation des Rußleitlacks in Bezug auf die Leitfähigkeit konnte über die Dauer von sechs Wochen nicht festgestellt werden, doch zeigt sich auch dieser Lack in Kombination mit dem Decklack und Grundierung anfällig gegenüber kathodischer Delamination (siehe

Abbildung 39) welche ebenfalls im Ausmaß mit steigender Korrosionsschutzdichten zunahm. Eine Optimierung der Eigenschaften der Lacke hinsichtlich der Delaminationsbeständigkeit wurde mit dem LS2-Rußleitlack angestrebt und konnte erreicht werden.

Die Auslagerungen des auf die Lackchemie abgestimmten LS2-Rußleitlack zeigen, dass das Delaminationsverhalten verbessert werden konnte. In dem Freibewitterungsversuch konnte bei allen Schutzstromdichten keine kathodische Delamination festgestellt werden. Auch wurde beim LS2-Rußlack deutlich konsistentere, niedrigere (in einigen Fällen unter der Ritzeintragstiefe) Abtragsraten bei Schutzstromdichten $\geq 125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht.

Im Folgenden werden die abschließend ermittelten Eigenschaften der Lacke hinsichtlich Korrosionsschutzeigenschaften und Delaminationsverhalten zusammenfassend dargestellt:

Leitlack	Stromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Korrosion	Delamination	Auslagerungsdauer
Nebelkammer, 3,5 %-igem NaCl-Nebel, T = RT				
LS1-Ruß	16	--	+	6 W
	32	--	++	6 W
	62,5	--	++	6 W
	125	--	+	6 W
	250	--	++	6 W
	Referenz	O	O	6 W
Al-Flakes *	125	O	O	24 h
	250	O	O	24 h
	Referenz	O	O	24 h
Cu-Flakes *	125	O	O	1 W
	250	O	O	1 W
	Referenz	O	O	1 W
LS2-Ruß	16	--	O	6 W
	32	--	O	6 W
	62,5	--	+	6 W
	125	--	+	6 W
	250	---	+	6 W
	Referenz	O	O	6 W
Salzsprühnebelkammer, 5 %-igem NaCl-Nebel, T = 35 °C				
LS1-Ruß	16	--	+	6 W
	32	--	+	6 W
	62,5	--	++	6 W
	125	--	++	6 W
	250	--	+++	6 W
	Referenz	O	O	6 W
Freibewitterung				
LS2-Ruß	32	--	--	6 W
	62,5	--	--	6 W
	250	--	--	6 W
	Referenz	0	0	6 W

Tabelle 11 Qualitative Beurteilung der Ergebnisse der einzelnen Messungen, * = Kein durchgängiges Aufprägen des Schutzstroms möglich

+++	Sehr viel stärker als Referenzmessung
++	wesentlich stärker als Referenzmessung
+	etwas stärker als Referenzmessung
O	ähnlich der Referenzmessung
-	etwas weniger als Referenzmessung
--	wesentlich weniger als Referenzmessung
---	Sehr viel weniger als Referenzmessung

3.4. Entwicklung der Elektronik und des Sensorsystems

Die Realisierung des entwickelten Elektronikkonzepts aus

Abbildung 6 wird nachfolgend erläutert. Über einen Bipolartransistor in Kollektorschaltung wird eine Spannung die über den Digital/Analogwandler vom Mikrocontroller berechnet und ausgegebenen wird, als Schutzspannung auf die Basissensoranordnung geschaltet. Zur Kompensation der Basis-Emitter-Spannung wird die Ausgangsspannung des ADC um 0,6 V erhöht. Die Messung der Ströme in der Leitschicht erfolgt über die Shunts R_{S1} und R_{S2} . Die High-Side Strommessung bedingt hohe und dynamische Gleichtakt-Eingangsspannungen. Bei der Realisierung der Sensorelektronik war daher insbesondere auch auf eine hohe Gleichtaktunterdrückung zu achten. Ein Differenzverstärker kann die gewünschte Genauigkeit nicht erreichen, daher soll ein diskret aufgebauter Instrumentierungsverstärker zum Einsatz kommen, dieser erhöht die Genauigkeit erheblich.

3.4.1. Messung mittels ADC

Die Ausgangsgröße des Instrumentierungsverstärkers wird auf einen Eingang des Mikrocontrollers geschaltet, welcher einen ADC beinhaltet. Dieser ADC vergleicht die Eingangsgröße mit einer Referenzspannung, um diese zu bestimmen. Für eine präzise Messung der Eingangsgröße, muss die Referenzspannung so präzise wie möglich sein. Hierzu wird der Schaltung eine Referenzspannungsquelle hinzugefügt. Das resultierende Messergebnis ist proportional dem Verhältnis dieser Spannungen. Bei der Verwendung eines ADC mit 12 Bit ergeben sich $2^{12} = 4096$ Quantisierungsstufen. Diese können theoretisch mit dem CC2650 mit 200ks/s (200.000 Samples pro Sekunde) abgetastet werden. Die Auflösung des ADC berechnet sich durch die Subtraktion der Spannungen ($V_{ref+} - V_{ref-}$) dividiert durch die Quantisierungsstufen. Somit ergibt sich bei einer Referenzspannung von 4,095V eine Auflösung von 1mV. Somit ergibt sich eine (maximale) Genauigkeit von 0,025% vom Endwert. Zur Vermeidung von Digitalisierungsfehlern soll die Referenzspannung der einem halben LSB (Least-Significant Bit) entsprechenden Spannung genau sein, dies entspricht 0,0125%. Daraus ergibt sich eine Stabilität für die Referenzspannung von mindestens 0,5mV. Mögliche Referenzspannungsquellen sind der LM336 oder der LT1021.

3.4.2. Der ESP32-WROOM

Während der Projektlaufzeit wurde von dem ursprünglich gewählten Mikrocontroller CC2650 auf den ESP32-WROOM gewechselt. Die Weboberfläche zur Messdatenpräsentation bietet eine offene Schnittstelle zur Darstellung der Messdaten. Durch den Einsatz des ESP32, der sowohl einen BLE als auch einen WLAN-Transmitter besitzt, können diese Anforderungen erfüllt werden. Abbildung 43 zeigt eine Übersicht der Funktionen des ESP32.

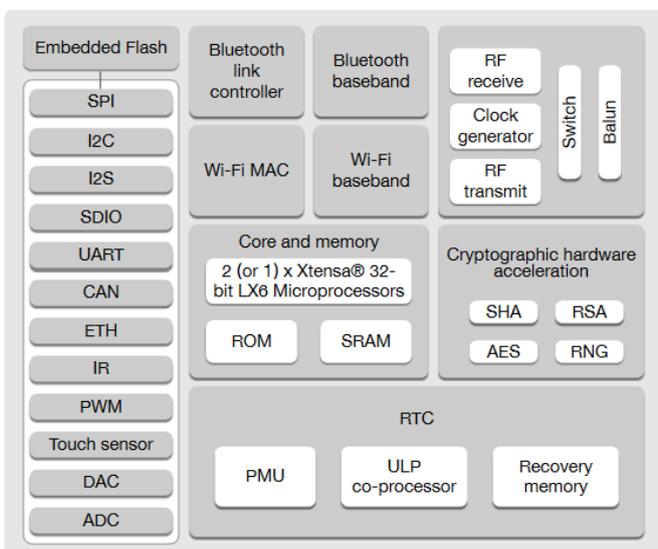


Abbildung 43 Blockdiagramm ESP32

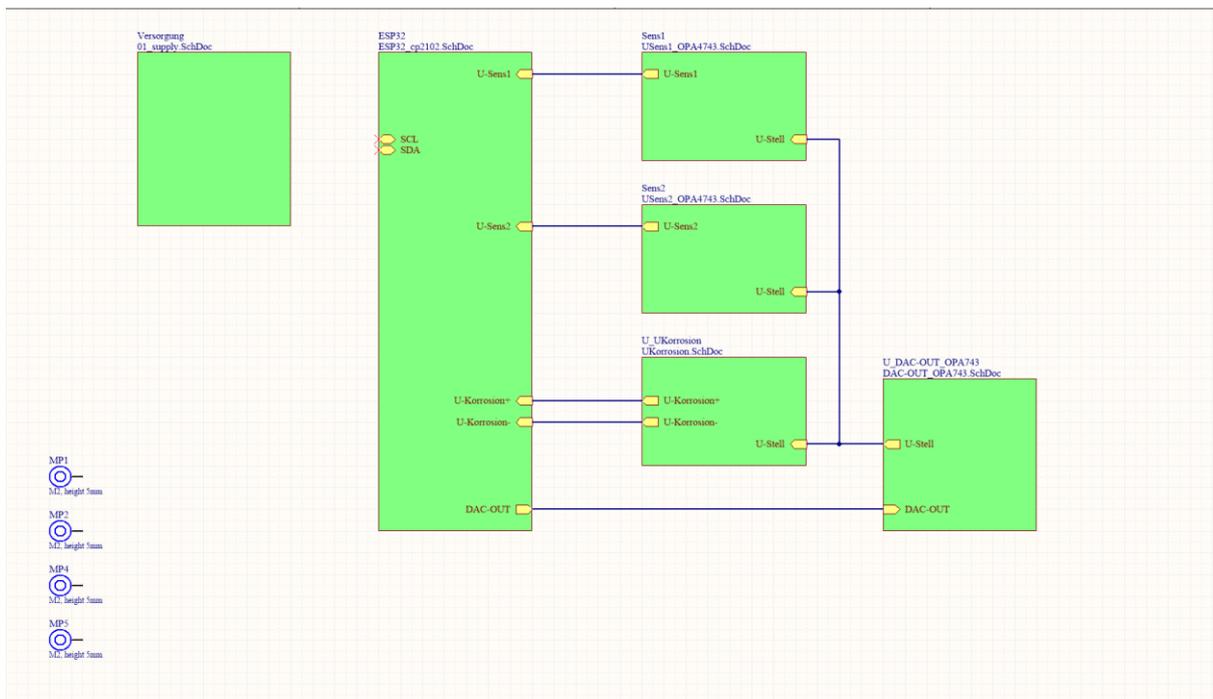


Abbildung 45 Top Sheet Messelektronik mit ESP32

3.4.4. Layout Entwicklung

Bei der Layout Entwicklung werden zunächst die Einzelkomponenten des Messsystems in Gruppen zusammengefasst und in einem Schaltplan überführt. Diese werden elektrotechnisch miteinander verschaltet und in ein Layout (PCB) übertragen, indem die einzelnen Bauteile nach der Platzierung auf der Leiterkarte durch Leiterbahnen miteinander elektrisch verbunden werden. Dabei sind mögliche Störbeeinflussungen zu beachten. So sind beispielsweise Signal- und Lastkreise räumlich getrennt und möglichst kurze Signalwege gewählt.

In

Abbildung 45 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ist das Top Sheet mit dem ESP-32 und den einzelnen Funktionsblöcken dargestellt, welche über Ports untereinander verbunden sind.

Auf der linken Seite befindet sich der Funktionsblock für die Spannungsversorgung, in der Mitte links der ESP-32, rechts daneben die einzelnen Funktionsblöcke für die Sensorik und auf der rechten Seite der Funktionsblock für die Schutzspannung.

Die Spannungsversorgung kann über eine 5V-USB-Schnittstelle, oder über eine externe Spannungsversorgung realisiert werden. In Abbildung 46 ist eine Übersicht der Spannungsversorgung, sowie den unterschiedlichen Masseverbindungen zu sehen. Die +5V-USB werden über einen Mikro-USB-Stecker an die Platine angeschlossen und über einen Schalter S1 geschaltet werden. In den beiden Funktionsblöcken sind die Spannungsversorgungen für den analogen und den digitalen Teil der Messelektronik aufgeteilt.

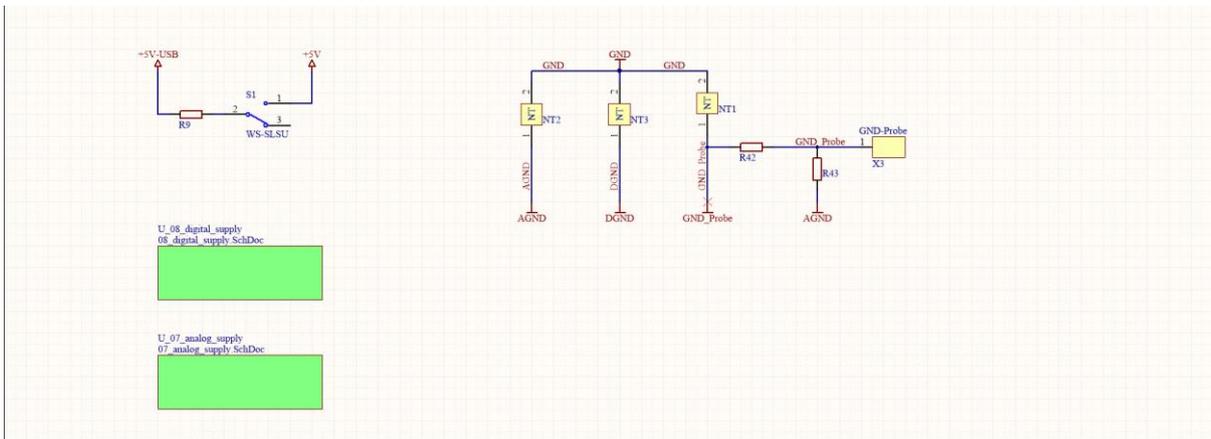


Abbildung 46 Übersicht Spannungsversorgung

Die digitale Spannungsversorgung wird mittels LDO AMS1117 umgesetzt. Dieser Linearregler hat eine Ausgangsspannung von 3,3V und liefert einen Ausgangsstrom von 1A bei einer Dropout Spannung von unter einem Volt, siehe

Abbildung 47.

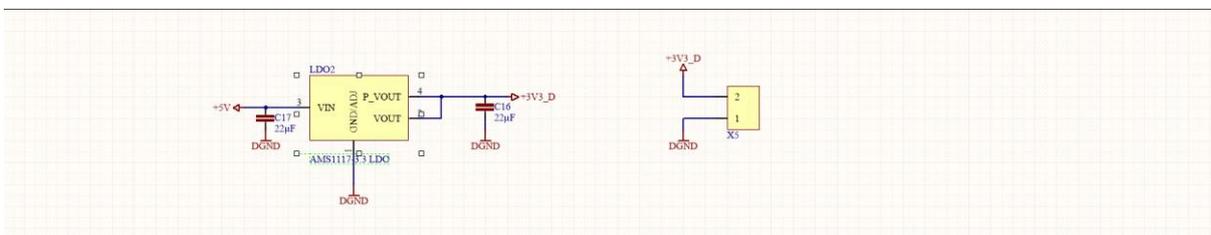


Abbildung 47 Digitale Spannungsversorgung LDO AMS1117

Die analoge Spannungsversorgung beinhaltet zum einen die positive Versorgungsspannung von +3,3V und die negative Spannungsversorgung von -3,3V. Die Erzeugung der positiven Versorgungsspannung von +3,3V wird mittels TPS70933 realisiert. Dieser Linearregler hat eine Ausgangsspannung von +3,3V bei einem Ausgangsstrom von 150 mA. Die negative Versorgungsspannung wird mit einer Ladungspumpe und einem nachgestellten Linearregler umgesetzt. Zunächst wird mit dem LT1054 eine negative Spannung von -4,0V erzeugt, welche mittels negativen Linearregler XC6902 auf -3,3V ausgeregelt wird. In

Abbildung 48 ist der Schaltplan der beiden Linearregler sowie der Ladungspumpe zu sehen. Über die Klemme X4 kann eine externe Versorgungsspannung angelegt werden. Die beiden Widerstände R10 und R11 dienen Umschaltung der Versorgungsspannung.

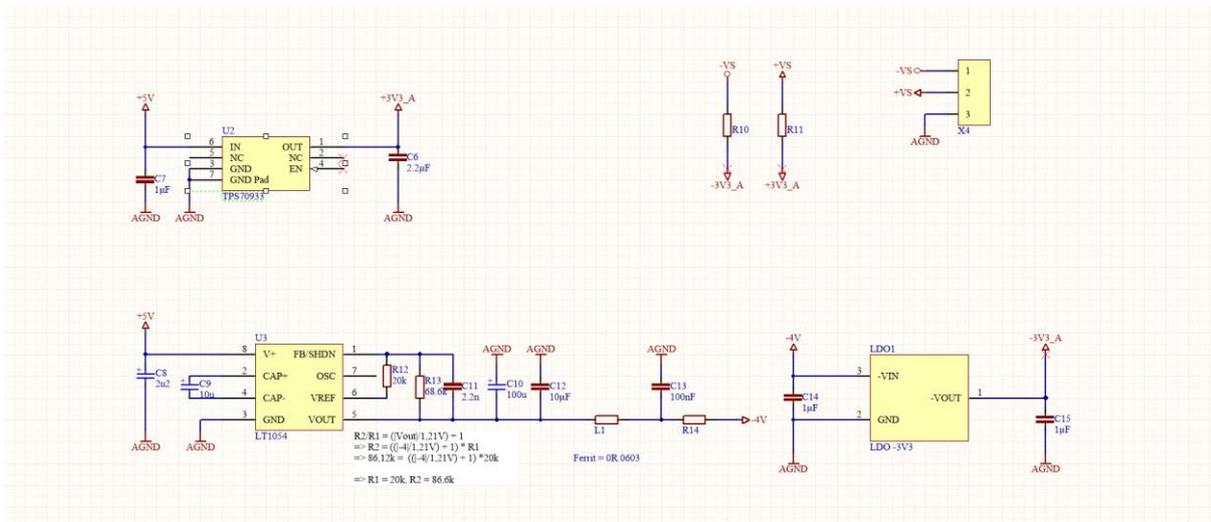


Abbildung 48 Analoge Spannungsversorgung

Die Messung der einzelnen Teilströme zur Bestimmung der Defektstelle erfolgt anhand zwei diskret aufgebauter Instrumentierungsverstärker. Diese präzise Operationsverstärker-Schaltung mit sehr hochohmigen Eingängen im Bereich von typischerweise $10^9 \Omega$ bis $10^{12} \Omega$ ist ideal für den Einsatz da sie die Probe nicht belastet. Der diskrete Aufbau erfolgt anhand eines Operationsverstärkers OPA-4743 in einem 4-fach Gehäuse. Durch diese Anordnung werden Störeinflüsse minimiert und zudem sind die einzelnen OPs thermisch gekoppelt.

Abbildung 49 ist der Aufbau des Instrumentierungsverstärkers Sens1 zu sehen.

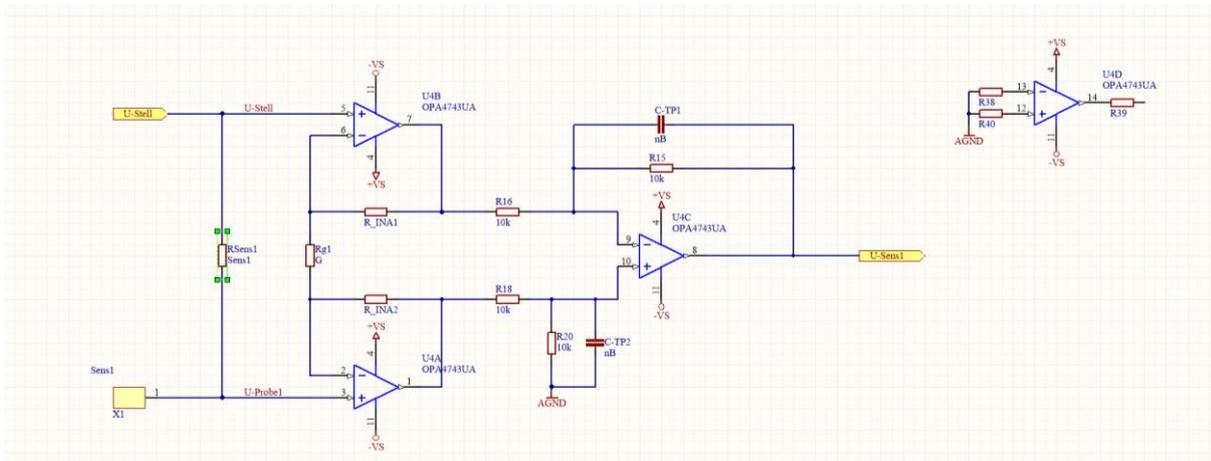


Abbildung 49 Instrumentierungsverstärker Sens1

Über den Port U-Stell, wird die Regelgröße über den Shunt Widerstand R_{Sens1} und der Klemme X1 auf die Probe geschaltet. Der dabei fließende Strom verursacht einen Spannungsabfall am Widerstand R_{Sens1} , dieser wird über den Instrumentierungsverstärker verstärkt und über den Port U-Sens1 an den ADC des ESP-32 geschaltet.

Der Aufgabe des Instrumentierungsverstärker Sens2 ist symmetrisch dem Aufbau des Sens1 und ist in

Abbildung 50 dargestellt.

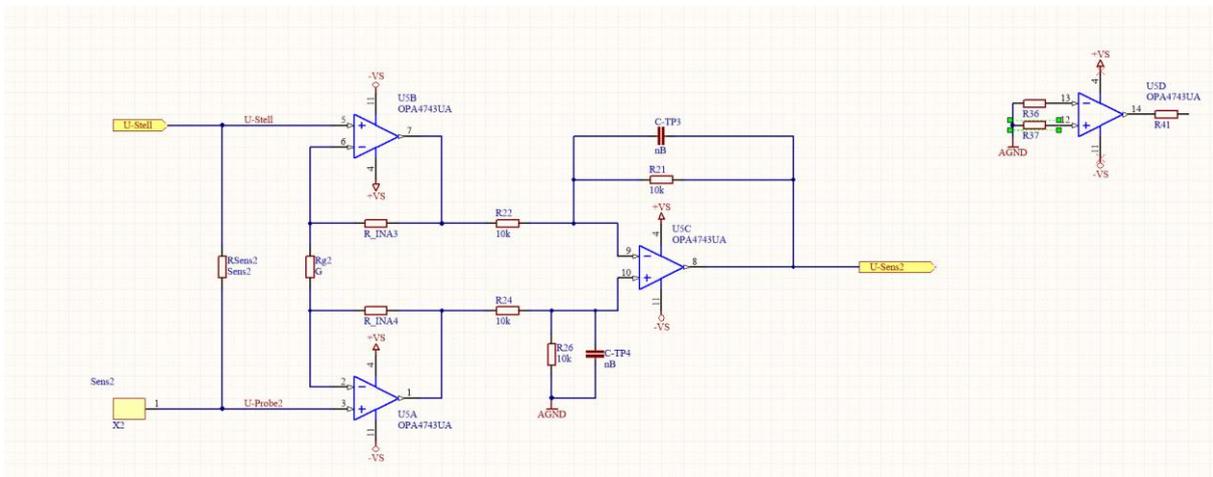


Abbildung 50 Instrumentierungsverstärker Sens2

Wie zuvor wird bei dem RSens2 über den Port U-Stell die Regelgröße über den Shunt Widerstand RSens2 und der Klemme X2 auf die Probe geschaltet. Der dabei fließende Strom verursacht einen Spannungsabfall am Widerstand RSens2, dieser wird über den Instrumentierungsverstärker verstärkt und über den Port U-Sens2 an den ADC des ESP-32 geschaltet. Die Regelgröße wird über den DAC-OUT des ESP-32 ausgegeben und auf einen Inverter geschaltet. Das Ausgangssignal des ESP-32 ist positiv gegenüber der Systemmasse und muss invertiert werden, um eine negativer Regelgröße auf die Probe schalten zu können.

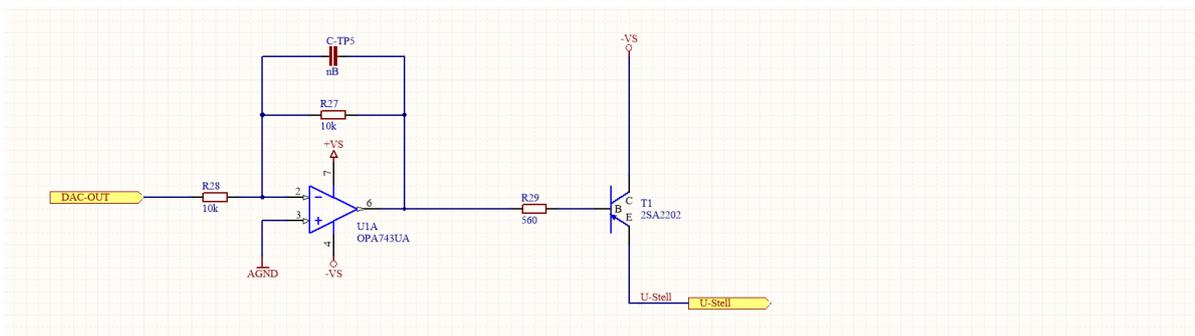


Abbildung 51 Invertierender Operationsverstärker DAC-OUT

Die Messung der Korrosionsspannung erfolgt zum einem im positiven Bereich mittels einer nichtinvertierende Operationsverstärkerschaltung, dessen Verstärkung über die Widerstände R34 und R53 eingestellt werden kann. Die Messung der negativen Korrosionsspannungsanteile wird über eine invertierende Operationsverstärkerschaltung mit vorgeschaltetem Impedanzwandler realisiert. Der Impedanzwandler trennt die Probe galvanisch von der Messelektronik, um eine Beeinflussung der Messgröße zu vermeiden.

Abbildung 52 zeigt die beiden Schaltungen zur Korrosionsspannungsmessung.

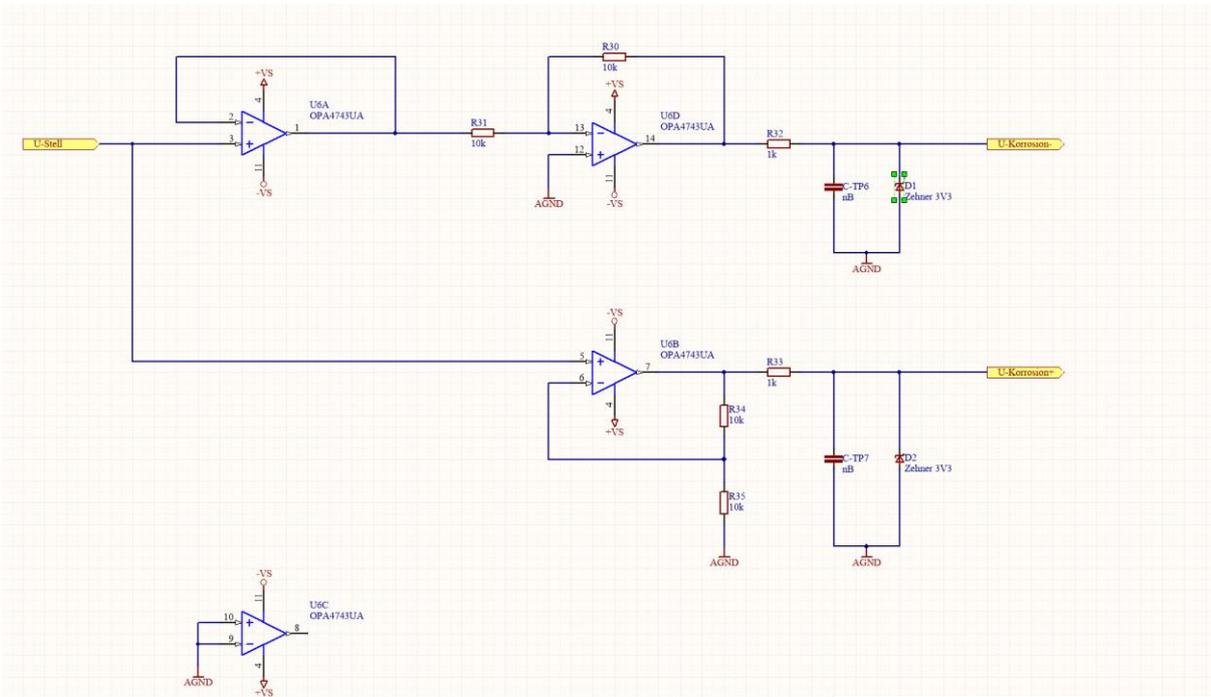


Abbildung 52 Operationsverstärkernetzwerk zur Bestimmung der positiven und negativen Korrosionsspannung

Die einzelnen Steuer- und Messsignale werden dem ESP-32 aufgelegt und dort verarbeitet. Die Beschaltung des ESP-32 ist in

Abbildung 53 dargestellt.

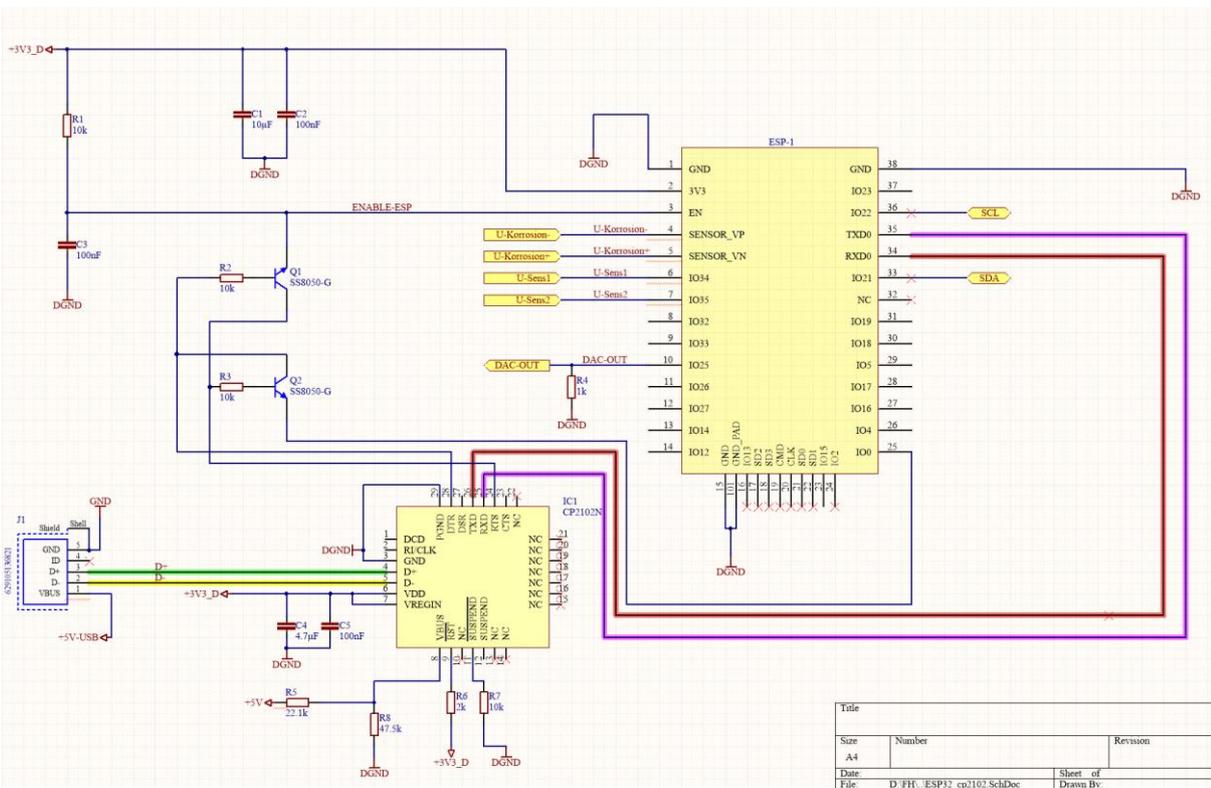


Abbildung 53 ESP-32 mit seiner Beschaltung

Die Versorgungsspannung des ESP-32 wird mittels der digitalen 3,3V bereitgestellt. Die Transistoren Q1 und Q2 dienen der Programmierschnittstelle und werden zum Übertragen der

Firmware benötigt. Über den USB-Port und einem USB zu UART Umsetzer CP2102N, wird der ESP-32 über die Steuerleitungen TX und RX (UART) programmiert. Weiter wird über den CP2102N die Pegelspannung der Datensignale D+ und D- von +5V-USB auf die Versorgungsspannung des ESP-32 von 3,3V herabgesetzt, um eine störungsfreie Datenkommunikation zu gewährleisten. Die einzelnen Ein- und Ausgänge U-Korrosion+, U-Korrosion-, U-Sens1, USens2 und DAC-OUT sind über entsprechende Ports an dem ESP-32 angeschlossen. Das resultierende Layout aus den obigen Schaltplänen ist in

Abbildung 54 dargestellt.

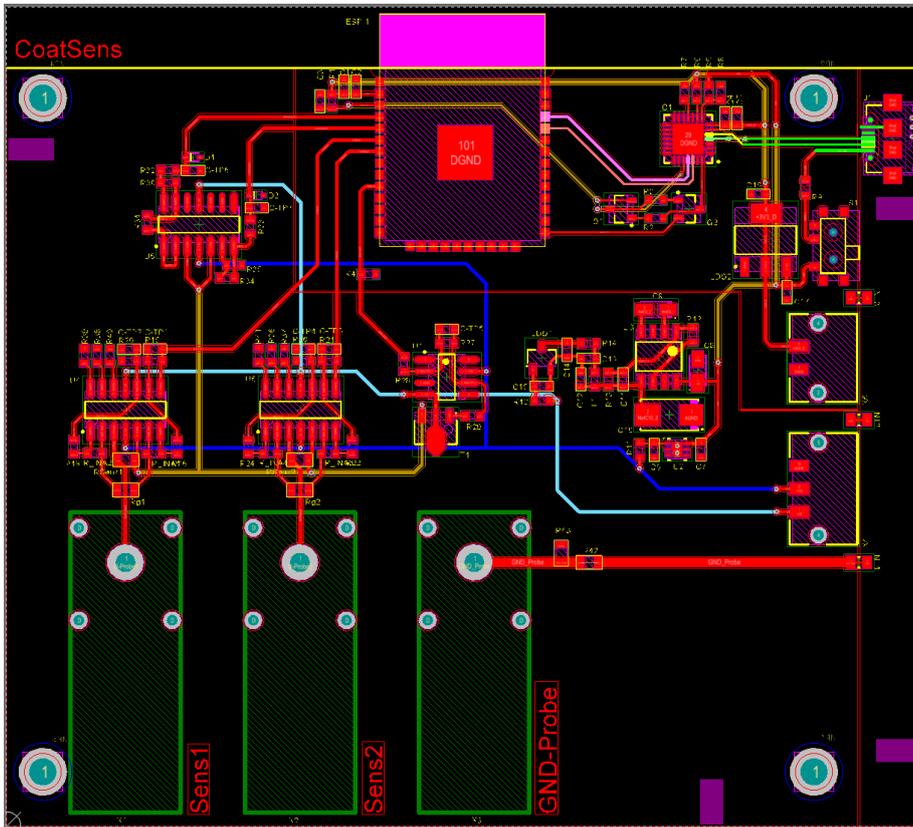
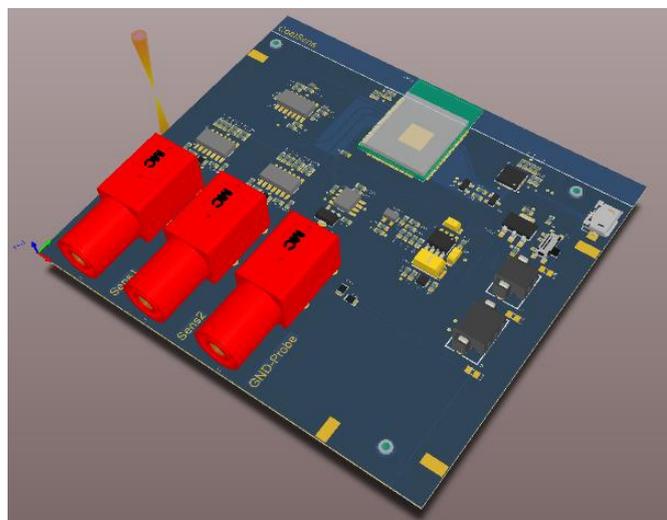


Abbildung 54 PCB-Layout der Messelektronik mit ESP-32 und Anschlussklemmen (grün)

Mittig der Platine befindet sich das ESP-32 Modul, auf der rechten Seite befindet sich der Mikro-USB Anschluss mit dem USB zu UART Umsetzer CP2102N und unterhalb des Mikro-USB befindet sich der Schalter S1 gefolgt von den Linearreglern zur Bereitstellung der Spannungsversorgungen. Die Eingangsklemmen für die Messleitungen, gefolgt von den Instrumentierungsverstärkern zur Aufbereitung der Messsignale von USens1 und USens2 befinden sich auf der unteren Seite. Das Operationsverstärkernetzwerk zur Messung der positiven und negativen Korrosionsspannung befindet sich mittig oberhalb der beiden Instrumentierungsverstärker. Das resultierende Layout ist als 3D-Modell in



3.4.5. Webserver und Firmware

Die Umsetzung der Firmware für den ESP32 erfolgt mittels Arduino-IDE, ebenso wie die Implementierung des Webserver. Nach dem Start des ESP32 wird die Funktion Setup ausgeführt, hier werden alle grundlegenden Einstellungen für den Betrieb des ESP, sowie den Webserver vorgenommen. Durch die Konfiguration des ADC wird die Auflösung und die Referenzspannung vorgegeben. Diese Vorgaben sind für die spätere Berechnung von Bedeutung. Im Pin-Mode wird den einzelnen GPIOs deren Funktion zugewiesen. Durch die Bereitstellung der seriellen Schnittstelle und Vorgabe der Baudrate, können die Programdaten via Konsole ausgelesen werden. Unter dem Punkt Wifi Mode wird entweder ein WLAN Access Point mit der SSID „CoatSens“ und dem Password „CoatSens“ eingerichtet oder der ESP32 wird in ein bestehendes Infrastrukturnetz eingebunden. Nach erfolgreichem Einbinden in ein Netzwerk und Bereitstellen der Server Handle wird der Webserver gestartet und das Setup beendet. Im Weiteren befindet sich der ESP32 in seiner Main Funktion und registriert nur noch auf Ereignisse, die durch die Webseite, welche der Server bereitstellt, getriggert werden.

Die einzelnen Ereignisse werden über die Webseite durch die Post Methode an den Controller gesendet und dort einem entsprechenden Handle zu gewiesen. Dieser ruft die zugehörige Funktion des Handels auf, führt diese aus und schickt eine Antwort an den Server. Der Server verarbeitet die Antwort mittels JavaScript und setzt die entsprechenden Parameter auf der Webseite. Der Webserver sendet in kontinuierlichen Intervallen ein Anfragen an den Controller und verarbeitet deren Antwort.

Derzeitig wird alle 500 ms eine Messung der Defektstelle angefragt. Dieser Wert kann auf mehrere Minuten erhöht werden. Wird bei der Messung der Defektstelle kein Strom in den Sensorzweigen R_{S1} und R_{S2} festgestellt, wird die Probe ohne Defekt eingestuft und eine entsprechende Ausgabe auf der Webseite dargestellt (

Abbildung 57). Bei einem Defekt, wird hingegen die Defektstelle anhand ihrer prozentualen Aufteilung der Ströme, die über R_{S1} und R_{S2} gemessen werden angezeigt und eine entsprechende Warnung in Form von Text ausgegeben (

Abbildung 58). Die Berechnung der realen Defektposition ist über die prozentuale Angabe jederzeit möglich. Nachdem ein Defekt festgestellt und gemessen wurde, wird durch die Funktion „Korrosionsspannung“ die selbige bestimmt. Hierzu wird der Schutzstrom, der gleichzeitig zum Detektieren der Defektstelle dient, abgeschaltet und direkt im nächsten Schritt die Korrosionsspannung gemessen. Die ermittelte Korrosionsspannung wird an den Server gesendet und auf der Webseite (

Abbildung 59) dargestellt. Nachfolgend ist in

Abbildung 56 das PAP des Hauptprogramms dargestellt. Dieses reagiert auf die vom Server gesendeten Anfragen, ruft wie beschrieben die jeweiligen Funktionen auf und sendet die ermittelten Werte an den Webserver.

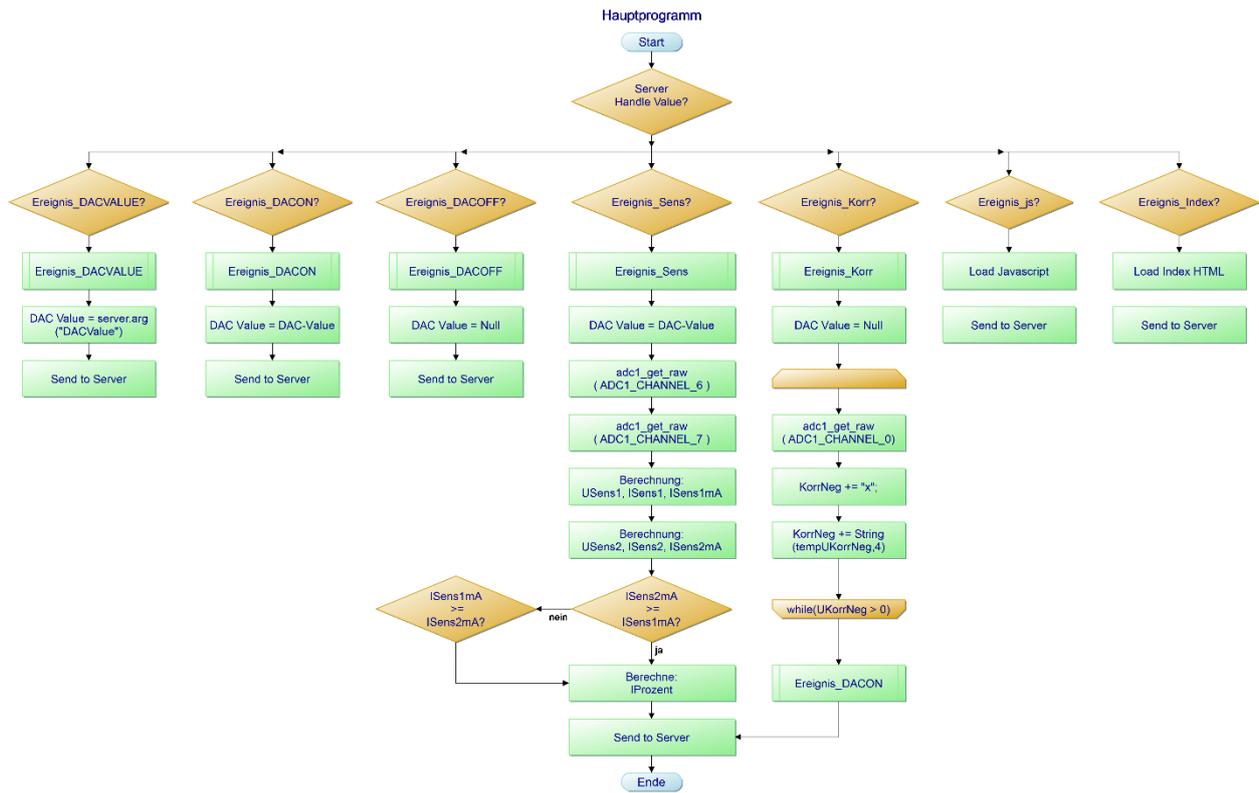


Abbildung 56 PAP-ESP32 Hauptprogramm



Abbildung 57 Webseite ohne Fehlstelle in Probe



Abbildung 58 Webseite mit Fehlstelle in Probe



Abbildung 59 Webseite mit Fehlstelle und Messung Korrosionsspannung

3.4.6. Messelektronik

In

Abbildung 60 ist die Messelektronik mit den drei Anschlussklemmen und dem ESP32 (Mitte oben) zu erkennen. Auf der rechten Seite befindet sich der USB-Anschluss zur Spannungsversorgung und zur Datenübertragung im seriellen Modus. Die Daten der Webseite hingegen werden via WLAN an den Browser übermittelt und angezeigt.

Abbildung 61 zeigt die Messelektronik in Kombination mit einer Probe und dem angeschlossenen USB-Kabel zur Spannungsversorgung. Mittig der Probe liegt die Systemmasse und an den beiden Enden der mäanderförmigen Leitlackstruktur liegen die beiden Anschlüsse zur Bestimmung der Defektströme Sens1 und Sens2.

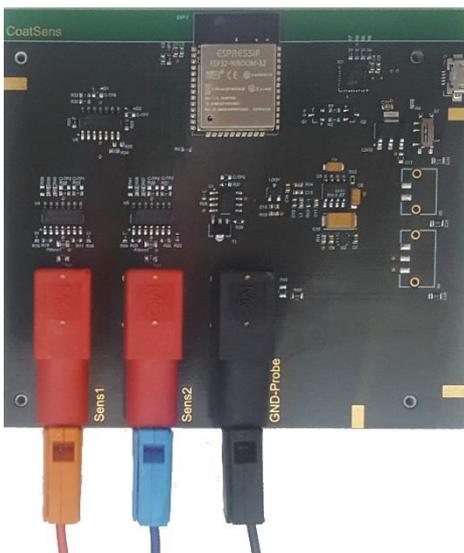


Abbildung 60 Messelektronik mit ESP32

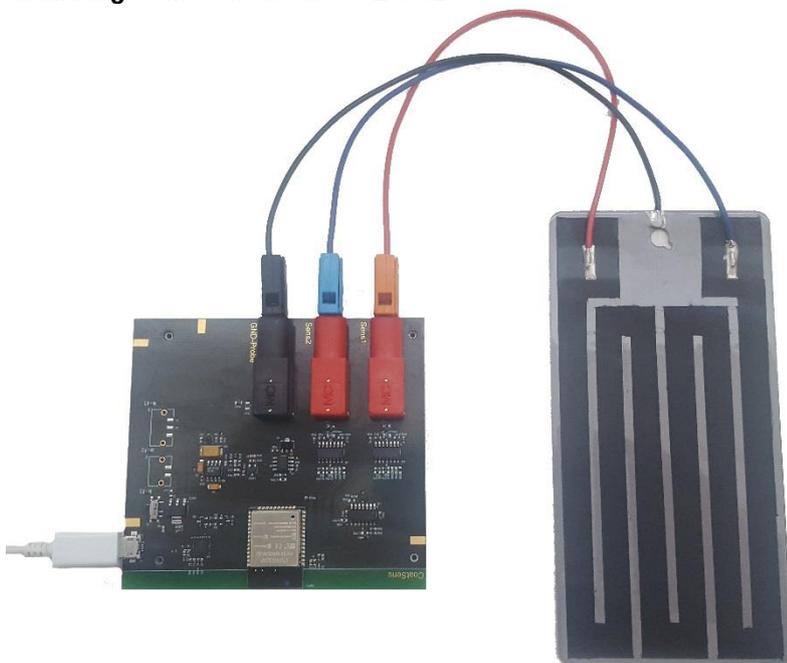


Abbildung 61 Messelektronik mit ESP32 und Probe

3.4.7. Demonstrator des Gesamtsystems

3.4.7.1. Messungen Defektstelle

Messungen von simulierten Defektstellen in Abhängigkeit des Weges entlang der mäanderförmigen Basissensorstruktur (

Abbildung 61) sind in den nachfolgenden

Abbildung 62 und

Abbildung 63 in gleichbleibenden Abständen von 5,5 cm gemessen und dargestellt. Die geringen Abweichungen zur idealen Geraden durch die beiden Endpunkte begründen sich aus der händisch aufgetragenen Lackstruktur über die daraus resultierenden geringfügig unterschiedlichen Leitlackdicken und den daraus resultierenden verschiedenen Widerstandswerten der einzelnen Leitlackstücke, sowie über inhomogene Feldverteilungen in den Ecken der Mäanderstruktur. Diese Ergebnisse, dass es mit dem entwickelten System prinzipiell möglich ist die Position des Defektes zu lokalisieren. Das graphische Interface des im vorausgegangenen Abschnitt beschriebenen Webserver kann diese Position darstellen. Die Positionsanzeige wurde für diesen Demonstrator als prozentuale Angabe in Bezug auf die Gesamtstrecke zwischen den beiden Kontaktstellen umgesetzt, siehe grüne Zeigeranzeige jeweils in der Mitte der

Abbildung 57

Abbildung 59.

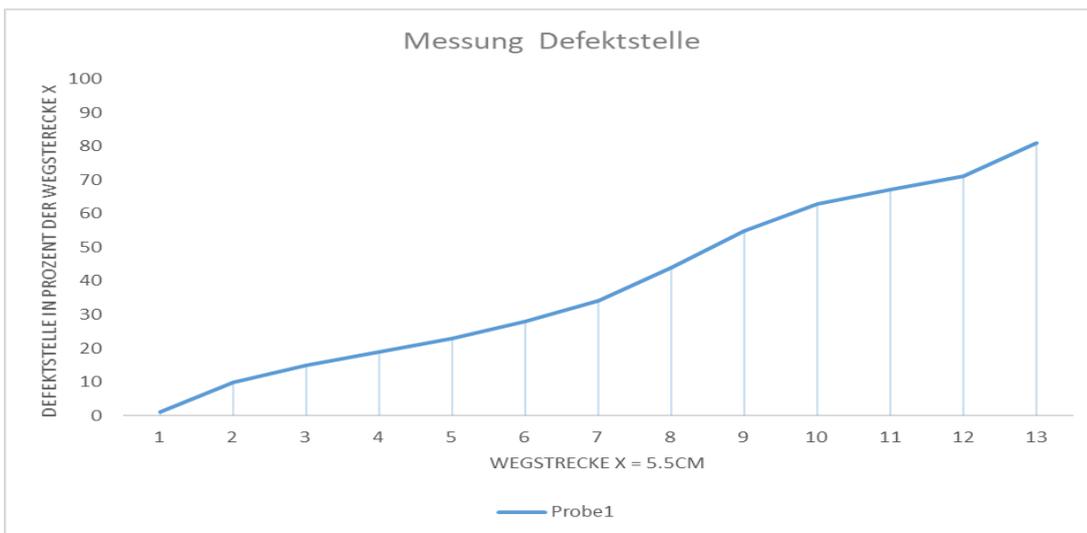


Abbildung 62 Messung Defektstellen der Probe1

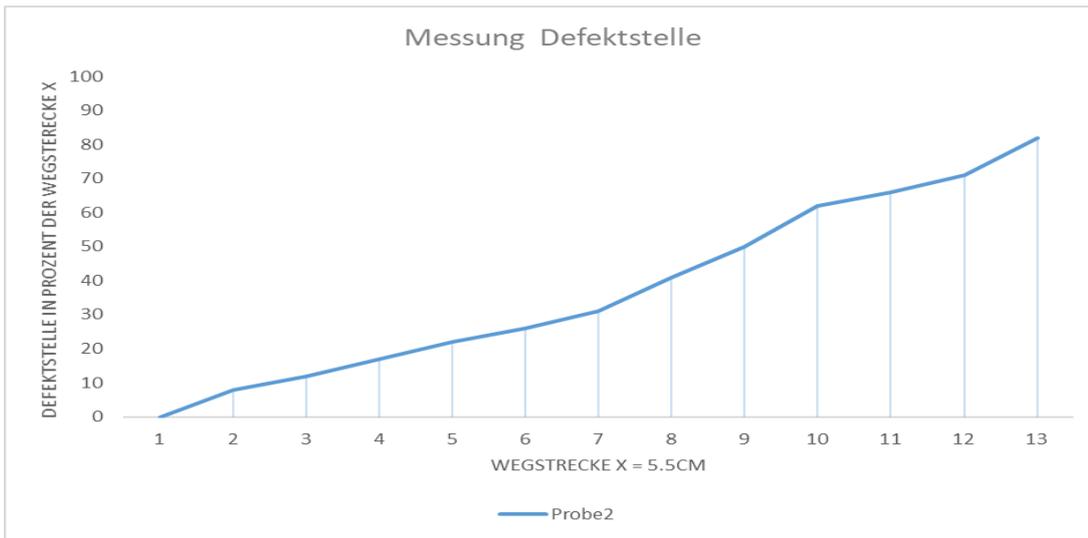


Abbildung 63 Messung Defektstellen der Probe2

3.4.7.2. Messungen Korrosionsspannung

Nachfolgend sind Messungen der Korrosionsspannung nach dem Abschalten der Schutzspannung dargestellt. Messsystembedingt ist in

Abbildung 64 der im positiven Spannungsbereich verlaufende Teil der Korrosionsspannung dargestellt,

Abbildung 65 zeigt Verläufe des negativen Korrosionsspannungsverlauf direkt nach dem Abschalten der Schutzspannung.

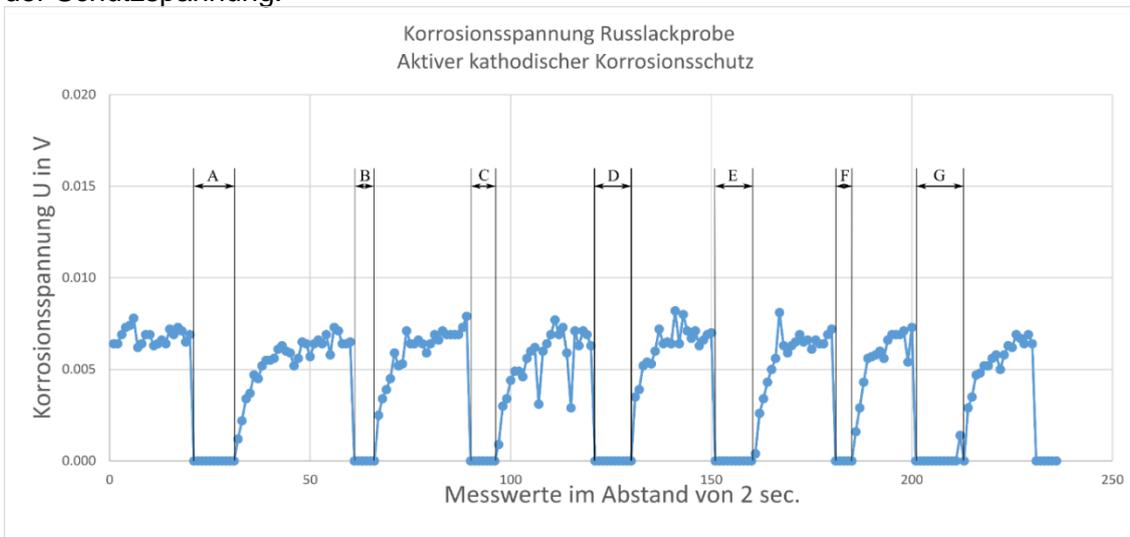


Abbildung 64 Positiver Korrosionsspannungsverlauf

Der langsame Aufbau der Korrosionsspannung belegt die Zulässigkeit des kurzzeitigen Abschaltens der Korrosionsschutzspannung.

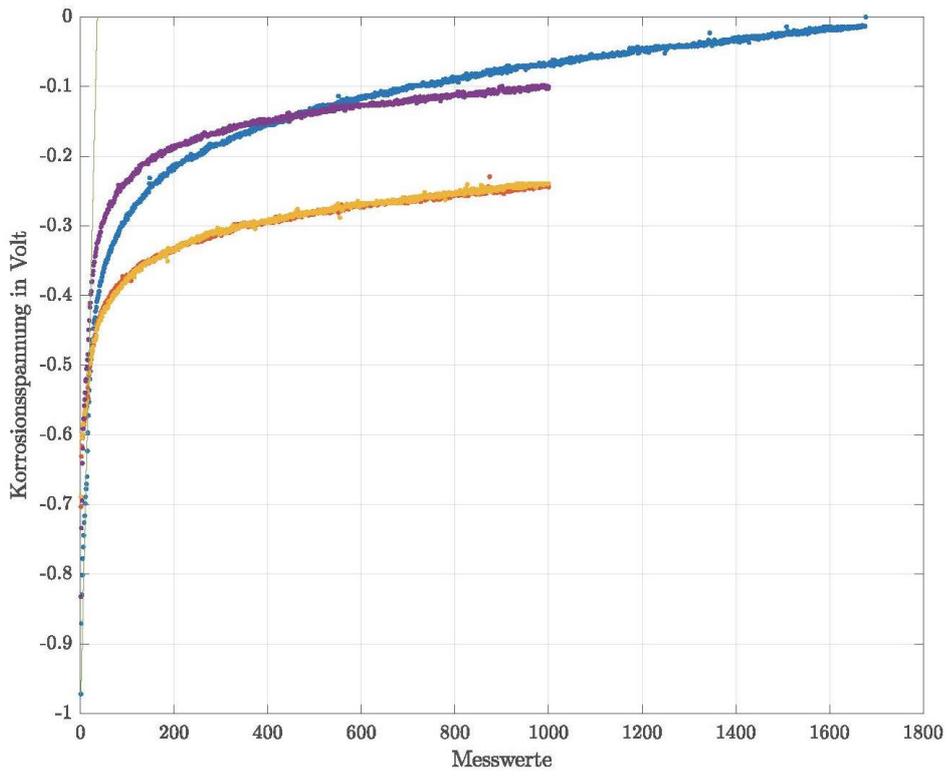


Abbildung 65 Negative Korrosionsspannungsverlauf

4. Fazit

Mit dem Projekt „Intelligente Schutzlacke zur Realisierung von kathodischem Korrosionsschutz und Fehlstellendetektion in Beschichtungen (CoatSens)“ sollte ein innovatives Korrosionsschutzsystemkonzept untersucht und entwickelt werden. Zentral war hierbei die Integration mehrerer Funktionalitäten die über die Möglichkeiten üblicher Korrosionsschutzbeschichtungen deutlich hinausgeht.

Zielsetzung des Projektes war es die Wirksamkeit des durch im Mehrschicht-Lacksystem realisierten kathodischen Korrosionsschutzes im Labormaßstab zu belegen und die Funktionalitäten des Sensorkonzeptes an einem Demonstratoraufbau zu zeigen. Das im Labormaßstab als Demonstrator realisierte, intelligente Beschichtungssystem kombiniert den Primärschutz über konventionelle Beschichtung, mit einem Sekundärschutz über einen kathodischen Korrosionsschutz, eine Detektion und Quantifizierung der Defekte, und eine Lokalisierung der Defekte des Sekundär- und/oder Primärschutzsystems. Damit konnten die Projektziele erreicht werden.

Die Abtragungsraten unter Korrosionsangriff an Defekten der Beschichtung konnten, abhängig von den aufgetragenen Schutzstromstärken, deutlich reduziert werden. Am Demonstratoraufbau mit dem entwickelten Sensorsystem konnte die Defektdetektion, die Defektquantisierung, sowie die mögliche Defektlokalisierung, mit dem für den Einsatz unter realen Bedingungen notwendigen Online-Monitoring gezeigt werden.

Diese sehr vielversprechende Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, dass das Konzept grundsätzlich funktioniert. Die Projektpartner beabsichtigen daher die Entwicklung konsequent weiterzuentwickeln, und unter Einbeziehung weiterer Partner den Einsatz des Systems auf reale Objekte zu übertragen, die hierfür erforderlichen Weiterentwicklungen und Optimierungen zu identifizieren und umzusetzen und letztendlich zur Markteinführung zu gelangen.