KONTROL AF OVERFLADEBELÆGNINGER VHA. IMPEDANSMÅLINGER

Nana Eckhardt[1] og María José Landeira Østergård[2]
[1] Procesteknisk Institut, Bygning 425, DTU, 2800 Lyngby
[2] Institut for Produktudvikling, Bygning 425, DTU, 2800 Lyngby

ABSTRACT

I dette paper gennemgås impedansmålinger som undersøgelsesmetode til kontrol af overfladebelægninger. Der gøres rede for, hvilke muligheder der ligger i kombinationen af impedansmålinger med andre metoder, samt hvilke belægninger og miljøer den er egnet til, og nogle af de senest udviklede muligheder indenfor fortolkning gennemgås. Endelig giver paperet nogle tanker om, hvordan arbejdet med impedansmålinger skal udvikle sig i fremtiden på Procesteknisk Institut.

1. INTRODUKTION

Maling er en af de vigtigste overfladebehandlinger til korrosionsbeskyttelse af metaller. Kort beskrevet består et korrosionsbeskyttende malingssystem af et gundmalingslag, der skal sikre god vedhæftning til underlaget og oftest også give aktiv korrosionsbeskyttelse, samt af et barrieresystem, som skal beskytte grundmaling og underlag mod påvirkning fra omgivelserne.

Den korrosionsbeskyttende virkning er hovedsagelig eller fuldstændig baseret på at malingen danner en perfekt barriere mellem metal og miljø. Her er malingens største ulempe permeabiliteten. Vandet trænger ind i malingen, og hvis elektrolytten kommer i kontakt med metallet, kan korrosion forekomme. Hvis metallet korroderer, dannes der blærer under malingen, og belægningen skaller af.

For at undgå korrosionskader er det derfor nødvendigt at kontrollere barrieresystemets effektivitet. Dette kontrolleres normalt ved at måle det samlede systems tykkelse og tæthed. Tykkelsesmålinger kan udføres ikke destruktivt med apparater baseret på magnetiske principper. Systemets tæthed undersøges elektrisk, men først efter at en rimelig hærdningsgrad er nået. Gennemgående porer undersøges med lavspænding under anvendelse af en vådsvampsøger, eller med højspænding under anvendelse af en tæt bronzebørste.

Imidlertid er impedansmålinger blevet føjet til de ikke-destruktive kontrolmetoder man kan benytte sig af. De anvendes både til kvalitative vurderinger af malingens kvalitet, og til kvantitativt at bestemme, hvor god belægningens tilstand er som funktion af eksponeringstiden overfor et givet miljø. Mulighederne indenfor impedansspektroskopien har udviklet sig meget i de seneste år.

De første år gik hovedsageligt med at udvikle impedansspektroskopi som metode. Det vil sige, at man beskæftigede sig med matematikken bag den, og de modeller der skulle til at beskrive den. Derefter var det programmer til lave selve målingerne med, der skulle udvikles, og endelig var der kurvetilpasningsprogrammerne til at fitte resultaterne. Til sidst skulle man så finde ud af, hvilke systemer metoden kunne bruges på.

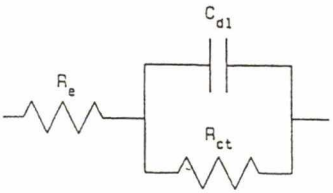
Den nyeste udvikling går i langt højere grad på selve brugen af metoden. Det vil først og fremmest sige fortolkning af resultaterne, men også korrelation med de resultater man får fra andre målemetoder. Man er endvidere begyndt at omsætte resultaterne til vandoptag, delaminationsareal og korrosionshastigheder, og dermed er man nu begyndt at kunne sige noget om belægningernes levetid. Endelig er man begyndt at lave videnskabelige undersøgelser af nedbrydningsforløb og miljøets indflydelse på nedbrydningen af malingssystemer.

2. INTRODUKTION TIL IMPEDANSMÅLINGER

Da den teoretiske baggrund for impedansmålinger allerede er blevet omtalt ved tidligere vintermøder, vil den kun blive gennemgået kort her. [.10.], [.14.], [.15.].

2.1. Impedansteori

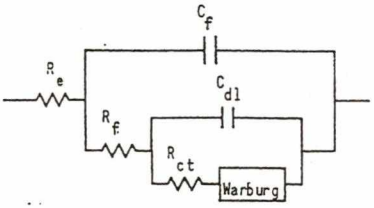
Når et metal nedsænket i en elektrolyt begynder at korrodere, vil de derved skabte positive ioner danne et diffusionslag i elektrolytten tæt ved metallets overflade. De vil derfor trække metallets frie elektroner frem mod overfladen, og samtidig vil de bevirke en vandring af elektrolyttens negative ioner mod metallet. Det vil sige, at i nærheden af metallet er ionerne og elektronerne ikke længere tilfældigt orienteret, de har dannet en dobbeltlags struktur. Denne **dobbeltlags struktur** virker som en kondensator. Korrosionen fortsætter afhængigt af en modstand kaldet "charge transfer" modstanden R_{Ct}. Desuden har elektrolytten hele tiden optrådt som en modstand R_e, som er afhængig af elektrolyttens ledningsevne. Med denne viden kan et metal neddykket i en elektrolyt beskrives med følgende elektriske kredsløb.



Figur 1. Elektrisk kredsløb som model for det elektrokemiske dobbeltlag. [.14.].

I de fleste korroderende systemer er der imidlertid også en diffusionsmodstand at tage hensyn til, idet korrosionsprodukter kan danne et barrierelag på metaloverfladen. Denne modstand kaldes Warburg impedansen, W, og indsættes i kredsløbet i serie med R_{ct}.

I mange tilfælde vil metallet imidlertid være dækket af et dielektrisk materiale f.eks. maling. Denne vil også danne en kondensator med både en kapacitiv, C, og en resistiv, R, effekt. Derfor vil det elektriske kredsløb nu se en del mere kompliceret ud, se figur 2.



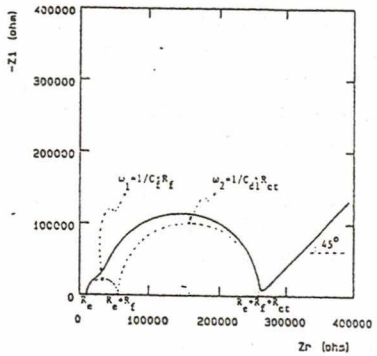
Figur 2. Elektrisk kredsløb som model for et metal dækket af en dielektrisk film. [.14.].

2.2 Præsentation af impedansmålinger

Ved præsentation af impedansmålinger forstås den måde måleresultaterne udskrives på. Det er disse præsentationer den senere kvalitative og kvantitative fortolkning baseres på. Der er flere måder at præsentere måleresultaterne på, men de mest almindelige er Nyquist-plot eller Bode-plot.

2.2.1. Nyquist-plot : $-Z_i$ versus Z_r

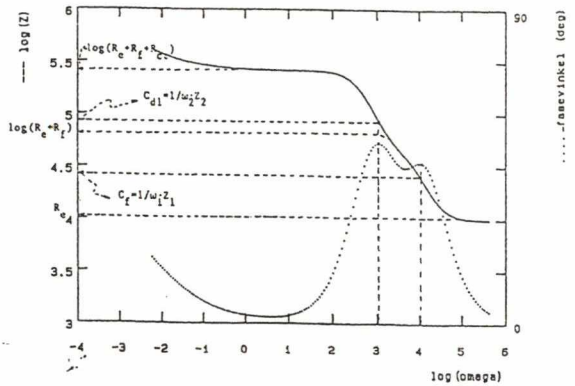
Når man for alle frekvenser afbilder den imaginære del af impedansen, Z_i, mod den reelle del, Z_r, får man et plot af samme slags som figur 3. Der er her tale om et plot for en malet prøve. De to halvcirkler repræsenterer hver en parallel R-C kombination. Hvis der, som her, er en Warburg impedans tilstede, viser den sig som en ret linie med hældningen 1 ved lave frekvenser.



Figur 3. Eksempel på et Nyquist-plot. [.14.].

2.2.2. Bode-plot : log(Z) versus log(ω) og -ϕ versus log(ω)

Figur 4 viser et Bode plot for en malet prøve. Z er den totale impedans beregnet som forholdet mellem den påtrykte spænding, E, og den løbende strøm, I, ω er en funktion af frekvensen, $\omega = 2*\pi*f$ og ϕ er faseforskydningen mellem E og I. For hver parallel R-C kombination viser log(Z) vs. log(ω) plottet et plateau. På den stiplede linie, som viser faseforskydningen -ϕ versus log(ω), repræsenterer hver top ligeledes en R-C kombination.



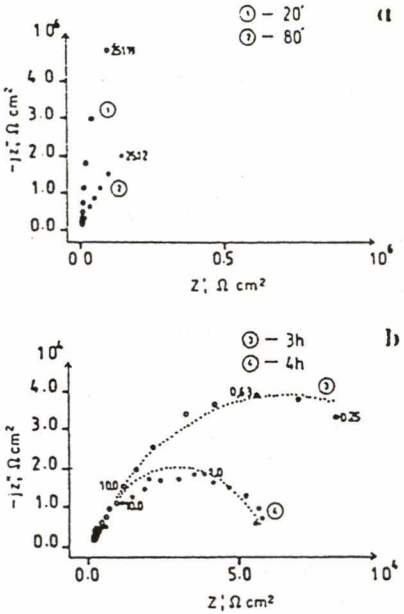
Figur 4. Eksempel på et Bode-plot. [.14.].

3. BELÆGNINGER OG MILJØER

Impedansmålinger kan bruges til mange former for belægninger. En meget almindelig form for undersøgelse er den, hvor man sammenligner impedansplottene for forskellige malingssystemer, for at finde det mest egnede. Der kan her både være tale om ledende og ikke ledende malinger. Et eksempel på en ledende maling er et malingssystem, hvor der indgår zink i pigmentet. [.2.].
Der findes dog også artikler hvor man har undersøgt indflydelsen af en komponent i en belægning v.hj.a. impedansmålinger. Eksempler på dette er en undersøgelse af binderens indflydelse [.2.], eller en undersøgelse af hvor stor effekt mængden af en inhibitor i olier har på disses korrosionsbeskyttende egenskaber. [.9.].

Med hensyn til hvilke miljøer man kan bruge impedansmålinger i er grænserne rimelig vide. Man kan både undersøge, hvordan belægningen opfører sig neddykket i en elektrolyt, og hvordan den reagerer på atmosfærisk eksponering. Der findes flere undersøgelser, hvor forskellige malingsystemer sammenlignes både før og efter eksponering i en svovlholdig (Kesternich) og en saltholdig (salttågetest) atmosfære.[.6.]. Det foregår oftest ved at prøverne eksponeres i Kesternich eller salttågekammer, og derefter måles impedansen på prøven neddykket i en elektrolyt.

Det er imidlertid også muligt at måle impedansen direkte i atmosfærisk luft ved specialdesignede elektrokemiske celler. Ved disse er metallet eksponeret for den relevante atmosfære også mens målingerne foretages. Ved at undgå at neddykke prøverne i en elektrolyt undgår man den irrelevante påvirkning elektrolytten ellers ville give. En meget speciel celle er fremstillet ved at belægge noget af den malede overflade med guld, og bruge denne del som referenceelektrode og modelektrode mens prøvemetallet stadig er arbejdselektroden. [.1.].



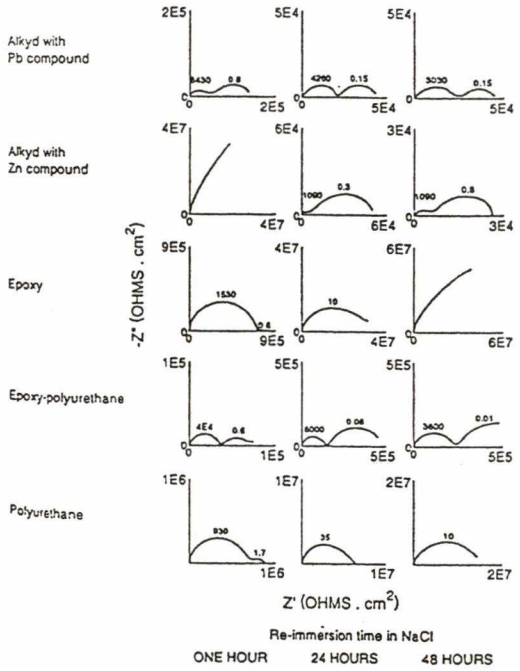
Figur 5. Impedansdiagram for kulstofstål indsmurt i olie med inhibitor efter eksponering i K_2SO_4 (0,25 mol/l), (a) 20 og 80 minutter, (b) 3 og 4 timer. Tallene refererer til frekvenserne. [.9.].

4. ANVENDELSE AF IMPEDANSMÅLINGER

Impedansmålinger kan godt stå alene som undersøgelsesmetode, men desuden har den ofte, med succes, været brugt i kombination med andre metoder. Årsagen til dette skal søges i, at de oplysninger, impedansmålingerne giver, supplerer resultaterne af de andre metoder på en sådan måde, at man ofte kan sige noget om de mekanismer, der styrer nedbrydningen af en belægning. Dermed kan man også sige noget om, hvad der er den styrende korrosionsbeskyttende faktor i netop denne specifikke belægning. Der er fundet artikler, der omtaler brugen af impedansmålinger som supplement til nedenstående undersøgelsesmetoder, og der findes sikkert mange andre kombinationer.

4.1. SEM (Scanning Electron Microscopy) :

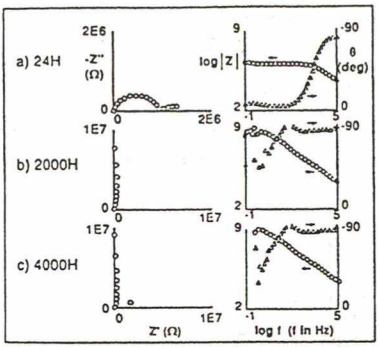
I SEM undersøges visuelt hvordan overfladen ser ud efter eksponering i et givet tidsrum. Her ses ridser, blister, større porer og andre defekter. Ved sammenligning med impedansmålingerne kan man se, hvor stor betydning disse defekter har for belægningens korrosionsbeskyttende egenskaber. F. eks. kan en zinkrig belægning godt være effektivt beskyttende selv ved tilstedeværelsen af mindre defekter.



Figur 6. Her ses udviklingen af forskellige malingssystemer ved eksponering i NaCl efter 480 timer i Kesternich. Alle prøverne har kunstige defekter. [.3.].

4.2 Rahman, Røntgen, Auger :

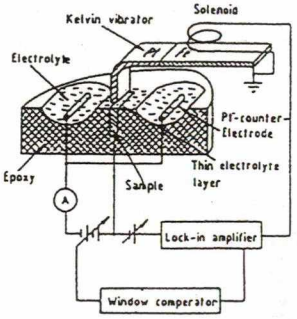
Skannings mikroskoper er oftest udstyret med røntgenanalyse muligheder, f.eks. EDAX. Ved EDAX og andre spektrometrier findes sammensætningen af overfladen og korrosionsprodukter. Sammenholdt med impedansmålingerne kan man f.eks. sige noget om korrosionprodukternes opløselighed, og om eventuelle inhiberende effekter, ved at stoffer fra belægningen bindes i korrosionprodukterne. På figur 7 ses det, at modstanden ved kort eksponering er lille men ved længere eksponering stiger til ren kapacitiv opførsel. Spektrometrien viser at zinken først ruster, og at korrosionsprodukterne primært består af hydroxyder. Sammenholdt tillader disse oplysninger at konkludere at zinkhydroxyderne virker beskyttende.



Figur 7. Impedansdiagram for et zink hydroxyfosfit alkyd system. [.6.]

4.3. Kelvin-sonde :

Princippet i metoden er at en svingende referenceelektrode placeres lige foran prøven, men uden at røre denne. Metoden er bl.a. velegnet til måling af atmosfærisk korrosion, hvor elektrolytfilmen kun er ganske tynd. En elektrode placeret direkte på prøven ville her virke forstyrrende på miljøet, så det ikke længere ville være repræsentativt for almindelig korrosion. Metoden anvendes med succes på bl.a. Daimler-Benz.



Figur 8. Opstilling til bestemmelse af polarisationskurve med Kelvin-sonde. [.12.].

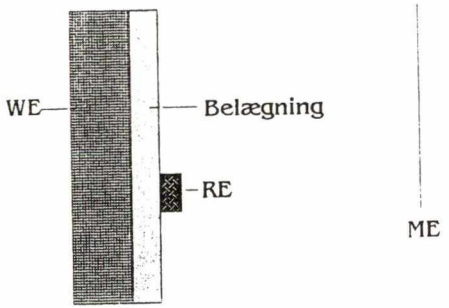
5. UDFØRELSE AF IMPEDANSMÅLINGER

Der er to måder at måle impedansen på alt efter hvilke oplysninger man ønsker: Udenpå belægningen og under belægningen. Fælles for de to metoder er, at de udføres i en 3-elektrode celle. Der påtrykkes en vekselspænding mellem

referenceelektroden RE og arbejdselektroden AE, og den strøm som løber fra AE til modelektroden ME måles. Dette gøres for alle frekvenser.

5.1. Udenpå belægningen

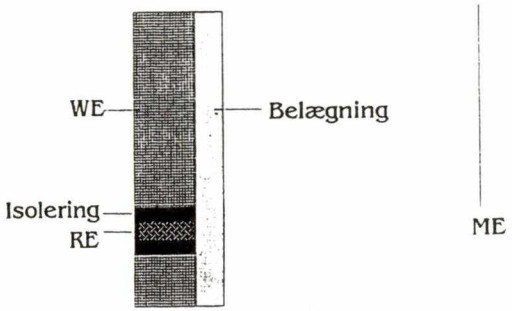
Den traditionelle måde er at måle udenpå belægningen. Resultatet er det totale bidrag fra både metal og belægning, som kun i nogle tilfælde tillader at adskille de enkelte bidrag fra hinanden bagefter.



Figur 9. Celle til måling udenpå belægningen.

5.2. Under belægningen

En nyere metode er at måle under belægningen, d.v.s. i metal/belægning interfasen. Resultatet af denne viser intet om malingens modstand men giver R_{ct} direkte. Dette kan være en fordel hvis modstandsbidragene ikke kan adskilles, da det ofte er R_{ct} man skal bruge til videre udregninger. Impedansen for interfasen er ved alle frekvenser tydeligt lavere end den samlede impedans fundet ved den konventionelle metode. *I.5.I.*



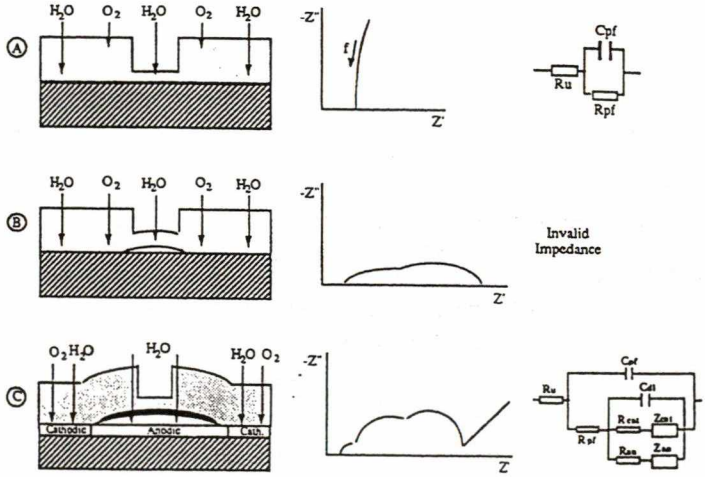
Figur 10. Celle til måling under belægningen.

6.1. Kvalitativ fortolkning af impedansplot

Både Nyquist-plottene og Bode-plottenes form kan in situ sige meget om, i hvor god stand en belægning er. Det vil sige at nedbrydningen kan følges ved at se på plottenes udvikling med tiden.

6.1.1. Nyquist-plot :

I starten vil man ofte se en ren kapacitiv opførsel, det vil sige at plottet viser starten på den første halvcirkel. Efterhånden som vandet trænger ind til metaloverfladen vil man nu kunne se begge halvcirkler. Herefter vil den første halvcirkel blive mindre og mindre mens delaminationen og dermed korrosionen starter. Der kan vise sig flere halvcirkler hvis delaminationen initieres flere steder på prøven, men det ses sjældent. Når Warburg impedansen indtræder, er det ensbetydende med at der er hul på belægningen. Der kan her enten være tale om porer eller defekter, der er opstået under eksponeringen.



Figur 11. Figuren viser en principskitse for Nyquistplottets form i sammenhæng med graden af nedbrydning, hvor trin A) er vandindtrængningen, B) begyndende korrosion og C) galvanisk korrosion med anode ved poren og katode under belægningen. [.7.].

6.1.2. Bode-plot :
Her vil man i starten kun se en top på den graf der repræsenterer faseforskydningen, og log(Z) versus log(ω) grafen vil kun vise et topniveau og et bundniveau. D.v.s. at kurverne viser malingen men ikke dobbeltlaget. Efterhånden som vandet trænger ind vil den samlede impedans (topniveauet) falde, og når vandet er trængt helt ind til metaloverfladen vil der vise sig et midterniveau på log(Z) vs. log(ω) grafen og grafen for faseforskydningen vil få to toppe.

Det er lettest at lave den kvalitative vurdering udfra Nyquist-plottene, da midterniveauet ikke altid viser sig tydeligt på bode-plottene.

6.2. Kvantitativ fortolkning
Kvantitativ fortolkning vil i første omgang sige bestemmelse af de eksakte værdier af modstandene og kapacitanserne i det for systemet repræsentative kredsløb, og igen kan det gøres udfra enten Nyquist eller Bode plot.

6.2.1. Nyquist-plot :
Som vist på figur 3 kan modstandene aflæses direkte, ved at ekstrapolere halvcirklerne ned til den reelle akse. Her står R_e for elektrolytmodstanden, R_f for filmmodstanden (altså belægningens modstand) og R_{ct} som tidligere omtalt for chargetransfer modstanden. Kapacitanserne findes ved at den frekvens ω toppunktet er målt ved er lig den reciprokke værdi af modstanden gange kapacitansen. Værdien for Warburg impedans koefficienten (σ ohm/s^2) findes ved at aflæse Z_i i det punkt hvor hældningen bliver lig 1 [.13.]. Her er

$$\sigma = Z_i * \omega^{1/2}$$

Hvor $\omega = 2*\pi*f$ (rad/s)

6.2.2 Bode-plot :
Som vist på figur 4 benyttes plateauerne til at aflæse værdien af modstandene, det laveste niveau giver elektrolytmodstanden, det mellemste niveau elektrolytmodstanden plus filmmodstanden og topniveauet giver den samlede modstand for hele "kredsløbet". Kapaciteterne bestemmes v.hj.a. grafen for faseforskydningen ϕ. Ved $-\phi_{max}$ gælder det at

$$\omega_{\text{ved } \phi_{max}} = 1/|Z| * C$$

Toppen ved den laveste frekvens giver dobbeltlagskapacitansen, og toppen ved den høje frekvens giver filmkapacitansen. [.13.], [.14.].

For at kunne aflæse værdierne for kapacitanserne og modstandene er det dog en forudsætning, at det er muligt at adskille de to toppe i Nyquist-plottene, og se alle niveauerne i Bode-plottene. Dette er kun muligt hvis følgende kriterier er opfyldt :

$$0{,}2 \leq R_f/R_{ct} \leq 5$$
$$T_f/T_{ct} \geq 20$$

Hvor T = R * C er tidskonstanten for den enkelte R-C kombination. [.14.].

Hvilken størrelsesorden modstande og kapacitanser skal have for at belægningen er velegnet til korrosionsbeskyttende formål er vist groft i nedenstående tabel. Dog er der ikke her taget højde for, at malinger med metalliske pigmenter er elektrisk ledende og dermed vil give markant lavere værdier, selvom de beskytter godt mod korrosion.

Tabel 1. [.15.].

	R ($\Omega \cdot cm^2$)	C (F/cm^2)	Reference
God beskyttende effekt	$> 10^8$	$< 10^{-11}$	(1), (6), (7), (13), (14)
Dårlig beskyttende effekt	$< 10^6$	$> 10^{-8}$	(1), (6), (7), (13), (14)

6.3. Videre fortolkning

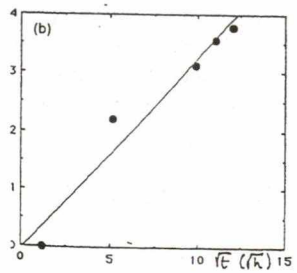
Ud fra de fundne værdier for modstande og kapacitanser kan man bestemme mindre abstrakte værdier for belægningens egenskaber. Man kan f.eks. finde vandoptaget, ionkoncentrationen i belægningen, delaminationsarealet, korrosionstrømtætheden og levetiden.

6.3.1. Vandoptag :

Belægningens volumenandel af optaget vand kan ifølge kilde [.8.] findes udfra formlen

$$C(t)/C(0) = 80^v$$

Hvor C(t) er kapaciteten til tiden t, C(0) kapaciteten ved eksponeringens start, 80 er vands relative dielektriske konstant, og v er andelen af vand til tiden t. Vandandelen som funktion af tiden følger en $t^{1/2}$ opførsel, hvilket indikerer en diffusionsproces.



Figur 12. Kalkuleret vandoptag som funktion af kvadratrod t. [.8.].

6.3.2. Ionkoncentrationen :

Hvis man måler impedansen med en elektrode placeret under en polymerfilm, kan man ifølge Feser og Stratmann /.5./. finde ionkoncentrationen udfra følgende formel

$$M = k*T*C^2 / 2*\varepsilon*\varepsilon_o*z^2*e_o^2*N_A*1000 \text{ mol/l}$$

Hvor k er Boltzmanns konstant, T den absolutte temperatur, C dobbeltlagets kapacitans, ε polymerens relative dielektricitetskonstant, ε_o dielektricitetskonstanten, z ladningen af ionen, e_o elementarladningen og N_A Avogadros tal. Ved løbende at kontrollere koncentrationen kan man se, hvor lang tid det tager, før ionerne når metaloverfladen, og da tykkelsen af polymerfilmen er kendt, kan man altså også udregne en diffusionshastighed.

6.3.3 Delaminationsarealet :

Der er flere måder at udregne delaminationsarealet (også kaldet defektarealet) på. Kilde [.4.] viser et par af dem. Den ene er Break-point metoden. Break-point er defineret som den frekvens f_1, hvor den rette linie i et Nyquist-plot har hældningen 1. Her er $Z_i = -Z_r$ og dermed er

$$R_f = 1/(2*\pi*f_1*C_f)$$

hvor

$$C_f = \varepsilon*\varepsilon_o*(A-A_d)/d$$

og

$$R_f = \rho_o*d/A_d$$

Indsættes udtrykkene for C_f og R_f i den første ligning fås at

$$f_1 = K * A_d/A$$

hvor

$$K = 1/(2*\pi*\varepsilon*\varepsilon_o*\rho_o)$$

Imidlertid er det vanskeligt at bestemme værdierne for Dielektricitetskonstanterne og ρ_o, da de ændrer sig med vandoptaget.
En alternativ metode, der er lettere at bruge, er at udregne charge transfer modstanden og dobbeltlagskapacitansen for prøven og sætte dem i forhold til modstand og kapacitans for en prøve uden belægning :

$$A_d = R_{ct'}/R_{ct} = C_{dl}/C_{dl'}$$

Hvor $R_{ct'}$ og $C_{dl'}$ er værdierne for prøven uden belægning. I undersøgelser af prøver med kendt defektareal er der vist god overensstemmelse mellem de virkelige værdier og de udregnede.

6.3.4. Korrosionsstrømtæthed :

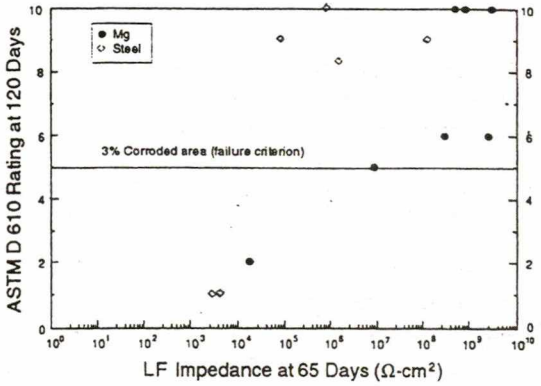
Korrosionsstrømtætheden kan udregnes efter Stern-Geary ligningen.

$$i_{korr} = 1/R_{ct} * (b_{Fe}*b_{O2}*0{,}434)/(b_{Fe}+b_{O2})$$

Udfra korrosionstrømtætheden kan korrosionshastigheden derefter udregnes. Stern-Geary ligningen kan dog desværre kun bruges, hvis de forskellige modstande kan adskilles. Det er ikke muligt, at sige noget om hvor stor fejlen bliver, hvis man bruger den samlede modstand. En mulighed for at undgå fejl er, som tidligere beskrevet, at måle impedansen med elektroden placeret i metal/maling interfasen, og dermed undgå modstandsbidraget fra malingen. [.5.].

6.3.5. Levetidsbestemmelser :

Der bliver gjort mange forsøg på at "oversætte" impedansmålingerne til levetid. Et af dem går på, at man efter 65 dages eksponering måler impedansen, og derefter fortsætter eksponeringen op til 120 dage. Nu testes visuelt, hvor godt malingen har det ved at sætte rate på det rustede areal efter ASTM D 610. Denne fremgangsmåde følges for en mængde prøver, og raten ved 120 dage tegnes som funktion af impedansen ved 65 dage (se figur 13). Ved hjælp af figurer som denne kan man efter 65 dage udfra impedansen sige, hvordan malingen har det efter 120 dage. Herved er den tid, en test tager nedsat til det halve.



Figur 13. sammenhængen mellem ASTM 610 raten efter 120 dage og impedansen efter 65 dages eksponering for en araldit belagt Mg legering og et epoxy polyamid belagt stål. [.11.].

FREMTIDIGT ARBEJDE

På Procesteknisk Institut, Danmarks Tekniske Universitet ønskes det at igangsætte og standardisere anvendelsen af elektrokemiske impedansmålinger til karakterisering af overfladebelægningers tilstand og til at følge deres nedbrydning. Hovedideen er at foretage en "screening" af følgende emners indflydelse på belægningens tilstand samt levetid:

- Forbehandlingsmetode
- Belægningssystemet
- Miljøet belægningen er udsat for (sammensætning, temperatur, pH).

Parallelt med impedansmålinger vil traditionelle test i salt-tåge-kammer, SO_2-kammer samt H_2S-kammer blive foretaget.

Pga. det store antal parametre, som har indflydelse på belægningens egenskaber, vil statistisk forsøgsplanlægning (Taguchi-metoden) være det vigtigste redskab til planlægning af det eksperimentelle arbejde samt til fortolkningen af resultaterne.

Blandt de mange metal/overfladebelægningkombinationer af interesse vil arbejdet i første omgang koncentrere sig i overfladebehandling af letmetaller (Al, Mg), samt fosfatering af stål. Det førstnævnte projekt udføres i samarbejde med Sintef i Norge. Fosfatering af stål udføres som et eksamensprojekt i samarbejde med Daimler-Benz i Tyskland. Dette firma er specielt interesseret i kombinationen af impedansmålingerne med Kelvinsondeteknikken.

REFERENCER

[.1.] Amirudin,A.; Barreau,C.; Massinon,D.; Thierry,D. - Application of impedance spectroscopy to study the atmospheric corrosion of galvcaniced steel coated with epoxy paint -Materials Science Forum. Vols. 111-112. 1992. s.291-302.

[.2.] Armas,R.A.; et. al. - Zink-Rich Paints on Steels in Artificial Seawater by Electrochemical Impedance Spectroscopy - Corrosion Vol.48. No.5 1992. s.379-383.

[.3.] Compère,C.; Fréchete,É.; Ghali,E - The corrosion evaluation of painted and artificially damaged painted steel by AC impedance measurements - Corrosion Science. Vol.34. No.8. 1993. s.1259-1274.

[.4.] Deflorian,F.; Fedrizzi,L.; Locaspi,A.; Bonora,P.L. -Testing of corrosion resistant fluoropolymer coatings -Electrochemica Acta. Vol.38. No.14. 1993. s.1945-1950.

[.5.] Feser,R.; Stratmann,M. - Neue Erkenntnisse zum Korrosionsschutz von organischen Beschichtungen auf Eisen -Werkstoffe und Korrosion. 42. 1991. s.187-195.

[.6.] Fréchete,É.; Compère,C.; Ghali,E. - Evaluation of the corrosion resistance of painted steels by impedance measurements - Corrosion Science. Vol.33. No.7. 1992. s.1067-1081.

[.7.] Geenen,F.M.; Dings,M.; et. al. - Characterisation of organic coatings using artificial laser defects and impedance measurements - Materials Science Forum Vols. 111-112. 1992. s.201-218.

[.8.] Kendig,M.; Jeaniaquet,S.; Lumsden,J.; Addison,R - Microscopic and electrochemical monitoring of the cathodic degradation of polyimide-coated Al metallization - Electrochemica Acta. Vol.38. No.14. 1993. s.1877-1881.

[.9.] Nowosz-Arkuszewska,I.; Krawczyk,M. - Electrode impedance studies of steel in neutral sulfate solutions, covered with an oil coating containing a nitrated petroleum product - Corrosion Science. Vol.33. No.6. 1992. s.861-871.

[.10.] Rislund,E. - Måling af metallers korrosionsforhold ved elektrokemiske vekselstrømsmetoder - DMS Vintermøde 1986 Roskilde. s.327-343.

[.11.] Scully,J.R.; Hensley,S.T. - Lifetime Prediction for Organic Coatings on Steel and a Magnesium Alloy Using Electrochemical Impedance Methods - Corrosion Vol.50. No.9. 1994. s.705-716.

[.12.] Stratmann,M.; Streckel,H.; Kim.K.T.; Yee,S. - The investigation of corrosion properties of metal surfaces covered by thin electrolyte layers - Metallurgia Italiana vol.83. n.7-8. 1991. s.665-670.

[.13.] Walter,G.W. - A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals - Corrosion Science. Vol.26. No.9. 1986. s.681-703.

[.14.] Østergård,M.J.L. - Korrosion i afsvovlingsanlæg - DMS Vintermøde 1988 Karbæksminde. s.?

[.15.] Østergård,M.J.L.; Maahn,E. - Nedbrydning af maling undersøgt v.h.a. impedansmålinger - DMS Vintermøde 1989 Fåborg. s.333.