

MIT TESTPFLASTERN BESCHICHTUNGSFEHLER VERMEIDEN

Ist die Oberfläche salzfrei?

Mit Hilfe eines neuen Verfahrens kann der Salzgehalt auf einer Oberfläche vor dem Beschichten zuverlässig und genau bestimmt werden. So lassen sich durch einen zu hohen Salzgehalt verursachte Beschichtungsfehler vermeiden. Unser Beitrag zeigt, wie der Test funktioniert und richtig angewendet wird.

Der Mess- und Prüfgerätehersteller TQC hat die Bestimmung des Anteils löslicher Salze mit Hilfe von Bresle-Pflastern genauer unter die Lupe genommen. In dieser Studie zeigte sich, dass es eine große Verunsicherung bei der Interpretation der Prüfergebnisse gibt, gepaart mit vielen Fehlerquellen bei der Durchführung und der benutzten Ausrüstung an sich. Diese Faktoren führen häufig zu gravierenden Qualitätsproblemen.

Beschichtungsfehler durch Salzverunreinigungen

Salzverunreinigungen führen unter einer Beschichtung längerfristig zu Problemen – verursacht durch die hygroskopische Natur der Salze. Die Tendenz Wasser anzuziehen – kombiniert mit der Durchlässigkeit der Beschichtung – schafft eine Anreicherung von Wassermolekülen zwischen dem Substrat und der Beschichtung. Die Präsenz dieser Wassermoleküle zusammen mit den eingeschlossenen und migrierten Oxidationsmitteln bildet eine ideale Grundlage für eine Verschiebung der elektrochemischen Bedingungen, die im Zusammenspiel mit den vorhandenen Salzmolekülen für die Korrosion verantwortlich sind.

Strahlen oder mechanisches Reinigen vor dem Beschichten kann diese Salzmoleküle nicht komplett entfernen, oftmals kommt es zum Einbringen von Chlorideinschlüssen im Substrat, was die Situation noch verschlimmert. Das Abwa-

schen der Oberfläche mit vollentsalztem Wasser ist die am häufigsten verwendete Abhilfe.

Ein von löslichen Salzen befreites Substrat ist für die heutigen Schutzbeschichtungen zwingend notwendig und Bestandteil jeder professionellen Farb- und Lackspezifikation. Die IMO-PSPC-Regularien setzen die maximale Konzentration löslicher Salze auf der Oberfläche auf 20 mg/m² (gemessen als Natriumchlorid) fest.

Pflaster auf dem Substrat

Zur Prüfung des Salzgehalts auf einem Substrat wird ein Pflaster auf die Oberfläche geklebt und anschließend Wasser in das Pflaster gespritzt. Das injizierte



Verunreinigungen durch Salz auf dem Substrat führen zu Beschichtungsfehlern

Wasser löst die auf der Oberfläche vorhandenen Salze. Die Wasserlöslichkeit hängt dabei vom Salztyp ab. Kochsalz, also Natriumchlorid, kann in kaltem Wasser bis zu einer Konzentration von 357 g/l gelöst werden.

Nicht nur die Löslichkeit variiert mit dem Salztyp, sondern auch die Leitfähigkeit. Bei einer Messung wird nicht nur Kochsalz alleine gelöst, sondern alle an der Oberfläche anhaftenden löslichen Salze. Dieses Salzgemisch kann anschließend beispielsweise mit einem Leitfähigkeitsmessgerät vermessen werden.

Fehlinterpretation der Messwerte

Da es unmöglich ist, die Art der auf der Oberfläche vorkommenden Salze vorherzusagen, muss für die Bresle-Methode eine Annahme dazu gemacht werden. Der Ausdruck „gemessen als Natriumchlorid“ zeigt an, dass die Salzmixtur als reines Natriumchlorid gewertet wird. Die genaue Angabe, wie die Leitfähigkeit interpretiert wird ist für die Erstellung eines Prüfberichts zwingend erforderlich. Momentan sind verschiedene Interpretationsansätze in Gebrauch. In einigen Ansätzen wird Natriumchlorid erwähnt, andere nennen Salzgemische oder allgemein Chloride. Alle Ansätze nutzen zudem unterschiedliche Berechnungsfaktoren.

Das Normvolumen der Prüfkammer eines Bresle-Pflasters von TQC beträgt 2,5 ml. In Abhängigkeit von diesem Volumen und der Löslichkeit des Salzes

können bis zu 892,5 mg Kochsalz in dem Pflaster gelöst werden. Dies entspricht einer Konzentration von $7,29 \cdot 10^5$ mg/m² Natriumchlorid. Im Vergleich mit der in den IMO-Regularien angegebenen Konzentration von 20 mg/m² besteht hier ein ungefährender Faktor von 36 000 zwischen den beiden Konzentrationen.

Die Löslichkeit der Salze hindert folglich nicht die Durchführung des Tests. Eine Konzentration von 20 mg/m² Natriumchlorid entspricht lediglich dem Vorhandensein von 0,025 mg Natriumchlorid im Pflaster. Selbst schwerer aufzulösende Salze sind nur in einer verhältnismäßig geringen Konzentration zu finden und stellen hier kein Löslichkeitsproblem dar. Die möglichen Konzentrationen solcher Salze, die zu Löslichkeitsproblemen führen könnten, entsprechen Oberflächenkonzentrationen die die Maximalvorgaben um den Faktor 100 überschreiten würden.

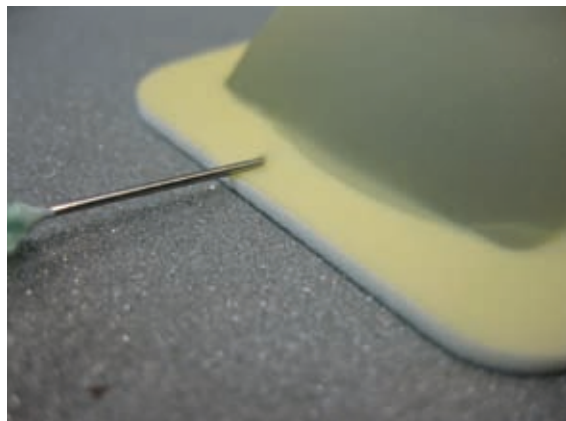
Verdünnung beeinflusst Prüfergebnisse

Im Gegensatz zu der Löslichkeit ist die Verdünnung eine Hauptursache für mögliche Messfehler. Um die Leitfähigkeitsmessung zu ermöglichen, wird von der Salzlösung gewöhnlich ein Volumen von 15 ml benötigt. Erst dann kann der Gerätemessfühler vollständig eingetaucht werden. Da das effektive Volumen im Bresle-Pflaster nur 2,5 ml beträgt, bedeutet dies, dass das gemessene Ergebnis mit dem Faktor 6 multipliziert werden muss. Der gleiche Faktor gilt für die Fehlerentwicklung während der verschiedenen Prüfphasen.

Hauptfehlerquelle ist die Verdünnung der zu prüfenden Flüssigkeit, wie sie oft bei der Befüllung eines 15 ml-Bechers vorkommt. Die Praxis der Analytik lehrt,



Die Testpflaster durchlaufen in der Fertigung bereits mehrere Waschzyklen, damit keine Salzurückstände aus dem Produktionsprozess verbleiben und das Messergebnis verfälschen



Das injizierte Wasser löst die auf der Oberfläche des Substrats vorhandenen Salze

dass die zur Erhaltung eines Endresultats durchzuführende Anzahl von Schritten so klein wie möglich gehalten werden soll. Die Verdünnung auf 15 ml war aber für den Erhalt von genügend Volumen der Testflüssigkeit für das Eintauchen des Leitfähigkeitsmessfühlers und zur Vermeidung von extremen statischen Störungen durch den Kunststoff-Messbecher in der Vergangenheit notwendig. Alle auf dem Markt erhältlichen Leitfähigkeitsmessgeräte werden durch diese statischen Störungen beeinflusst. Das kann zu Abweichungen von bis zu 5 µS/cm pro Messung führen.

Die Verdünnung der Probenflüssigkeit mit dem Faktor 6 führt automatisch zur Multiplikation des Testresultats mit dem Faktor 6. Die oben erwähnten 5 µS/cm

können so schnell zu einem Messfehler von 30 mg/m² führen. Neue Techniken ermöglichen nun die Messung von kleineren Probenvolumen durch Verwendung der Direct Sample Procedure (DSP).

Messgeräte-Genauigkeit notwendig

Bei der Evaluation der Studienergebnisse zeigt sich, dass hohe Messgenauigkeit zwingend notwendig ist. Die Genauigkeit lässt sich auf zwei Weisen erhöhen: Zunächst durch eine genauere Betrachtung des verwendeten Messgeräts. Die bisher erhältlichen Hand- und tragbaren Leitfähigkeitsmessgeräte haben eine Auflösung von 1 µS/cm mit einer Genauigkeit von 1 µS/cm. Bei der Berechnung nach ISO 8502-9 ergibt sich für das Endergebnis eine Auflösung von 6 mg/m² mit einer Fehlertoleranz von ebenfalls 6 mg/m². Bei einem Messergebnis von 18 mg/m² für die löslichen Salze, gemessen als Natriumchlorid, fluktuiert der effektive Wert zwischen 12 und 24 mg/m². Hier bleibt eine 33-pro-

zentige Chance, dass die effektive Konzentration löslicher Salze oberhalb des Limits von 20 mg/m² liegt. Die Verbesserung der Geräteauflösung auf 0,1 µS/cm trägt folglich zu einer höheren Genauigkeit bei der Bestimmung der Konzentration der löslichen Salze bei. Dies ist aber nur ein Teil der Analyse.

Neben der Geräteauflösung beeinflusst auch die Verdünnung die Messergebnisse. Die bereits erwähnten 0,15 ml Rückstand im Pflaster ergeben einen Fehler von bis zu 5 % in der auf 15 ml verdünnten Lösung. Wenn auf die Verdünnung verzichtet wird und die Messung direkt in der reinen Lösung aus dem Pflaster erfolgt, dann beeinflusst der 0,15 ml-Rest das Endergebnis nicht. Neuere Messgeräte liefern schon bei

einem Messvolumen von 2 ml eine Genauigkeit von $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Wird in einem Volumen von 2,5 ml gemessen – was dem Nennvolumen eines Pflasters entspricht – ergibt sich eine signifikante Änderung des Berechnungsfaktors. Die Verwendung einer Probe von nur 2,5 ml eliminiert den normalen Berechnungsfaktor von 6.

Die Konzentration der löslichen Salze, gemessen als Natriumchlorid, entspricht dann der Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$. Das macht die Bestimmung nicht nur einfacher, sondern auch zuverlässiger. Die Ergebnisse können nun mit einer Unsicherheit von nur 1 mg/m^2 bei einer Auflösung von 0,1 mg/m^2 angegeben werden. Die erhöht die Messgenauigkeit um das sechzigfache.

Neue Prüfmethode

Mit der neuen Direktproben-Methode entfällt die Notwendigkeit der 15 ml-Messlösung. Die Messungen können direkt in der aus dem Pflaster extrahierten Lösung durchgeführt werden. Ein Verdünnen ist nicht nötig. Dies erhöht die Effektivität und eliminiert den fehleranfälligsten Teil der alten Prozedur.

Es müssen nur noch 2,5 ml vollentsalztes Wasser in das Pflaster injiziert werden. Das verringert den Umrechnungsfaktor auf 1. Der vom Gerät abgelesene Messwert muss nicht mehr mit einem größeren Faktor multipliziert werden, um die Konzentration löslicher Salze in mg/m^2 , gemessen als Natriumchlorid, zu erhalten.

Da die Messung in der im Gerät integrierten Messzelle erfolgt, werden auch alle statischen Störungen vermieden, was die Reliabilität der Analyse noch weiter erhöht.

Prüfpflasterqualität mitentscheidend

Es besteht ein großer Unterschied zwischen den verschiedenen auf dem Markt erhältlichen Prüfsets für die Bestimmung löslicher Salze. Nicht nur die Messgeräte, sondern auch die Pflaster

unterscheiden sich in ihrer Qualität. Das Prüfpflaster sollte möglichst rein sein. Jegliche Salze, die beim Produktionsprozess auf dem Pflaster verbleiben, beeinflussen das Ergebnis signifikant. Einige der auf dem Markt befindlichen runden Pflaster tragen sehr stark zu diesem Fehler bei. Bei einer Messung tragen diese minderwertigen Pflaster durchschnittlich 0,7 mg/m^2 an löslichen Salzen (gemessen als Natriumchlorid) zusätzlich zur eigentlich vorliegenden Konzentration bei.

Hochqualitative Pflaster, wie die quadratischen Latexpflaster, enthalten keinen Salzurückstand. Diese Pflaster durchlaufen mehrere Waschzyklen in einer Produktionsanlage mit Reinraumqualität, um auch die letzten anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen.

Der Anhang A des Standards ISO 8502-9 schreibt vor, dass nur zertifizierte Pflaster eingesetzt werden dürfen. Dieser Anhang beschreibt einen Belastungstest zur Bestimmung der Haftfestigkeit des Pflasters und der Waschbeständigkeit. Das Pflaster muss mit einem Überschuss an Wasser gefüllt werden, der in einem festen Verhältnis zur Nominaloberfläche des Pflasters steht. Die Zeit bis zur Leckage wird dabei bestimmt und acht von zwölf Pflastern müssen den Test bestehen. Erst dann kann der entsprechende Pflastertyp zugelassen werden. Dieser Test muss in einem akkreditierten Laboratorium durchgeführt werden; der Hersteller muss danach ein Prüfzertifikat vorweisen können. Die hochqualitativen Pflaster haben diesen Test bestanden. Die meisten minderwertigen runden Pflaster versagen bei diesem Test zu 100%; nur ein Drittel des verlangten Volumens kann in diese Pflaster eingespritzt werden, bevor diese erste Leckagen zeigen.

Wenn Messungen mit nicht zertifizierten Pflastern während einer Reklamation eingesetzt werden, dann sind alle erhaltenen Ergebnisse wertlos. Nur zertifizierte Pflaster dürfen eingesetzt werden. Einige Pflaster weisen außerdem

schlechte und nicht reproduzierbare Haftfestigkeiten auf, was die Prüfoberfläche uneinheitlich macht.

Oftmals wird eine 20% größere Oberfläche der Prüflüssigkeit ausgesetzt, da das Wasser unter die Kanten des Pflasters kriechen kann. Die so erhaltenen Werte sind inkorrekt und erzeugen noch größere Fehler im Endergebnis. Alle mit minderwertigen Pflastern erzeugten Fehler schlagen sich in höheren Resultaten nieder, die sich gegenseitig addieren und so signifikant höhere und fehlerhaftere Endergebnisse liefern.

Lückenlose Dokumentation

Jeder Report über die Konzentration löslicher Salze sollte die klimatischen Bedingungen und die Substrattemperatur beinhalten. Der Standard ISO 8502-9 verlangt, dass die Prüfungen bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50% durchgeführt werden sollen. Jegliche Abweichung von den definierten Parametern muss schriftlich festgehalten und von Inspektors- und Kundenseite akzeptiert werden. Die Oberflächentemperatur beeinflusst ebenfalls die Prüfung – auch sie gilt es zu notieren. Bei einem Schiedsverfahren führt ein Fehlen dieser aufzuzeichnenden Werte automatisch zur Ungültigkeit der erhaltenen Ergebnisse.

Das kürzlich überarbeitete Bresle-Prüfset des Mess- und Prüfgeräteherstellers ist das erste, das die Direkt-Test-Methode einsetzt und so genauere Resultate ermöglicht. Durch die Kombination der neuen Prüfmethode mit hochqualitativen Messgeräten und Pflastern ermöglicht das Prüfset reproduzierbare Messergebnisse vor dem Beschichten. —

Der Autor:

Nico Frankhuizen, TQC, Hilden,
Tel. 02129 34212-0, www.tqc.eu