

Salzgehalt auf Oberflächen bestimmen

von Nico Frankhuizen, TQC GmbH, Hilden



Abbildung 1: Arbeitsinsel im Trockendock

Bei alltäglichen Inspektionsarbeiten werden Sie niemals einen blinden oder fast blinden Inspekteur bei der Sichtprüfung von Beschichtungen erleben. Nichtsdestotrotz lässt sich eine sehr häufig eingesetzte Prüfung genau mit einem solchen fast blinden Inspekteur vergleichen. 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 Diskussionen und gravierenden Qualitätsproblemen.

Grundlagen

Jedermann in der Farben- und Lackindustrie weiß, dass Salzverunreinigungen unter einer Beschichtung zu vehementen Problemen in den nächsten Jahren führen.

Schuld daran ist 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. Strahl- oder mechanisches Reinigen kann diese Salzmoleküle nicht komplett entfernen, oftmals kommt es zum Einbringen von Chlorideinschlüssen im Substrat, was die Situation noch verschlimmert. Das Abwaschen der Oberfläche mit vollentsalztem Wasser ist die am häufigsten gebrauchte Abhilfe. Ein von löslichen Salzen weitgehend befreites Substrat ist für die heutigen Schutzbeschichtungsarbeiten zwingend notwendig und Bestandteil jeder professionellen Farben- und Lackspezifikation. Die Frosio-Regularien setzen die maximale Konzentration löslicher Salze auf der Oberfläche auf 20 mg/m² (gemessen als Natriumchlorid) fest.

Das Prinzip eines Bresle-Tests

Zur Durchführung der Prüfung auf lösliche Salze wird zur Probenahme ein Pflaster auf die zu prüfende Oberfläche geklebt, in welches vollentsalztes Wasser injiziert wird. Dieses injizierte Wasser löst die auf der Oberfläche

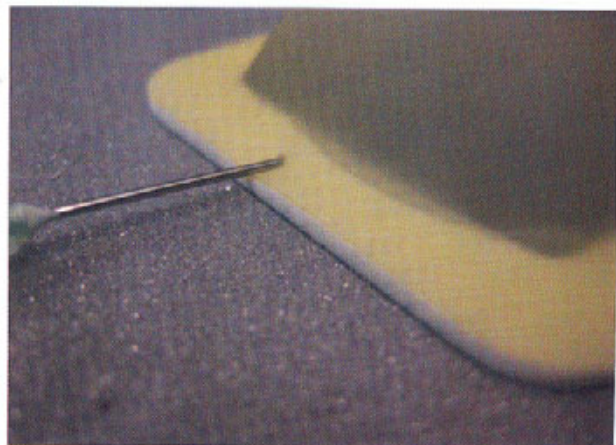


Abbildung 2: Bresle-Pflaster mit Injektionsnadel

anwesenden 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 nun nicht nur Kochsalz alleine gelöst, sondern alle an der Oberfläche anhaftenden löslichen Salze. Dieses Salzgemisch wird nun eventuell mit einem Leitfähigkeitsmessgerät oder anderweitig vermessen.

Fehlinterpretation der erhaltenen Messwerte

Da es unmöglich ist, die Art der auf der Oberfläche anwesenden 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. Einige basieren auf Natriumchlorid, andere erwähnen Salzgemische oder allgemein Chloride, auf jeden Fall verwenden alle Ansätze unterschiedliche Berechnungsfaktoren.

Löslichkeit



Abbildung 3: Maximal lösliche Salzmenge in einem Bresle-Pflaster

Das Normvolumen der Prüfkammer eines TQC-Bresle-Pflasters 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 Frosio-Regularen angegebenen Konzentration von 20 mg/m² haben wir hier einen ungefähren 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 der Anwesenheit von 0,025 mg Natriumchlorid im Pflaster. Selbst schwerer aufzulösende Salze sind nur in einer verhältnismäßig geringen Konzentration zu finden, die hier keine Löslichkeitsprobleme darstellen. Die möglichen Konzentrationen solcher Salze, die hier zu Löslichkeitsproblemen führen könnten, entsprechen Oberflächenkonzentrationen die die Maximalvorgaben um den Faktor 100 überschreiten würden.

Verdünnung

Im Gegensatz zu der Löslichkeit ist die Verdünnung eine Hauptursache für mögliche Messfehler. Zur Ermöglichung der Leitfähigkeitsmessung wird von der Salzlösung gewöhnlich ein Volumen von 15 ml benötigt, damit der Gerätemessfühler vollständig eingetaucht werden kann. 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.

Einfluss der Verdünnung auf die Prüfergebnisse

Der durchschnittliche Rückstand von 15 ml Testflüssigkeit im Pflaster und die Ungenauigkeit sowie die Fehlbedienung der verwendeten Spritze sind einige der Fehlerquellen, aber die Hauptprobleme treten bei der Verdünnung der zu prüfenden Flüssigkeit auf, wie sie oft bei der Befüllung des 15ml-Bechers auftreten. Die Praxis der Analytik lehrt uns, dass die zur Erhaltung eines Endresultats durchzuführende Anzahl von Schritten so klein wie möglich gehalten werden soll. Die Verdünnung auf 15ml war für den Erhalt von genügend Volumen der Testflüssigkeit für das Eintauchen des Leitfähigkeitsmessfühlers und für die Vermeidung von extremen statischen Störungen durch den Kunststoff-Messbecher in der Vergangenheit notwendig. Alle auf dem Markt er-

hältlichen Leitfähigkeitsmessgeräte werden durch diese statischen Störungen beeinflusst. Das kann zu Abweichungen von bis zu 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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 $\mu\text{S}/\text{cm}$ können so schnell zu einem Messfehler von 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ führen! Neue Techniken ermöglichen nun die Messung von kleineren Probenvolumen durch Verwendung der „Direct Sample Procedure“, kurz DSP.

Messgeräte-Genauigkeit

Bei der Evaluation der Studienergebnisse zeigt sich die Notwendigkeit einer hohen Messgenauigkeit als einer der wichtigsten Kernpunkte. Die Genauigkeit kann auf zwei Weisen erhöht werden. Erstens durch eine genauere Betrachtung des verwendeten Messgeräts. Die bisher erhältlichen Hand- und tragbaren Leitfähigkeitsmessgeräte haben eine Auflösung von 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ mit einer Genauigkeit von 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Bei der Berechnung nach ISO 8502-6 ergibt sich für das Endergebnis eine Auflösung von 6 mg/m^2 mit einer Fehlertoleranz von ebenfalls 6 mg/m^2 . Bei einem Messergebnis von 18 mg/m^2 für die löslichen Salze, gemessen als Natriumchlorid, fluktuiert der effektive Wert zwischen 12 und 24 mg/m^2 . Hier bleibt eine 33-prozentige Chance, dass die effektive Konzentration löslicher Salze oberhalb des Limits von 20 mg/m^2 liegt. Die Verbesserung der Geräteauflösung auf 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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 weiter oben erwähnten 0,15 ml Rückstand im Pflaster ergeben einen Fehler von bis zu fünf Prozent für die auf 15 ml verdünnte Lösung. Wenn auf diese Verdünnung nicht angewandt und die Messung direkt in der reinen Lösung aus dem Pflaster durchgeführt wird, dann beeinflusst der 0,15 ml Rest das Endergebnis nicht. Neuere Messgeräte liefern schon bei einem Messvolumen von 2 ml eine Genauigkeit von 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Wenn man nun in einem Volumen von 2,5 ml, was dem Nennvolumen eines Pflasters entspricht, misst, dann erhält man 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 Natri-

umchlorid, 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 60-fache.

Die TQC Direktproben-Methode

Die neue Direktproben-Methode eliminiert die Notwendigkeit von 15 ml Messlösung. Die Messungen können direkt in der aus dem Pflaster extrahierten Lösung durchgeführt werden, ohne dass diese verdünnt werden muss. Dies erhöht nicht nur die Effektivität, sondern eliminiert den fehleranfälligsten Teil der alten Prozedur. Sie brauchen nur noch 2,5 ml vollentsalztes Wasser in das Pflaster injizieren. 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 in das Gerät integrierten Messzelle durchgeführt wird, werden auch alle statischen Störungen vermieden, was die Reliabilität der Analyse noch weiter erhöht.

Materialqualität

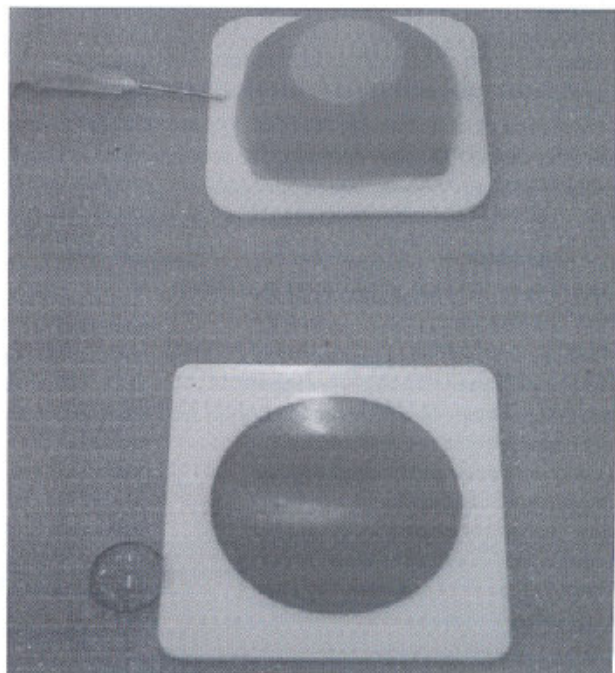


Abbildung 4: Dichtigkeitsprüfung verschiedener Pflaster

Es besteht ein großer Unterschied zwischen den verschiedenen auf dem Markt erhältlichen Prüfsätzen 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/m² 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 8502-6 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 zum Nominalvolumen des Pflasters steht. Die Zeit bis zur Leckage wird dabei bestimmt und acht von zwölf Pflastern müssen den Test bestehen, damit der entsprechende Pflaster typ zugelassen werden kann.

Dieser Test muss in einem akkreditierten Laboratorium durchgeführt werden; der Hersteller muss danach ein Prüfsertifikat vorweisen können. Die hochqualitativen Pflaster haben diesen Test bestanden. Die meisten minderwertigen runden Pflaster versagen bei diesem Test zu 100 Prozent; 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 die ordentlich zertifizierten Pflaster dürfen eingesetzt werden.

Einige Pflaster stehen vor dem Problem, schlechte und nicht reproduzierbare Haftfestigkeiten aufzuweisen, was

die Prüfoberfläche uneinheitlich macht. Oftmals wird eine 20 Prozent größere Oberfläche der Prüfflüssigkeit 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 aufaddieren und so signifikant höhere und fehlerhaftere Endergebnisse liefern.

Klima

Jeder erzeugte Report über die Konzentration löslicher Salze sollte die klimatischen Bedingungen und die Substrattemperatur beinhalten. Der Standard ISO 8502-6 verlangt, dass die Prüfungen bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50 Prozent 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 und sollte folglich notiert werden. Bei einem Schiedsverfahren führt ein Fehlen dieser aufzuzeichnenden Werte automatisch zur Ungültigkeit der erhaltenen Ergebnisse.

Obwohl die oben angesprochenen Gegebenheiten zeigen, dass eine ganze "Wissenschaft" hinter der Bestimmung der Konzentration löslicher Salze steht, kann der Inspektor von den auf dem Markt angebotenen Prüfsätzen profitieren und die Prüfung einfach und sicher durchführen.

Das neuerlich überarbeitete TQC-Bresle-Prüfset ist das erste, das die erwähnte neue Technik einsetzt und damit den Inspektoren neben dem schnelleren Arbeiten auch genauere Resultate ermöglicht. Die Kombination der neuen Technik, hochqualitativen Messgeräten und Pflastern macht dieses Prüfset zum ultimativen Werkzeug für den Einsatz in Schiedsverfahren.

Eine Anzeige in der nächsten Ausgabe?

Setzen Sie sich bitte mit Sabine Esener in Verbindung:

Telefon +49(0)4146 930563, Fax +49(0)4146 399, eMail s.esener@superonline.com.