

## ZVO-Korrosionstest mit Metrohm-Minilab

Zeitnahe Prozessüberwachung durch neue Methode als zusätzliches Kontrollinstrument zur Qualitätssicherung

Zur Prozessüberwachung von Konversionsschichten und Versiegelungen auf Zink und/oder Zinklegierungen wurden bisher zeitaufwendige Korrosionstests in Form von Salzsprühtests durchgeführt. Die Dauer der Prüfungen hängt von der Anforderung an die Beschichtung ab und kann von sechs bis zu mehr als 1000 Stunden variieren. Der Arbeitskreis des Zentralverbandes Oberflächentechnik e.V. (ZVO) *Zeitnahe Prozessüberwachung* im Ressort Automobil hat in vierjähriger Arbeit einen Test entwickelt, der den Beschichtern schneller eine Aussage über die Qualität der Beschichtung geben kann. Die Ausarbeitung in Form des ZVO-Prüfblattes kann beim ZVO (E-Mail: mail@zvo.org) bezogen werden, Mitglieder des ZVO erhalten das Prüfblatt kostenfrei.

Die ZVO-Prüfmethode korreliert nicht mit dem Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227. Der Salzsprühtest lässt sich daher durch die Anwendung der Kurzzeitprüfung nicht ersetzen. Vielmehr dient die neue Methode als zusätzliches Kontrollinstrument zur prozessbegleitenden Qualitätsprüfung, welches ein frühzeitiges Erkennen von fehlerhaften Prozessparametern möglich macht. Die *Deutsche Metrohm Prozessanalytik* hat diesen Test mit dem *Minilab*-System als robustes System für die Betriebsmessung (Abb. 1) umgesetzt.

### 1 Testprinzip

Die Korrosionsbeständigkeit ist abhängig von der Schichtdicke einer unverletzten Passivierung. Die Auflösengeschwindigkeit der Passivierung innerhalb der Prüflösung wird im Test gemessen. Prüfparameter ist die Anreicherung von Zink in der Prüflösung, bestehend aus einem Oxidationsmittel, Komplexbildner, Puffer und einem Indikator. Die Zeitdauer von Beginn der Prüfung bis zum Farbumschlag ist ein Maß für die Güte der Konversionsschicht. Dünnere beziehungsweise mechanisch beschädigte Passivierschichten zeigen daher einen frühzeitigen Farbumschlag (Tab. 1).

### 2 Praktische Umsetzung des Tests im MiniLab

Der Anwender gibt zur Durchführung des Tests einen Produktschlüssel in das System ein, legt das Werk-



Abb. 1: Metrohm-Minilab

stück in das Prüfgefäß und startet die Messung. Die Messung erfolgt vollautomatisch und erfordert kein weiteres Eingreifen des Bedieners.




Das zu prüfende, beschichtete Bauteil wird mit einer korrosiven Prüflösung bestehend aus einer Oxidationsmittellösung (*TIB Corrotest A*) und einer Indikatorlösung (*TIB Corrotest B*) in Kontakt gebracht. Die hochgenaue Zudosierung der Volumina erfolgt über *Dosinos* (Kolben-/Zylindersysteme). Die Indikatorlösung wird im Verhältnis der zu prüfenden Oberfläche zugegeben, wobei folgende Berechnung zugrunde gelegt wird:

$$\text{ml Corrotest (B)} = \text{Oberfläche (in cm}^2\text{)} \times 0,25$$

Die gebrauchsfertigen Lösungen *TIB Corrotest A* und *TIB Corrotest B* sind von der *TIB Chemicals AG* erhältlich. Die einheitliche stoffliche Basis bei langer Haltbarkeit bietet dem Anwender eine sichere Grundlage beim Vergleich der Ergebnisse.

Die korrosive Prüflösung greift die Beschichtung chemisch an. Wird hierbei die korrosionsschützende Schicht, bestehend aus Passivierung und optionaler Versiegelung, ausreichend zerstört, kommt es zur Auflösung der darunterliegenden Zink- beziehungsweise Zinklegierungsschicht. Wird ein definierter

Tab. 1: Zeitdauer bis zum Farbumschlag steigt mit ansteigender Passivierschichtdicke (v. li. n. re.)

			
Passiviertyp	DÜSP	DISP	DISP
Schichtdicke	80 nm	220 nm	300 nm
Cr(III)anteil	30–40 mg/m <sup>2</sup>	60–70 mg/m <sup>2</sup>	80–90 mg/m <sup>2</sup>
Co-Anteil	0,75 mg/m <sup>2</sup>	7,3 mg/m <sup>2</sup>	12,8 mg/m <sup>2</sup>
Cr(III)gehalt	1 g/l	5–6 g/l	5–6 g/l
Badtemperatur	25 °C	45 °C	60 °C
Korrosionsbeständigkeit	mittelmäßig	gut	sehr gut
Bilder der Schichten	30 mm breit, 45 mm hoch		

Zinkgehalt in der Prüflösung erreicht, schlägt der Farbindikator von orange/gelb nach violett um (Abb. 2 und 3).

Der Farbumschlag wird mit einer Photozelle (Spektrosense) detektiert. Mit Hilfe der Titrationssoftware

*Tiamo* wird die Farbänderung als Knickauswertung erfasst. Diese sichert ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (Abb. 4).

Zur Auswertung werden vorab bestimmte Referenzdaten für das jeweils zu prüfende Bauteil heran-

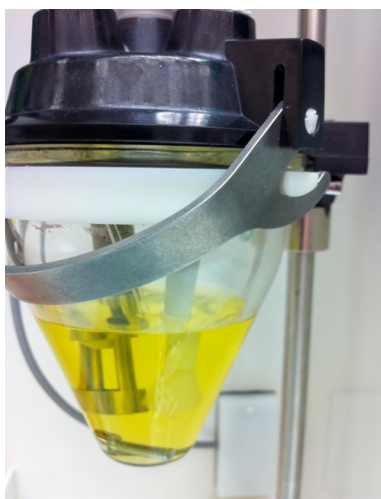


Abb. 2: Corrotest A + B vor Farbumschlag



Abb. 3: Corrotest A + B nach Farbumschlag



Abb. 4: Spectrosense 523 nm

**Tab. 2: Mit Zink-Nickel beschichtete Bauteile; Vergleich der Umschlagzeiten bei Variation der Passivierzeit mit und ohne organische Versiegelung**

Passivierzeit	0 Sek.	20 Sek.	60 Sek.	60 Sek.	0 Sek.
Versiegelung	nein	nein	nein	ja	ja
Zeit bis zum Umschlag (Mittelwert aus 10 Prüflingen)	40 Sek.	61 Sek.	93 Sek.	547 Sek.	210 Sek.

gezogen. Die Referenzdaten werden für das Bauteil und das Beschichtungssystem unter Variation der Beschichtungsbedingungen in Vorversuchen bestimmt. Über die Korrelation ist eine Aussage über die schützende Wirkung der Passivierung und Versiegelung erhältlich. Zur Erfassung der Farbumschlagszeit sollte der Mittelwert einer statistisch relevanten Probenmenge herangezogen werden.

Die Testergebnisse können zum Positiv- oder zum Negativentscheid bezüglich einer Auslieferung- oder Weiterverarbeitungsfreigabe beitragen. In den Umschlagzeiten des Tests spiegeln sich die folgenden Größen aus dem Bearbeitungsprozess wieder:

- Passivierbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Konzentration, Tab. 2);
- Versiegelung (Ja oder Nein, Tab. 2);
- Einflüsse mechanischer Beschädigung (z.B. Transportschäden);
- Einflüsse unterschiedlicher Versiegelungskonzentrationen (Abb. 5).

Aufgrund der schnellen und einfachen Durchführung eignet sich der Test für prozessbegleitende Produktionskontrollen, die Kontrolle von Bauteilen

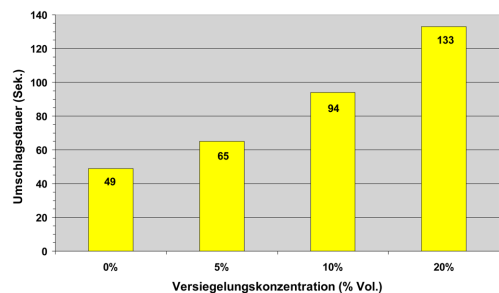


Abb. 5: Einfluss der Versiegelungskonzentration auf die Umschlagdauer

vor der Montage beim Endkunden und er kann als hilfreiches Prüfinstrument für Entwickler von Korrosionsschichten dienen.

### 3 Resümee

Die gerätetechnische Umsetzung mit dem MiniLab-System erfüllt die vom ZVO-Arbeitskreis definierten Grundkriterien, die zum Einsatz als praxistaugliche Kurzzeitkorrosionsprüfmethode notwendig sind:

- Die Prüfung erfolgt am ganzen Bauteil:  
Der Einsatz verschiedener Gefäß-/Bechergrößen ist möglich, um den Prüfling vollständig mit Prüflösung zu bedecken. Müssen große Bauteile aus der Gestellbeschichtung geprüft werden, können kleinere Dummies beschichtet und anschließend getestet werden.
- Die Prüfdauer beträgt nur wenige Minuten:  
Ein vollautomatischer Testdurchlauf ist in wenigen Minuten abgeschlossen, so dass auch bei notwendiger Mehrfachbestimmung eine verlässliche Aussage nach etwa 30 Minuten möglich ist.
- Die Prüfkosten sind gering:  
Sowohl die Investitionskosten für das dargestellte Messsystem als auch die Kosten für die Durchführung des Tests in Form von Untersuchungszeit und

einzusetzender Chemie sind gering. Wie dargestellt ist der Bedienaufwand auf die Eingabe von Chargennummern und das Einlegen der Prüflinge beschränkt. Mit der Möglichkeit, die Testlösungen kostengünstig zu beziehen, ist ein zeitaufwendiger Selbstansatz überflüssig.

Das System kann darüber hinaus mit einem Probenwechsler betrieben werden. Der Kunde erlangt somit eine weitere Zeitersparnis bei der Prüfung mehrerer Werkstücke. Die Steuersoftware des Systems (*Tiamo*) bietet dem Kunden eine umfangreiche Datenbankfunktion mit automatischer Erstellung von Regelkarten. Eine Einbindung in das Kunden-QM-System ist einfach möglich. Das Gesamtsystem und die Teilkomponenten haben sich im Labor und unter Prozessbedingungen bewährt. -dir-