

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 106 986 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

13.06.2001 Patentblatt 2001/24

(51) Int Cl.7: **G01N 17/02**

(21) Anmeldenummer: **00125403.6**

(22) Anmeldetag: **18.11.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **11.12.1999 DE 19959748**

(71) Anmelder: **Rasselstein Hoesch GmbH
56626 Andernach (DE)**

(72) Erfinder:

- **Baulig, Harald
56218 Mülheim-Kärlich (DE)**
- **Oberhoffer, Helmut, Dr.
56727 St. Johann (DE)**
- **Sauer, Reiner, Dr.
56566 Heimbach-Weis (DE)**

(74) Vertreter: **Charrier, Rolf, Dipl.-Ing. et al
Patentanwälte Charrier Rapp & Liebau,
Postfach 31 02 60
86063 Augsburg (DE)**

(54) **Verfahren zur Messung der Korrosionsbeständigkeit von Weissblech**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Messung der Korrosionsbeständigkeit von Weißblech mit folgenden Schritten:

- a) mehrere Weißblechproben (Kalibrierproben) mit bekannten, unterschiedlichen Verzinnungsqualitäten werden entfettet und entzinnt,
- b) jeder Kalibrierprobe wird einmalig ein in Abhängigkeit von einer früher festgestellten Korrosionsbeständigkeit verschiedenhoher Wert (Oberflächenreaktionswert (SRV) zugeordnet,
- c) die entzinnten Kalibrierproben werden nacheinander in einen sauren Elektrolyten eingebracht und kathodisch polarisiert,
- d) das sich nach einer vorbestimmten Verweildauer
- (t) einstellende Oberflächenpotential wird erfaßt und dieses dem dieser Kalibrierprobe zugehörige Oberflächenreaktionswert zugeordnet,
- e) eine zu prüfende Weißblechprobe (Prüfprobe)

wird in gleicher Weise entfettet, entzinnt und in demselben sauren Elektrolyten, der vorher zur Polarisierung der Kalibrierproben diente, unter gleichen Prüfbedingungen kathodisch polarisiert,

f) nach einer der Verweildauer der Kalibrierproben entsprechenden Verweildauer wird das sich bei der Prüfprobe einstellende Oberflächenpotential erfaßt und

g) unter Zugrundelegung der zuvor bei den Kalibrierproben festgestellten Oberflächenpotentiale und der diesen zugeordneten Oberflächenreaktionswerte wird der bei der Prüfprobe vorhandene Oberflächenreaktionswert bestimmt.

EP 1 106 986 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung der Korrosionsbeständigkeit von Weißblech.

[0002] Zur Herstellung von Behältnissen für Lebensmittel aus Weißblech, wie beispielsweise Getränkedosen, sind Weißbleche erforderlich, die eine geschmacksneutrale Konservierung sowie eine hohe Lagerstabilität ermöglichen. Solche Behältnisse werden, insbesondere im Fall von Getränkedosen, in einem Tief- und Abstreckziehverfahren (auch draw-wall-ironing-Verfahren oder kurz DWI-Verfahren) hergestellt und innenseitig lackiert. Hierzu werden heutzutage üblicherweise Lacke auf Wasserbasis verwendet, die im Spin-Sprühverfahren aufgebracht werden. Für die Lagerstabilität ist neben der Lackierqualität auch die Qualität des verwendeten Weißbleches von Bedeutung.

[0003] Aus der DE 35 11 706 A1 ist ein Verfahren zur Prüfung von Schutzschichten auf Metallteilen, also auch zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit von Metallteilen ersichtlich, bei dem eine Probe des Metallteils einem sauren Elektrolyten ausgesetzt und die bei einem Konstantstromimpuls auftretende Spitzenspannung erfaßt wird.

[0004] Aus der US 36 49 472 A ist ein Verfahren bekannt, bei dem zur Bestimmung der Porosität eines galvanisch beschichteten Teils dessen Korrosionspotential in einem Elektrolyten bezogen auf eine Referenzelektrode bestimmt wird, wobei eine Kalibrierkurve verwendet wird, die durch Messung des Korrosionspotentials reiner Probestücke in dem gleichen Elektrolyten und bezogen auf die gleiche Referenzelektrode ermittelt wird.

[0005] In der DE 30 08 611 A1 ist ein Verfahren zur Erkennung von Fehlstellen erdverlegter Metallrohre beschrieben, bei dem das Potential des zu untersuchenden Rohres gegen eine Bezugelektrode gemessen wird, wobei die Vergleichswerte aus einer Kalibrierreihe genommen werden, die durch Messung des Potentials einwandfreier Rohre gegen die gleiche Bezugelektrode ermittelt wurde.

[0006] Figur 1 zeigt den Einfluß unterschiedlicher Weißblechqualitäten bei mangelhafter Lackierung anhand der Perforation der Lackschicht von DWI-Dosen in einem Lagerversuch nach sechs Monaten. Die Perforationsrate gibt dabei den Anteil schadhafter Dosen an. Wie anhand von Figur 1 zu erkennen ist, nimmt insbesondere bei schlechter Lackierqualität die Perforationsrate bei minderwertigen Weißblechqualitäten deutlich zu.

[0007] Das in Figur 1 zur Überprüfung der Weißblechqualität zugrundegelegte Verfahren ist jedoch außerordentlich aufwendig. So müssen hierfür eine sehr große Anzahl von Probenstücken, z.B. gefüllte Getränkedosen, in der Größenordnung von größer als 10.000 Stück bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mindestens sechs Monaten bis zu vierundzwanzig Monaten gelagert werden. Überdies ist es erforderlich, in einem bestimmten Rhythmus, in der Regel alle drei Monate,

die Dosen individuell zu kontrollieren und auf Leckagen zu untersuchen.

Mit diesem Verfahren läßt sich zwar das tatsächliche Lagerverhalten fertiger Dosen in Abhängigkeit der verwendeten Weißblechqualität überprüfen, aufgrund der langwierigen Testmethodik sind korrigierende Eingriffe im Hinblick auf die Weißblechqualität jedoch nur sehr bedingt möglich.

[0008] Neben Lagerversuchen werden zur Überprüfung von fertigen Dosen elektrochemische Untersuchungsverfahren, wie sogenannte Enamel-Rater-Meßverfahren eingesetzt. Hierbei handelt es sich, wie bei dem oben beschriebenen Lagerversuch, ebenfalls um eine Prüfung des Verbundsystems "fertige DWI-Getränkedose", d.h. eine Untersuchung eines bereits innenseitig lackierten Endproduktes am Ende eines Herstellungsprozesses.

[0009] Bei einem ersten elektrochemischen Untersuchungsverfahren erfolgt eine anodische Polarisierung der fertigen Getränkedose in einem Natriumsulfat-Elektrolyten, dem ein Netzmittel zugesetzt ist. Als Meßgröße wird der bei der Polarisierung fließende Strom erfaßt. Im Vergleich zu Lagerversuchen ergibt sich hierdurch eine erhebliche Verkürzung des Meßzeitraumes. Dieses Verfahren ist jedoch dahingehend nachteilig, daß es lediglich die Erfassung grober Fehler, wie Poren oder mechanische Verletzungen, erlaubt. Überdies ist das Meßverfahren für das Lagerverhalten der Dose wenig aussagekräftig, da es lediglich zur Beurteilung des Herstellungsverfahrens der Dose dient. Wie bereits erwähnt, erfolgt die Messung an der bereits lackierten, vollständig fertigen Dose, so daß sich dieses Verfahren für Aussagen über die Qualität des Weißbleches im Hinblick auf dessen Korrosionsverhalten nicht eignet.

[0010] Weiterhin ist ein Meßverfahren bekannt, bei dem die fertige Dose in einem Kupfersulfat-Elektrolyten kathodisch polarisiert wird. Auch dieses Meßverfahren verwendet als Meßgröße den bei der Polarisierung fließenden Strom. Es dient vornehmlich der Bestimmung der Lackporigkeit und ist, wie das zuvor beschriebene Verfahren, für das Korrosionsverhalten des Weißbleches wenig aussagekräftig, so daß auch mit diesem Verfahren eine rein werkstoffspezifische Qualitätskontrolle nicht möglich ist.

[0011] Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Meßverfahren anzugeben, das bereits zu einem möglichst frühen Zeitpunkt in einem Herstellungsverfahren eine präzise Aussage über das Korrosionsverhalten des jeweiligen Weißbleches erlaubt.

[0012] Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Messung der Korrosionsbeständigkeit von Weißblech mit folgenden Schritten:

- a) mehrere Weißblechproben (Kalibrierproben) mit bekannten, unterschiedlichen Verzinnungsqualitäten werden entfettet und entzinnt,
- b) jeder Kalibrierprobe wird einmalig ein in Abhängigkeit von einer früher festgestellten Korrosions-

beständigkeit verschiedenhoher Wert (Oberflächenreaktionswert SRV) zugeordnet,
 c) die entzinnten Kalibrierproben werden nacheinander in einen sauren Elektrolyten eingebracht und kathodisch polarisiert,
 d) das sich nach einer vorbestimmten Verweildauer (t) einstellende Oberflächenpotential wird erfaßt und dieses dem dieser Kalibrierprobe zugehörigen Oberflächenreaktionswert zugeordnet,
 e) eine zu prüfende Weißblechprobe (Prüfprobe) wird in gleicher Weise entfettet, entzinnt und in demselben sauren Elektrolyten, der vorher zur Polarisierung der Kalibrierproben diente, unter gleichen Prüfbedingungen kathodisch polarisiert,
 f) nach einer der Verweildauer der Kalibrierproben entsprechenden Verweildauer wird das sich bei der Prüfprobe einstellende Oberflächenpotential erfaßt und
 g) unter Zugrundelegung der zuvor bei den Kalibrierproben festgestellten Oberflächenpotentiale und der diesen zugeordneten Oberflächenreaktionswerte wird der bei der Prüfprobe vorhandene Oberflächenreaktionswert bestimmt.

[0013] Im Gegensatz zu den eingangs beschriebenen Meßverfahren ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Ermittlung der Qualität des Ausgangsmaterials für die Dosenherstellung und läßt somit Rückschlüsse auf die Korrosionsbeständigkeit des Weißbleches und damit auf die Lagerstabilität der fertigen Getränkedose zu. Die Messung ist auf der Basis der erläuterten Kalibrierung durch hohe Reproduzierbarkeit ausgezeichnet.

[0014] Überdies kann das erfindungsgemäße Verfahren bezogen auf den Herstellungsvorgang der Getränkedose zu einem sehr frühen Zeitpunkt erfolgen, nämlich unmittelbar nach der Herstellung des Ausgangsmaterials, d.h. des Weißbleches. Es besteht somit die Möglichkeit, relativ früh regulierend in den Herstellungsvorgang von Weißblechteilen wie Getränkedosen einzugreifen, um eine ausreichend hohe Lagerstabilität zu gewährleisten und minderwertige Blechqualitäten bereits vor der eigentlichen Formung der Teile bzw. Dosen auszusortieren.

[0015] Bei einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung wird aus dem bei den Kalibrierproben gemessenen Oberflächenpotentialen eine Ausgleichskurve (Fit-Kurve) erstellt und mittels dieser und dem bei der Prüfprobe gemessenen Oberflächenpotential der Oberflächenreaktionswert der Prüfprobe bestimmt.

[0016] Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die Polarisierung mit einer konstanten Stromdichte im Bereich von 10 bis 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

[0017] Weitere vorteilhafte Maßnahmen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Meßverfahrens sind in den Patentansprüchen 4 bis 10 angegeben.

[0018] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beiliegenden Darstellungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 die bei Lagerversuchen von DWI-Dosen nach 6 Monaten bei unterschiedlichen Weißblechqualitäten (standard bzw. spezialverzinkt) in Abhängigkeit von der Lackierqualität festgestellten Perforationsraten,
 Figur 2 einen Meßaufbau zur Bestimmung des Oberflächenreaktionswertes (SRV),
 Figur 3 eine Potential-Zeit-Kurve,
 Figur 4 die Zuordnung der bei Kalibrierproben erfaßten Oberflächenpotentiale zu den zugehörigen Oberflächenreaktionswerten (SVR) mit einer Ausgleichskurve,
 Figur 5 Bestimmung des Oberflächenreaktionswertes (SVR) einer Prüfprobe mittels des erfaßten Oberflächenpotentials und der Ausgleichskurve,
 Figur 6 die Perforationsraten von Softdrink-Getränkedosen im Lagerversuch in Abhängigkeit von verschiedenen Oberflächenreaktionswerten (SVR).

[0019] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der in Figur 2 dargestellte Meßaufbau verwendet. Dieser umfaßt eine Meßzelle 1 mit einem synthetischen Elektrolyten in den 3 Elektroden 2, 3, 4 hineinragen. Eine dieser Elektroden dient als Arbeitselektrode 2, an deren Stelle eine zu untersuchende Weißblechprobe, nämlich entweder eine Kalibrierprobe oder eine zu prüfende Weißblechprobe (Prüfprobe) angeordnet wird. Die Arbeitselektrode 2 ist an die Kathode eines Konstant-Stromgebers 5 angeschlossen. An die Anode des Konstant-Stromgebers 5 ist die Gegenelektrode 4 angeschlossen. Die Arbeitselektrode 2 sowie die Bezugselektrode 3 sind jeweils mit einer Vorrichtung 6 (XT-Schreiber) zur Erfassung des Spannungsverlaufes über einen gewissen Zeitraum gekoppelt.

[0020] Der Elektrolyt in der Meßzelle 1 basiert auf einer Fruchtsäure, zweckmäßig einer Zitronensäure. Er kann dabei zweckmäßig 1 bis 5 % Zitronensäure enthalten. Der pH-Wert des Elektrolyten sollte kleiner als 4 sein und vorzugsweise im pH-Wert-Bereich von 2 bis 3 liegen.

[0021] Bei der elektrochemischen Messung mittels des in Figur 2 dargestellten Meßaufbaus wird das Oberflächenpotential einer kathodisch polarisierten Oberfläche nach einer vorbestimmten Verweildauer entsprechend Fig. 3 erfaßt. Da das Oberflächenpotential gerätebedingten Schwankungen unterliegt, wie sie üblicherweise von Tag zu Tag vorkommen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, mittels bekannter Weißblechproben (Kalibrierproben) mit bekannten, unterschiedlichen Verzinnungsqualitäten den Meßaufbau tageweise zu kalibrieren und zweckmäßigerweise eine Ausgleichskurve zu erstellen. Zu diesem Zweck werden mehrere, z.B. vier Weißblechproben A, B, C und D unterschiedlicher Verzinnungsqualität verwendet. Die Verzinnungsqualität dieser Weißbleche wurde durch Lagerversuche von einfach lackierten Getränkedosen, die mit Soft-

Drink gefüllt und hinsichtlich ihrer Perforationsraten während einer Lagerzeit von 6 Monaten beobachtet wurden, bestimmt. Jede dieser unterschiedlichen Weißblechproben, in Folgendem Kalibrierproben genannt, wird in Abhängigkeit von der mittels der Perforationsraten festgestellten Korrosionsbeständigkeit ein verschieden hoher Wert zugeordnet, der hier als Oberflächenreaktionswert oder auch "Steelsurface Reaktive Value" (SRV) bezeichnet wird. Folgende Zuordnungen wurden getroffen: Kalibrierprobe A mit einer Perforationsrate von 120 ‰ wird ein SRV von 80 zugeordnet, Kalibrierprobe B mit einer Perforationsrate von 40 ‰ ein SRV von 35, Kalibrierprobe C mit einer Perforationsrate von 4 ‰ ein SRV von 5 und Kalibrierprobe D mit einer Perforationsrate von 1,5 ‰ ein SRV von 2. Diese Zuordnung ist auch in Figur 4 dargestellt.

[0022] Bevor die Weißblech-Kalibrierproben in den Meßaufbau gemäß Figur 2 gebracht werden, müssen sie zunächst sorgfältig entfettet und entzinnt werden. Dies gilt auch für die anschließend zu prüfenden Weißblechproben (Prüfproben) deren Korrosionsbeständigkeit geprüft werden soll. Kalibrierproben werden zunächst in einer 5-prozentigen Natrium-Karbonat-Lösung entfettet. Hierbei wird die zu prüfende Oberfläche mit einer Spannung von 3 V über einen Zeitraum von 30 bis 45 Sekunden kathodisch polarisiert. Nach dieser Entfettung erfolgt in einem weiteren Arbeitsgang ein Entzinnen der Oberfläche in einer alkalischen Kaliumiodat-Lösung (40 bis 60 g/l NaOH; 7 - 15 g/l KIO₃) bei einer Temperatur von 50 ° C über einen Zeitraum von 30 bis 80 Sekunden. Anschließend werden die Kalibrierproben zunächst mit Leitungswasser und dann mit destilliertem Wasser und mit Alkohol gewaschen und mit einem Fön getrocknet.

[0023] Die so vorbereiteten Kalibrierproben werden nacheinander als Arbeitselektroden 2 in den in Figur 2 dargestellten Meßaufbau eingesetzt, um sie kathodisch zu polarisieren und das sich nach einer vorbestimmten Verweildauer t einstellende Oberflächenpotential zu messen. Hierbei wird von jeder Kalibrierprobe A, B, C, D eine Potential-Zeit-Kurve gemäß Figur 3 aufgenommen. Nach kathodischer Polarisation in einem Stromdichtebereich von 10 bis 1000 µA/cm² wird das sich nach einer vorbestimmten Verweilzeit im Bereich von 20 bis 180 Sekunden einstellende Oberflächenpotential erfaßt. Die so nach einer jeweils gleich großen Verweilzeit von z.B. 120 Sekunden ermittelten Oberflächenpotentiale werden dann gemäß Figur 4 dem vorgenannten SRV von 80, 45, 5 und 2 zugeordnet. Aus den bei den Kalibrierproben gemessenen Oberflächenpotentialen wird dann zweckmäßig eine Ausgleichskurve (Fit-Kurve) K erstellt, wie es in Figur 4 gezeigt ist. Somit ist die jeweilige (Tages-) Ausgleichskurve festgelegt.

[0024] Eine zu prüfende Weißblechprobe (Prüfprobe) wird in der gleichen Weise entfettet und entzinnt und in demselben sauren Elektrolyten, der vorher zur Polarisierung der Kalibrierproben diente, in dem Meßaufbau

unter gleichen Prüfbedingungen kathodisch polarisiert. Hierbei wird ebenfalls eine Potential-Zeit-Kurve aufgenommen und das sich nach einer Verweildauer, die der Verweildauer der Kalibrierproben, hier wie angenommen 120 Sekunden, entspricht, einstellende Oberflächenpotential erfaßt. Wird bei der Prüfprobe hierbei z.B. ein Oberflächenpotential von 776 mV festgestellt, so kann mittels der vorher erstellten Ausgleichskurve K gemäß Figur 5 ein Oberflächenreaktionswert oder SRV von 18 bestimmt werden.

[0025] Auf der Basis der zuvor erstellten Ausgleichskurve K (vgl. Figur 5) wird also dem bei der Prüfprobe gemessenen Oberflächenpotential ein Oberflächenreaktionswert oder ein SRV zugeordnet. Die Ausgleichskurve K stellt eine Potenzfunktion von Typ $Y = a \cdot X^b$ dar. Beispiel einer Ausgleichsfunktion ist die Funktion $Y = 2 \cdot 10^{57} \cdot X^{-19,379}$, der Faktor $2 \cdot 10^{57}$ und der Exponent -19,379 entsprechen der Tageskalibrierung, die Zahlenwerte sind keine Fixgrößen, sondern geräte- und meßbedingungs-abhängige Variable.

[0026] Die Messung ist auf der Basis der erläuterten Kalibrierung durch hohe Reproduzierbarkeit ausgezeichnet. Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten auf der Basis der o.g. Potenzfunktion liegt für das genannte Beispiel bei $R^2 = 0,9995$. Die Erfassung des SRV ist mit einer Reproduzierbarkeit von +/- 0,5 in einem Bereich von SRV 1 - 5 zu erzielen.

[0027] Mittels des oben beschriebenen Meßverfahrens und zum Vergleich durchgeführter herkömmlicher Lagerversuche hat die Patentinhaberin festgestellt, daß das Korrosionsverhalten und damit die Lagerstabilität von Weißblech außerordentlich gut sind, wenn sich bei dem erfindungsgemäßen Meßverfahren Oberflächenreaktionswerte oder SRV ergeben, die unter dem Wert 10, vorzugsweise unter 5 liegen.

[0028] Eine Korrelation zwischen Weißblechqualität definiert durch Oberflächenreaktionswert oder SRV und der Perforationsrate, die bei einem Lagerversuch festgestellt wurde, ist in Figur 6 wiedergegeben. Die Messungen wurden mit Probenkollektiven von jeweils mehr als 800 Dosen für Zinnaufgaben von 2,0 bis 2,4 g/m² für einmal lackierte Dosen durchgeführt. Die Dosen waren mit kohlenensäurehaltigen Soft-Drinks gefüllt und wurden bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 6 Monaten gelagert. Wie aus Figur 6 zu entnehmen ist, ergibt sich zwischen dem Oberflächenreaktionswert und der Perforationsrate ein nahezu linearer Zusammenhang.

50 Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung der Korrosionsbeständigkeit von Weißblech mit folgenden Schritten:

- a) mehrere Weißblechproben (Kalibrierproben) mit bekannten, unterschiedlichen Verzinnungsqualitäten werden entfettet und entzinnt,
- b) jeder Kalibrierprobe wird einmalig ein in Ab-

- hängigkeit von einer früher festgestellten Korrosionsbeständigkeit verschiedenhoher Oberflächenreaktionswert (SRV) zugeordnet,
- c) die entzintten Kalibrierproben werden nacheinander in einen sauren Elektrolyten eingebracht und kathodisch polarisiert,
- d) das sich nach einer vorbestimmten Verweildauer (t) einstellende Oberflächenpotential wird erfaßt und dieses dem dieser Kalibrierprobe zugehörigen Oberflächenreaktionswert zugeordnet,
- e) eine zu prüfende Weißblechprobe (Prüfprobe) wird in gleicher Weise entfettet, entzint und in demselben sauren Elektrolyten, der vorher zur Polarisierung der Kalibrierproben diente, unter gleichen Prüfbedingungen kathodisch polarisiert,
- f) nach einer der Verweildauer der Kalibrierproben entsprechenden Verweildauer wird das sich bei der Prüfprobe einstellende Oberflächenpotential erfaßt und
- g) unter Zugrundelegung der zuvor bei den Kalibrierproben festgestellten Oberflächenpotentiale und der diesen zugeordneten Oberflächenreaktionswerte wird der bei der Prüfprobe vorhandene Oberflächenreaktionswert bestimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus dem bei den Kalibrierproben gemessenen Oberflächenpotentialen eine Ausgleichskurve (Fit-Kurve) erstellt und mittels dieser und dem bei der Prüfprobe gemessenen Oberflächenpotential der Oberflächenreaktionswert der Prüfprobe bestimmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polarisierung bei einer konstanten Stromdichte im Bereich von 10 bis 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sich nach einer Verweildauer (t) im Bereich von 20 bis zu 180 Sekunden einstellende Oberflächenpotential erfaßt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß während der Polarisierung einer Probe eine Potential-Zeit-Kurve aufgenommen und aus dieser das sich nach jeweils nach einer bestimmten Verweildauer (t) einstellende Oberflächenpotential entnommen wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Oberflächenreaktionswert (SRV) der Kalibrierproben entsprechend den bei diesen Proben jeweils früher festgestellten Perforationsraten festgelegt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolyt eine Fruchtsäure enthält.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolyt eine Zitronensäure-Puffer enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Elektrolyten 1 bis 5 Prozent Zitronensäure enthalten sind.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert des Elektrolyten kleiner als 4 ist, vorzugsweise im pH-Bereich von 2 bis 3 liegt.

Fig. 1

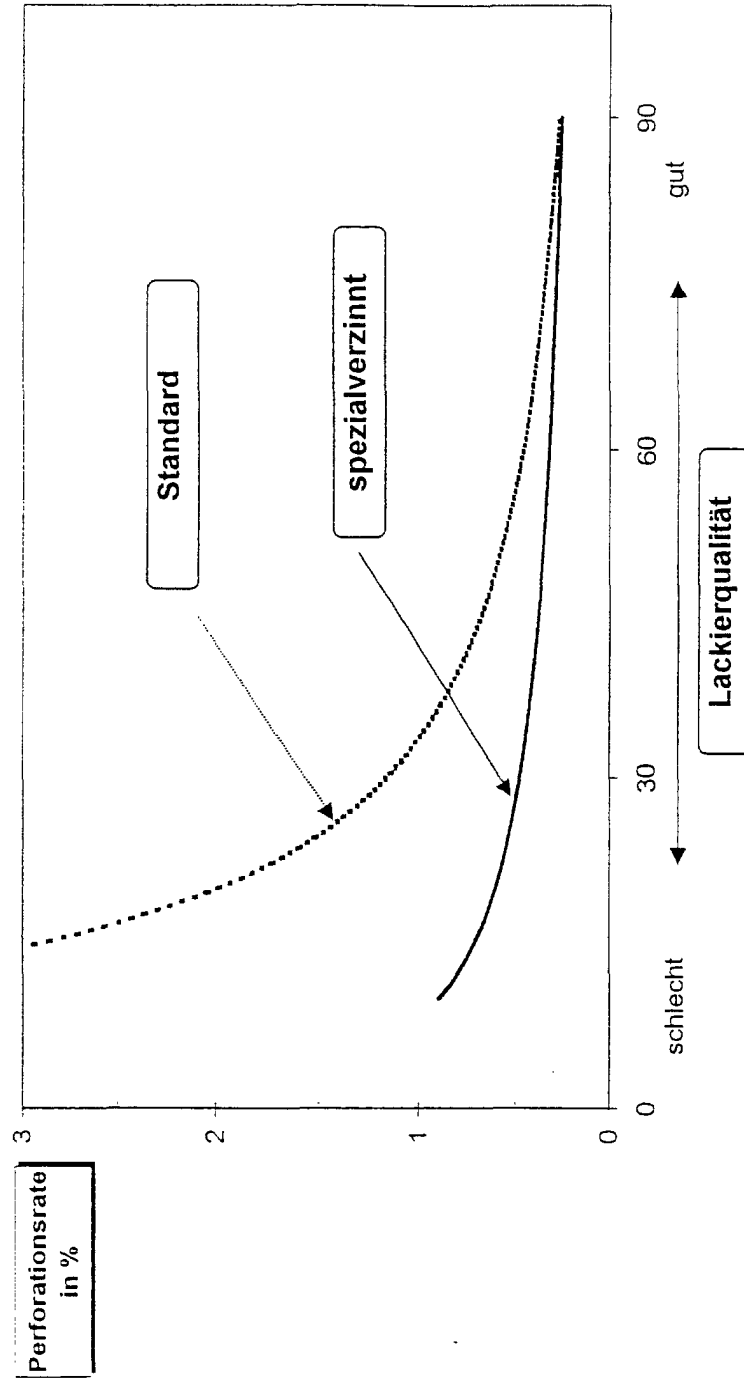


Fig. 2

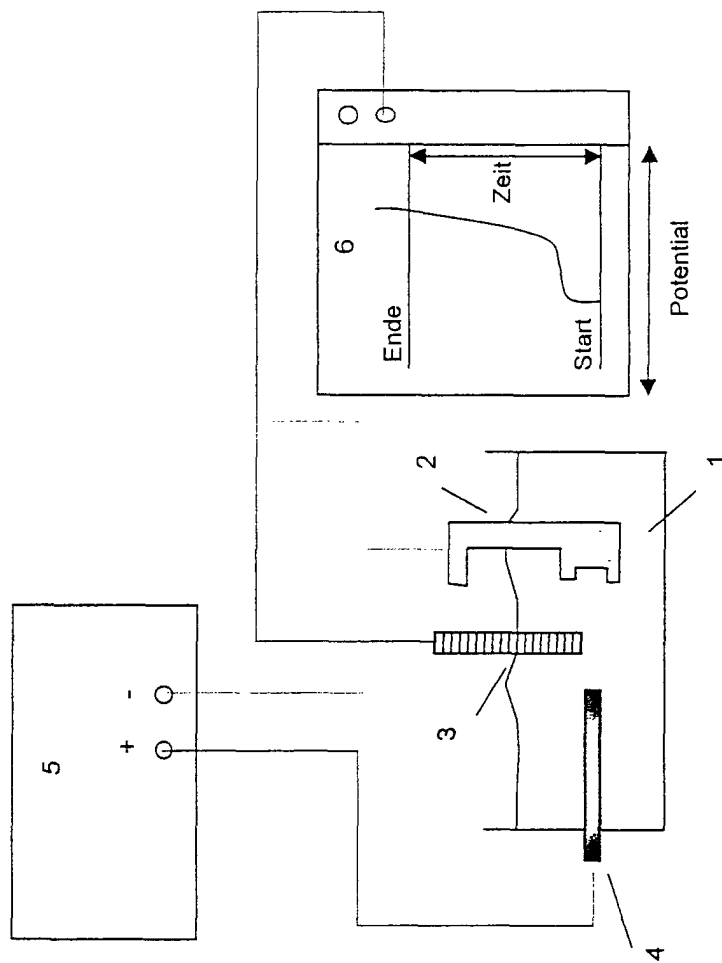


Fig. 3

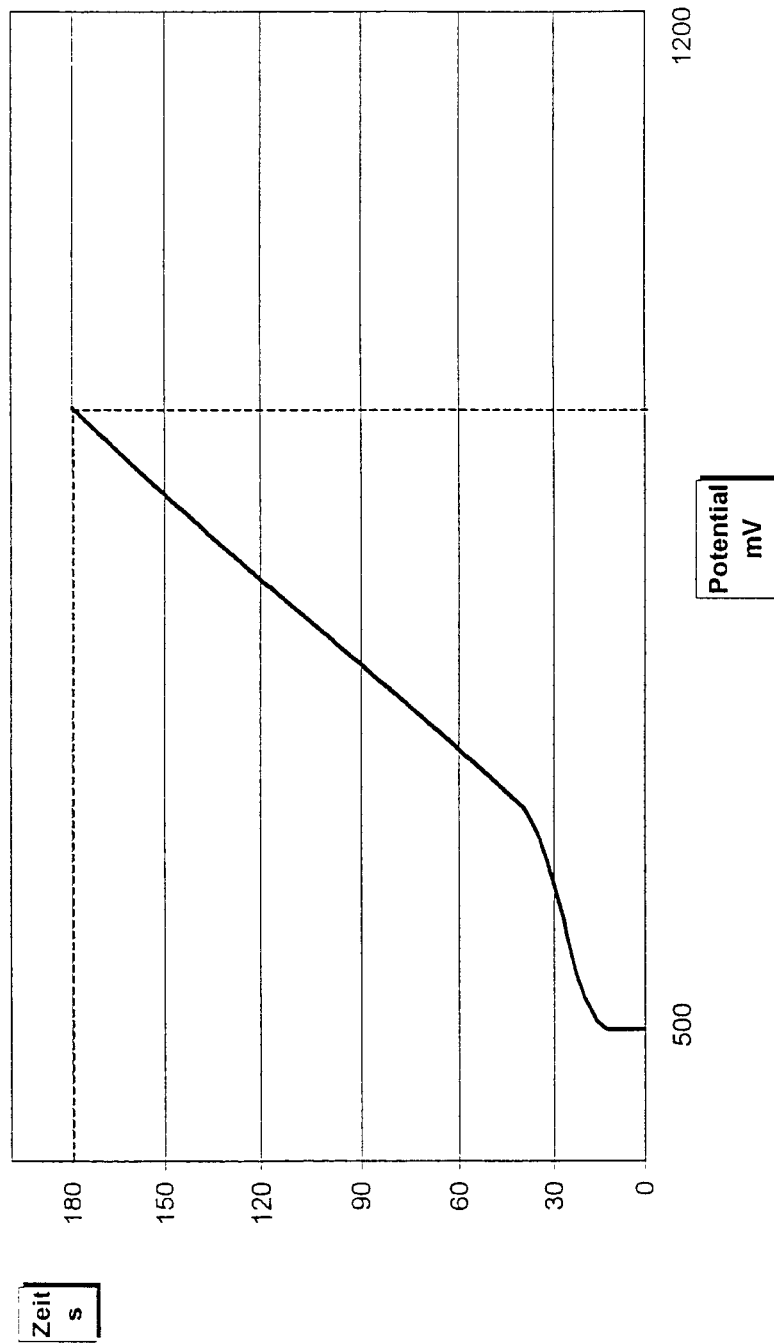


Fig. 4

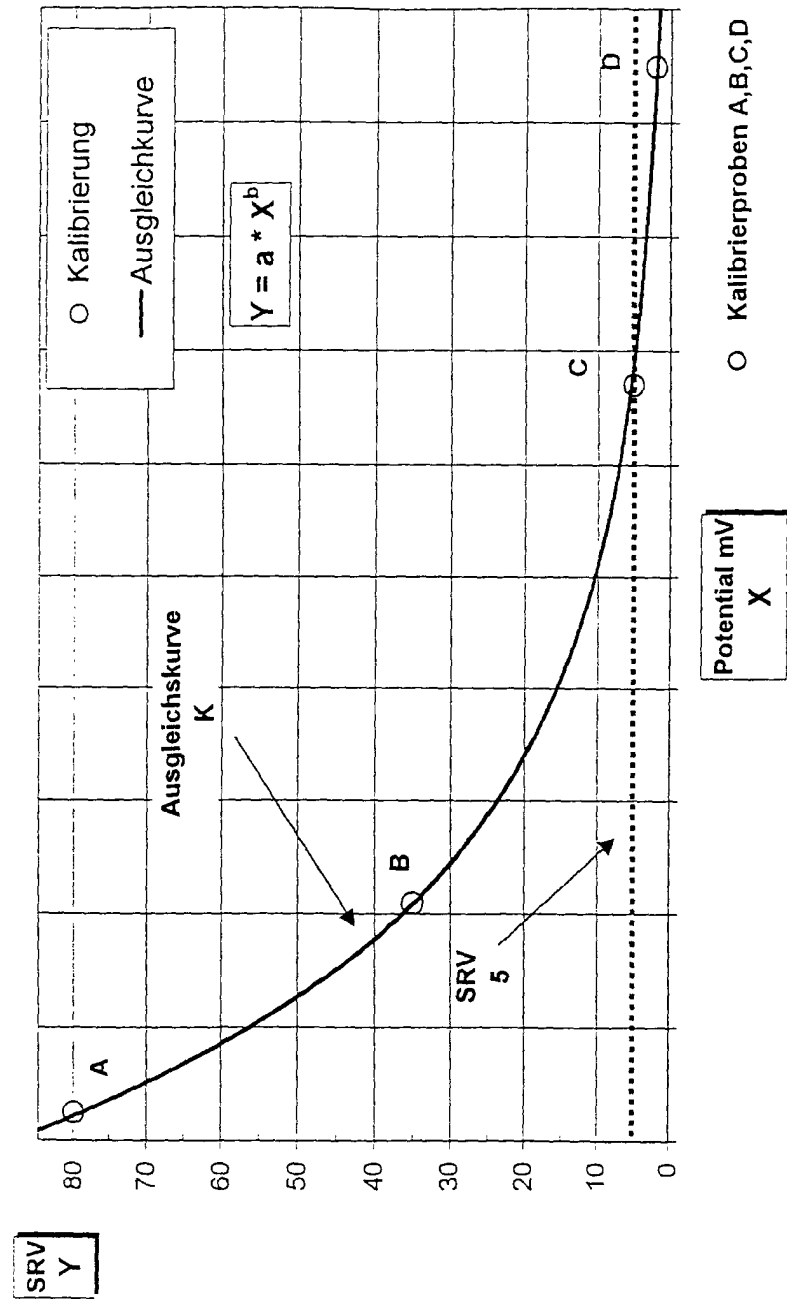


Fig. 5

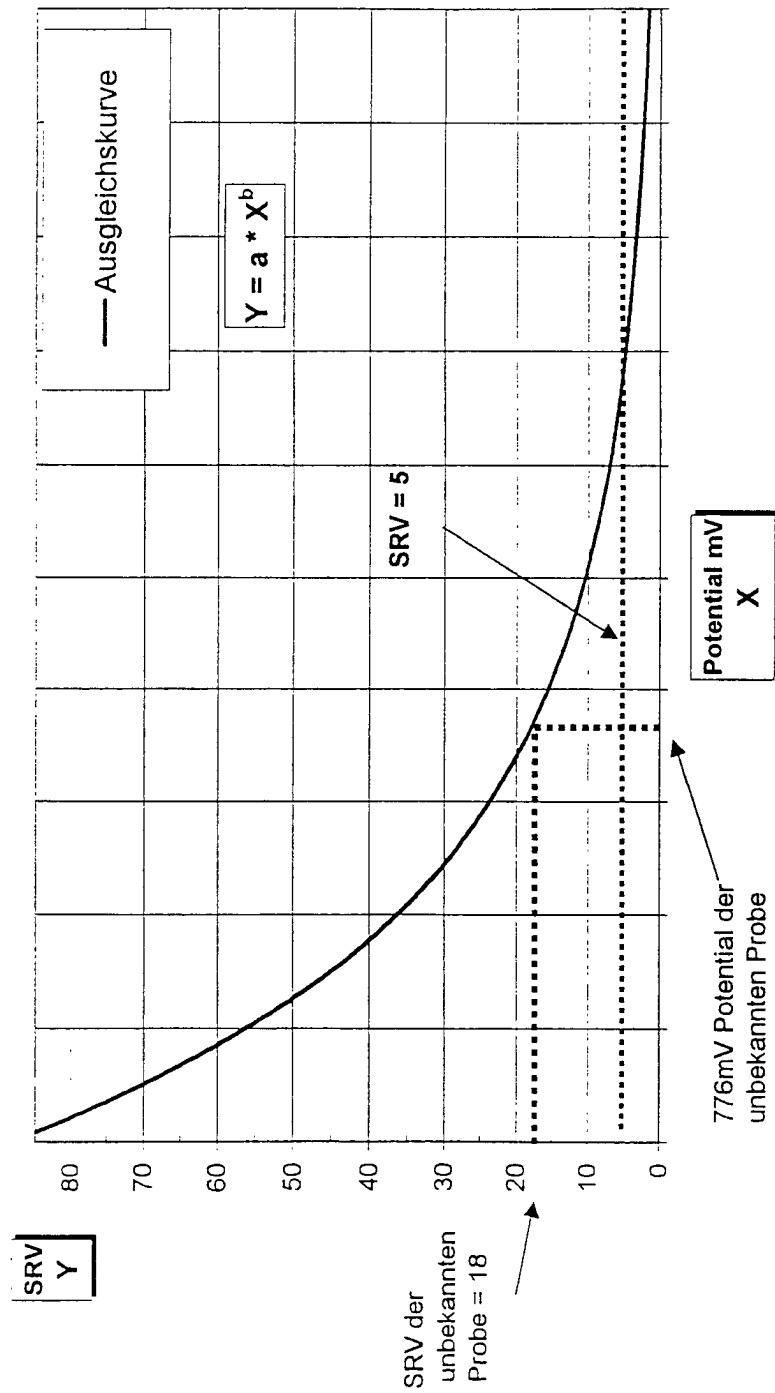


Fig. 6.1

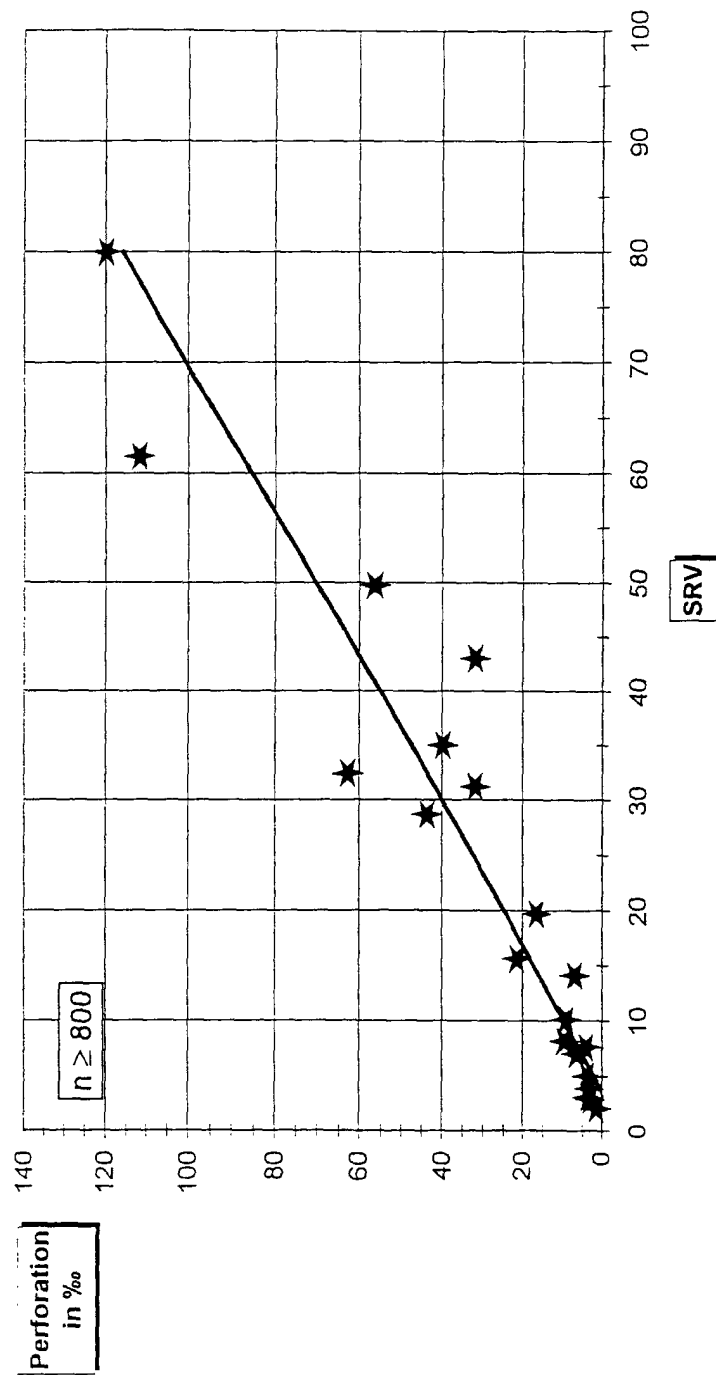


Fig. 6.2

