
NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 33/83
REFERANSE: O-811.9
DATO: MAI 1983

VIDEREUTVIKLING AV ELEKTROKJEMISK
TEKNIKK FOR KONTINUERLIG
REGISTRERING AV ATMOSFÆRISK KORRO-
SJONSHASTIGHET OG VATTID

AV

S.E.HAAGENRUD, J.F.HENRIKSEN
OG A. RODE

UTFØRT ETTER OPPDRAG FRA STATENS
FORURENSNINGSTILSYN.

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN-82-7247-398-4

SAMMENDRAG

Norsk institutt for luftforskning (NILU) har i flere år arbeidet med utvikling av målemetoder for korttidsregistrering av korrosjon og korrosjonsfremmende effekter under ulike klimatiske forhold (1). De to siste årene har arbeidet vært støttet av Statens forurensningstilsyn (SFT) under prosjektet "Metodeutvikling - korrosjon".

Prosjektet har omfattet utprøving av ulike metoder. Elektrokjemisk **teknikk** for måling av korrosjon og våttid, elektrometrisk teknikk basert på måling av forandringer i metallsondens motstand ved korrosjonen (3), og tråd-på-bolt basert på akselerasjon av korrosjonsprosessene ved galvanisk sammenkobling.

Denne rapporten omhandler arbeidet med videreutviklingen av den elektrokjemiske teknikken. Begrensende faktorer for en mer omfattende anvendelse av teknikken har først og fremst vært manglende målekapasitet og automatisering av databehandlingen, samt måleceller med høyere strømutflytning som samtidig er lettere og billigere å produsere enn den tidligere cellen. Arbeidet har vært konsentrert om dette, og ikke om å undersøke korrosjonshastigheter og våttider.

En regnemaskinbasert strømintegrator med automatisk datalagring (NILU-COCIN) er utviklet og testet. Integratoren har opptil 12 kanaler og kan brukes i felt. Arbeidet med de konvensjonelle pakkecellene er henlagt og i stedet er det med kretskortteknikk utviklet kommersielt tilgjengelige funksjonsdyktige tynnfilmceller. Arbeidet med koppercellen har kommet lengst, men også stål-, sink og aluminiumcellen er lovende. Med mindre justeringer har en med den nyutviklede NILU-COCIN og koppercellen en metode for måling av våttid.

KONKLUSJONER

1. En regnemaskinbasert strømintegrator med automatisk data-lagring (NILU-COCIN) er utviklet og testet. Integratoren kan brukes i felt, og har for tiden 6 kanaler, men kan utvides til 12. Programvare siden skal utvikles ytterligere.
2. Det har ikke lyktes å bygge konvensjonelle pakkeceller med finere dimensjoner, og dette arbeidet er henlagt.
3. Med kretskortteknikk er det utviklet funksjonsdyktige, reproduserbare kopper tynnfilmceller.
4. Med 0.2 μ A som våtgrense er våttiden registrert med kopper cellene godt korrelert med beregnet våttid fra termohygrograf-data som tid med relativ fuktighet over 85-90% og temperatur $>0^{\circ}\text{C}$.
5. Med mindre justeringer av celledimensjon og programpakken har en med den utviklede NILU-COCIN og kopper tynnfilmcellen en metode for måling av våttid.
6. Det er oppnådd lovende resultater vedrørende utvikling og produksjon av tynnfilmceller av stål, sink og aluminium. Cellene ser ut til å gi en klar respons på økende fuktighet over 85-90%. Arbeid gjenstår med hensyn til dimensjonering, tillodding og riktig underlagsmateriale.

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG	3
KONKLUSJONER	5
1 INNLEDNING	9
2 TIDLIGERE ARBEID OG ARBEIDSPLAN 1982	10
2.1 Tidligere arbeid	10
2.1.1 Måleprinsipp og utstyr	10
2.1.2 Teoretisk bakgrunn	13
2.1.3 Hovedkonklusjoner fra 1970-årene	15
2.2 Problemstillinger	16
2.3 Forsøksplaner 1982	19
3 UTVIKLING AV STRØMINTEGRATOR OG MÅLECELLER	19
3.1 Integratorutvikling	19
3.2 Utvikling av måleceller	22
3.2.1 Videreutvikling av pakkecelle med finere dimensjon	22
3.2.2 Utvikling av tynnfilmcelle med kretskort- teknikk	23
3.2.3 Modellberegning	26
4 EKSPONERINGSFORSØK I FELT	27
4.1 Driftserfaringer med strømintegrator - NILU-COCIN	27
4.2 Utprøving av kopper tynnfilmceller på NILU- taklab 1982-09-15--21.....	28
4.3 Utprøving av integrator og ulike celletyper på NILU-taklab 1982-10-02--18	32
4.3.1 Hensikt og beskrivelse	32
4.4 Utprøving av integrator med forskjellig eksponerte Fe-pakkeceller i basisundersøkel- sene på Alvim 1982-11-08--18	38
4.4.1 Hensikt og beskrivelse	38
4.4.2 Resultater og diskusjon	39
5 FORSLAG TIL VIDERE UNDERSØKELSER	43
5.1 For NILU-COCIN	43
5.2 Vedrørende celler	43
6 LITTERATUR	44

VIDEREUTVIKLING AV ELEKTROKJEMISK TEKNIKK FOR
KONTINUERLIG REGISTRERING AV ATMOSFÆRISK KORROSJONS-
HASTIGHET OG VÅTTID

1 INNLEDNING

NILU har i flere år arbeidet med utvikling av målemetoder for korttidsregistrering av korrosjon og korrosjonsfremmende effekter under ulike klimatiske forhold (1). I de senere år har støtten fra SFT medført at en har fått muligheter til å utvide studiene. I 1982 har en således arbeidet med tre ulike metoder:

- elektrokjemisk teknikk for måling av korrosjon og våttid (1,2),
- elektrometrisk teknikk basert på måling av motstandsforandringen i en korroderende tråd eller folie (3),
- "tråd på bolt" basert på akselerasjon av korrosjonsprosessene ved galvanisk sammenkopling.

Internasjonalt har det i en årrekke vært arbeidet med elektrokjemiske teknikker for bestemmelse av korrosjonshastigheten og/eller våttiden (4). Våttiden er da definert som den tiden det er tilstrekkelig fuktighet på metalloverflaten til at korrosjonshastigheten er av betydning. De fleste undersøkelser har kun gått ut på å bestemme våttiden. I prinsippet har en benyttet galvaniske celler som genererer potensial/strøm ved dannelse av fuktfilm på overflaten. Våttiden er da bestemt som den tid potensialet eller strømmen overstiger bestemte grenser. I USA foreligger det nå et forslag til ASTM standard for eksperimentell bestemmelse av våttiden ved hjelp av potensialendringer i Cu/Zn sensorer (5).

Andre har arbeidet med samtidig bestemmelse av korrosjonshastighet og våttid. I prinsippet har de benyttet samme type elektrolytiske målecelle som Kucera, og Mattson ved Korrosjonsinstituttet (KI) først benyttet (6), og som NILU senere tok i bruk. Målecellen består av et batteri av plater av det materialet en ønsker å bestemme korrosjonen av, f.eks. stål, hvor annenhver plate er koblet sammen.

Den drivende potensialdifferansen i cellen påtrykkes med en ytre spenningskilde. Ulike måleprinsipper fra konstant spenning (4) til polarisasjonsmotstandsmålinger (7) har vært benyttet. Bortsett fra for KI/NILU metoden er forsøkene utført med relativt dyre laboratorieinstrumenter. Selv om det er en rekke interessante og lovende resultater, har man ikke fått utviklet noen generell anvendbar metode for feltbruk.

KI/NILU-metoden har to hovedforskjeller i forhold til andre metoder. For det første tar en sikte på en samtidig bestemmelse av korrosjonshastighet og våttid for vanlige bruksmetaller. Dessuten legges det vekt på utvikling av en billig feltmetode som muliggjør samtidige målinger på en rekke steder. Denne rapporten omhandler arbeidet med videreutvikling av teknikken etter disse prinsippene.

2 TIDLIGERE ARBEID OG ARBEIDSPLAN 1982

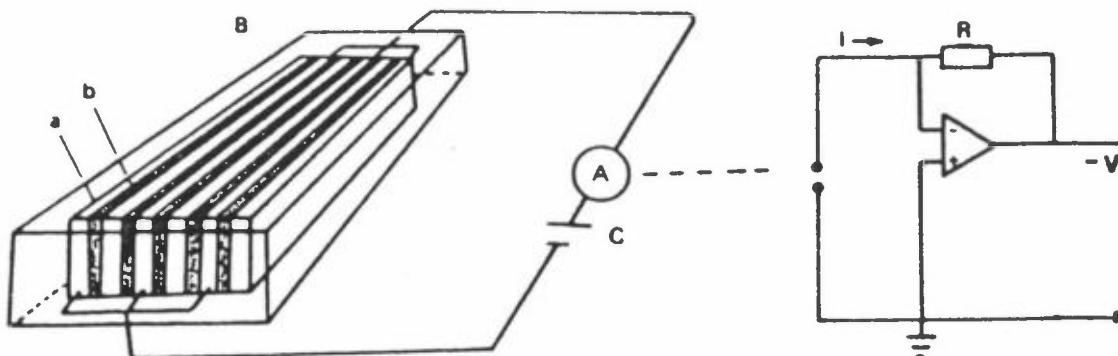
2.1 Tidligere arbeid

NILUs tidligere arbeid med den elektrokjemiske teknikken (1,2) er hovedsakelig skjedd innenfor et NORDFORSK-prosjekt (8) og i direkte samarbeid med KI (1).

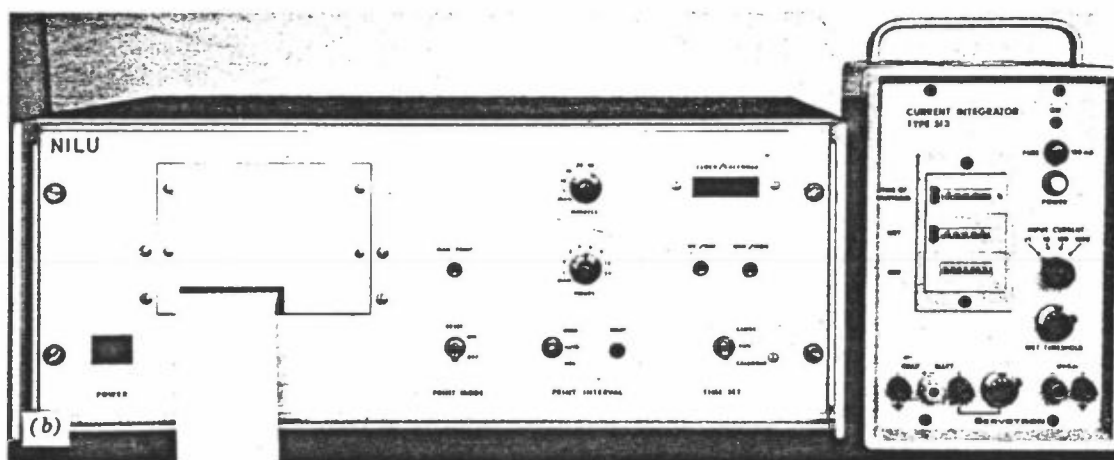
2.1.1 Måleprinsipp og utstyr

Prinsippet for det elektrokjemiske måleutstyret er vist i figur 1a og 1b. (1).

Utstyret består av en elektrolytisk celle, et nullmotstandsampermeter, og en innebygget DC-spenningskilde, hvor den påtrykte spenningen til cellen kan varieres innen området 0-2 V. Strømmen som flyter i cellene når disse eksponeres mot atmosfæren, kan måles kontinuerlig med nullmotstandsampermeteret og om ønskelig registreres på en skriver. Den første generasjon celler besto av et varierende antall 0.5-1 mm tykke plater isolert fra hverandre med 0.1-0.4 mm tykk polykarbonatfolie, slik som skjematisk er vist



Figur 1a: Prinsippskisse av elektrokjemisk utstyr for måling av atmosfærisk korrosjon og våttid: (A) er nullmotstandsampermeter, kretsen for denne er vist til høyre; (B) er en elektrolytisk celle [(a) elektroder, (b) isolatorer]; (C) er en konstant DC spenningskilde.



Figur 1b: Elektronisk integrator som automatisk velger mellom 2 strøm-områder og med registrering av våttid (til høyre) og automatisk 12 kanals skriver for avlesning av integrert strøm og våttid (til venstre).

i figur 1a. Det totale elektrodearealet i disse såkalte pakkecellene var alltid ca 6.5 cm^2 . Ved fri eksponering varierer cellestrømmen over et meget bredt strømområde, fra 10^{-3} til $10^2 \text{ } \mu\text{A}$, avhengig av nedbør, fuktighet og forurensningsforhold (1,2).

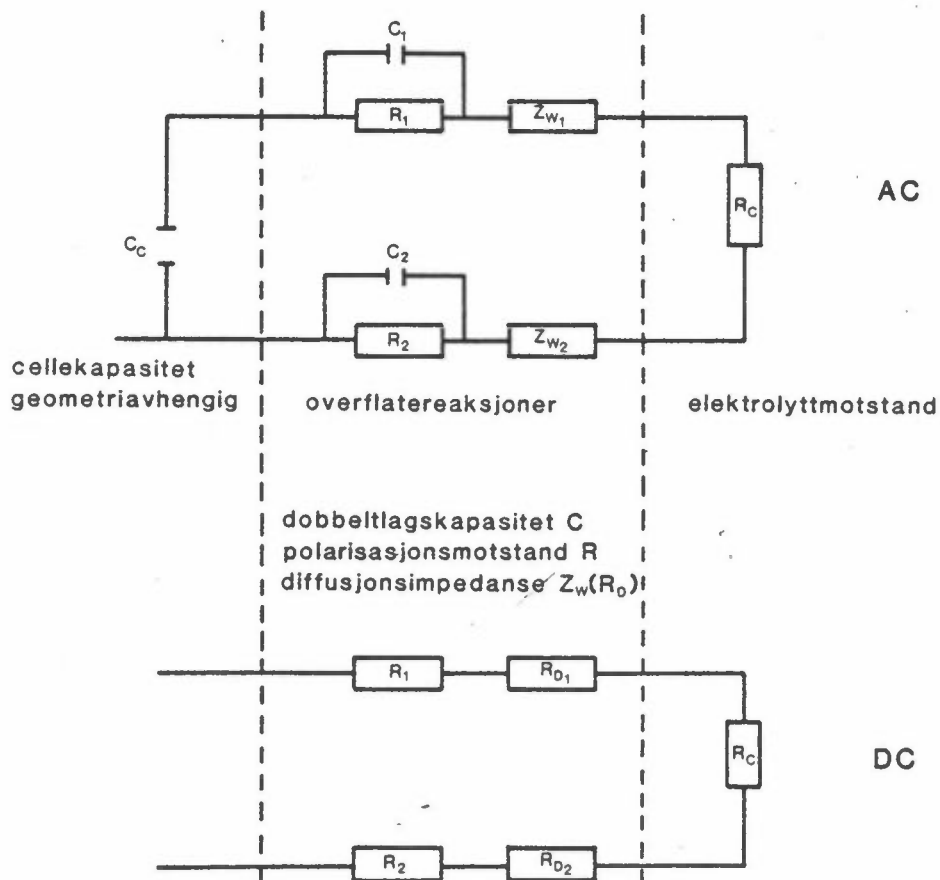
For å kunne bruke den kontinuerlige cellestrømmen for kvantitative målinger er det nødvendig å integrere strømmen over lengre perioder. En elektronisk integrator ble derfor utviklet ved KI. Ved siden av å integrere strømmen, gir den også den såkalte våttiden, som er definert som den tiden cellestrømmen overskrider en stipulert verdi. For de konvensjonelle stålcellene med areal 6.5 cm^2 ble denne strømgrensen satt til $1 \text{ } \mu\text{A}$ ($0.15 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Grunnen til valget av en strømgrense er at eksponeringstiden utendørs i prinsippet kan deles i "våtperioder", med høy cellestrøm og "tørrperioder" med vesentlig lavere cellestrøm. Vanligvis er "tørrstrømmen" mer enn en størrelsesorden lavere. Dette er i overensstemmelse med det reelle forløpet av den atmosfæriske korrosjonshastighet.

På KI-integratoren måtte den integrerte strømmen og våttidene leses av på telleverk ved de ønskede tidsintervaller. For å få til en automatisk datainnsamling ble en skriver utviklet ved NILU (figur 1b). Ved målinger på praktiske konstruksjoner er det behov for en rekke målepunkter. Skriveren ble derfor bygget for registrering fra 12 integratorer med celler. Verdiene på de tolv kanalene skrives ut i løpet av ca 10 sekunder og utskriftintervallene kan velges enten i minutter (5-10-15-20-30) eller i timer (1-2-3-4-6-8-12-24). Intervallene kan også forandres automatisk fra timer til minutter når cellestrømmen overstiger våtgrensen, dvs. i våttidsperiodene.

2.1.2 Teoretisk bakgrunn

Prinsippet for den elektrokjemiske teknikken for atmosfæriske korrosjonsmålinger er enkel. På den annen side er fortolkningen av den målte cellestrømmen i elektrokjemiske termer. Cellestrømmens sammenheng med den reelle korrosjonshastigheten er meget komplisert.

En måte å analysere problemet på er å beskrive cellen som en elektrisk ekvivalent krets med motstander og kapasitanser. Dette er vanlig praksis når man bruker AC-målinger for elektrokjemiske studier. En detaljert beskrivelse er gjort tidligere (1), og her vises kun ekvivalentkretsen (figur 2), henholdsvis for AC-målinger og DC-målinger. Til nå har en kun benyttet DC-målinger.



Figur 2: Elektrisk ekvivalentkrets for elektrokjemisk celle ved elektrokjemiske AC og DC målinger (fra (1)).

Spenningen som påtrykkes cellen fordeles mellom de ulike motstandene i cellen, dvs. mellom et ohmsk spenningsfall i fuktfilmen på overflaten og polarisasjonsmotstanden på elektrodene. Fordelingen av spenningen mellom ohmsk spenningsfall og polarisasjon har siden 1980 vært noe undersøkt med impedansteknikk ved KI. Resultatene er usikre, men viser f.eks. at det ohmske spenningsfallet er en meget viktig faktor, og at fordelingen av den påtrykte spenningen mellom de ulike motstander varierer med eksponeringsforholdene og metalltype.

Problemet kan også studeres ved å foreta en teoretisk beregning av de ulike elektrokjemiske termer i en teoretisk modell av cellen. Siden NILU manglet eksperimentelt utstyr for impedansmålinger, valgte en en slik tilnærming (se pkt. 2.2).

På bakgrunn av en slik teoretisk betraktning av den elektrokjemiske cellen, synes det som om den målte cellestrømmen i prinsippet kan tolkes på to forskjellige måter:

1. Fortolkning ved hjelp av elektrokjemiske termer slik som f.eks. polarisasjonsmotstand. Denne måten var ikke mulig uten vesentlige forandringer i den elektrokjemiske måleteknikken. Dette arbeides det med ved NILU, og noe av det beskrives i pkt. 3.1.
2. Empirisk undersøkelse av sammenheng mellom cellestrømmen og den atmosfæriske korrosjonshastigheten. Alle forsøkene som ble gjort på 1970-tallet viste at det var en viss sammenheng mellom disse to parametre. Dette skyldes at cellestrømmen er omvendt proporsjonal med summen av de ulike motstandene i cellen. Det vil si at cellestrømmen blir høy. Når celleoverflaten dekkes av en påtakelig fuktfilm med et høyt innhold av forurensninger. Da er den ohmske motstanden i elektrolyttfilmen og polarisasjonsmotstanden lav. Under slike forhold er også den atmosfæriske korrosjonshastigheten høy.

Den empiriske framgangsmåten var valgt i alle undersøkelsene på 1970-tallet, og sammenhengen mellom cellestrøm og korrosjonshastigheten ble uttrykt ved en såkalt cellefaktor, CF. Dette er forholdstallet mellom den integrerte cellestrømmen og vekttapet av samtidige eksponerte prøveplater, definert som

$$CF = \frac{\text{beregnet vekttap fra integrert cellestrøm}}{\text{reelt vekttap fra samtidig eksponerte prøver}}$$

Den integrerte cellestrømmen omregnes til vekttap ved hjelp av Faradays lover. I denne beregningen tar man hensyn til bare halvparten av overflatene, dvs. de platene som er koblet som anoder.

2.1.3 Hovedkonklusjoner fra 1970-årene

Fra undersøkelsene på 1970-tallet var det følgende hovedkonklusjoner:

1. Det er en relasjon mellom cellestrømmen og den atmosfæriske korrosjonshastigheten uttrykt ved cellefaktoren. Denne er relativt konstant ved målinger på et sted, men avhenger til en viss grad av forurensningsnivå og type. Dette er en klar begrensning. Dessuten er cellefaktoren meget lav, spesielt for stål, dvs. strømutflyttet i pakkecellene er lavt.
2. Cellestrømmen har vist seg å være godt korrelert med enkelte miljøvariable, på samme måte som den virkelige korrosjonshastighet.
3. Metoden er velegnet for eksperimentell bestemmelse av den såkalte våttiden, selv om strømgrensen for de ulike materialene må undersøkes nærmere.
4. Teknikken synes å være velegnet for f.eks.
 - sammenlignende prøving av forskjellige legeringer
 - undersøkelse av beskyttelsesevnen til korrosjonsprodukter, og kan kanskje også anvendes for undersøkelse av beskyttelsesegenskaper hos malte belegg.

- kvalitative, og muligens kvantitative undersøkelser av effekten av miljøvariable på den atmosfæriske korrosjonshastighet.

2.2 Problemstillinger

Etter arbeidet fram til 1980 sto en tilbake med følgende begrensende forhold for en omfattende anvendelse av metodikken:

1. Bedre teoretisk kunnskap om hva cellene måler
2. Utvikling av celler med høyere strømutflytt, og som samtidig er lettere og billigere å produsere.
3. Videreutvikling av måleteknikken (se punkt 3 i tabell 1).
4. Utvidet målekapasitet og automatisering av databehandlingen.

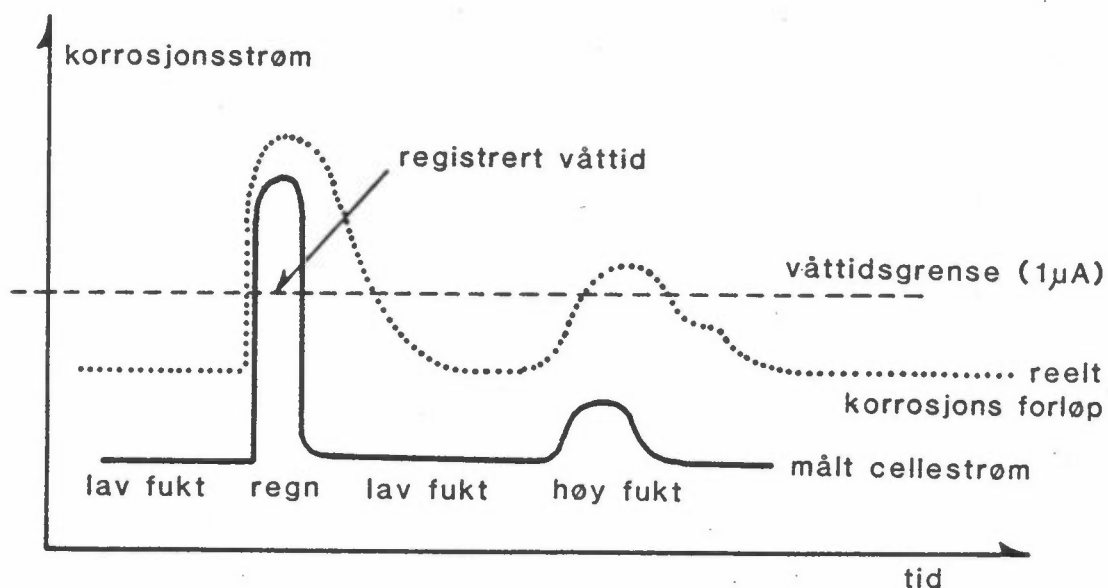
Ad. 1

Innen elektrokjemien er det i de senere år utviklet teoretiske modeller som beskriver strømpotensial-fordelingen i elektrolytt-filmen over galvaniske og elektrolytiske sammenkoblinger av metaller. Modellene baserer seg på endelig-element metoden og avanserte dataprogrammer. Metodene synes å ha potensielle muligheter for teoretisk beregning av optimal utforming av korrosjonscellene med tanke på reduksjon og kompensering av ohmsk spenningsfall og best mulig strømutflytt (9-11).

Ad 2

Figur 3 viser en skjematisk fremstilling av målt strøm i den konvensjonelle pakkecellen som funksjon av tiden ved utendørs eksponering. Cellefaktoren er meget lav (< 10%) og en har derfor forsøkt å illustrere den reelle korrosjonshastigheten som den stiplede kurven. Med et slikt forhold mellom registrert og reell korrosjonshastighet vil også den registrerte våttiden være kortere enn den reelle. Fra undersøkelser både for stål og sink ser en at den registrerte våttiden med pakkeceller er best korrelert med tid over 90% eller 95% relativ fuktighet, mens man både

fra litteraturen og ved en beregning av våttid fra temperatur og fuktighetsmålinger oftest definerer våttiden som tid $>80\%$ relativ fuktighet (og temperatur $> 0^{\circ}\text{C}$). Slike grenser må defineres for at man skal kunne foreta beregninger fra meteorologiske data.



Figur 3: Skjematisk framstilling av målt cellestrøm, våttidsgrense ved konvensjonelle pakkeceller og reell korrosjonsstrøm.

Forhold som kan tenkes å forårsake det lave strømutflyttet og mulige løsninger på dette er skjematisk beskrevet i tabell 1.

De konvensjonelle pakkecellene har krevet nitid mekanisk bearbeiding og har derfor vært tidkrevende og dyre å produsere (minimum 1000 kr pr stk). En mer omfattende anvendelse av metoden vil derfor være avhengig av at man kan finne en lett og billig produksjon av enten disse cellene eller eventuelt gå over til tynnfilmteknikk, som ved kretskortproduksjon.

Tabell 1: Mulige årsaker til lavt strømutflytt i pakkeceller og mulige forbedringer.

Årsaker til lavt strømutflytt	Mulig forbedring
<p>1. Stort ohmsk spenningsfall i fuktfilmen.</p> <p>2. Strømtransporten foregår kun over kantene, slik at det effektive elektrodeareal er vesentlig mindre enn $6.5:2 = 3.75 \text{ cm}^2$. Dette vil i såfall bety at den reelle strømtettheten (strømstyrke delt på areal) er mye større enn den strømtettheten en beregner, og som brukes til å beregne vekttapet.</p>	<p>Ad 1 og 2: Mindre celle-dimensjoner, dvs. tynnere isolasjon og tynnere plater. Dette vil bety kortere strømvei (mindre spenningsfall) og reduksjon av ineffektivt elektrodeareal. Våre tidlige undersøkelser viste at det var lite å vinne på dette ved en halvering av dimensjonene, mens japanske undersøkelser viser at reduksjonen av dimensjonene til en tiende part øker strømutflyttet meget (12).</p>
<p>The diagram shows a cross-section of a fuel cell. It features a central layer labeled 'isolasjon' (insulation) with two electrodes on either side: 'anode' on the left and 'katode' (cathode) on the right. Above the electrodes, there is a layer labeled 'fuktfilm' (moisture film). Arrows indicate 'strømtransport' (current transport) occurring along the edges of the electrodes. Labels 'ineffektivt elektrodeareal' (inefficient electrode area) and 'strømtransport' point to the narrow paths where current flows.</p>	
<p>3. Konstant polariseringsretning i cellen medfører dannelse av permanente anoder og katoder og en etterhvert betydelig elektromotorisk kraft som virker motsatt av, og dermed reduserer den påtrykte spenningen i cellen.</p>	<p>Ad 3: Ombygging av instrumentet slik at polariseringsretning kan skiftes med ønsket frekvens.</p>

Ad 3

Utviklingen av en automatisk printer representerte en klar forbedring av metoden når det gjelder datatilgjengelighet og databehandlingsprosedyre. Forbedringen var likevel ikke på noen måte tilstrekkelig med tanke på framtidig utnyttelse. Klare begrensninger i så måte var:

- behovet for en relativt stor integratorboks (KI-type) til hver celle,
- punchingen av den meget store datamengden fra printer før viderebehandling.

2.3 Forsøksplaner 1982

Med basis i ovennevnte og påbegynt arbeid i 1981 hadde en for 1982 følgende forsøksplaner:

1. Fullføring av nyutviklingen av fler-kanals strømintegrator på mikroprosessorbasis med automatisk datalagring for senere bruk i datamaskin.
2. Tillaging og utprøving av funksjonsdyktighet av elektrokjemiske celler med vesentlig mindre dimensjoner enn tidligere. Dette gjelder både konvensjonelle pakkeceller og celler basert på tynnfilmteknikk. Utprøving både i felt og i klimaskap.
3. Teoretisk modellberegning av elektrokjemisk celle for optimalisering av celleutforming og for å gi et bedre grunnlag for vurdering av de elektrokjemiske prosessene i korrosjonen.
4. Sammenlignende våttidsmålinger med ulike metoder i samarbeid med Central Electricity Generating Board i England og med Akimov-instituttet i Tsjekkoslovakia.

Hovedvekten i rapporten ligger på punkt 1 og 2, mens punkt 4 er forsinket og først er startet i 1983.

3 UTVIKLING AV STRØMINTEGRATOR OG MÅLECELLER

3.1 Integratorutvikling

Utviklingen av en ny mangekanals integrator med printer ble startet i 1980. De første KI-integratorene var store og uhåndterlige i enkelte sammenhenger, og holdt heller ikke de ønskede krav til stabilitet og støysikring. I forbindelse med et prosjekt for Volvo med kartlegging av korrosjonsforholdene i en bil, ble det helt nødvendig med en mer kompakt integratorenhet med 12 kanaler. Erfaringene

med denne integratoren med printer var meget gode (13).

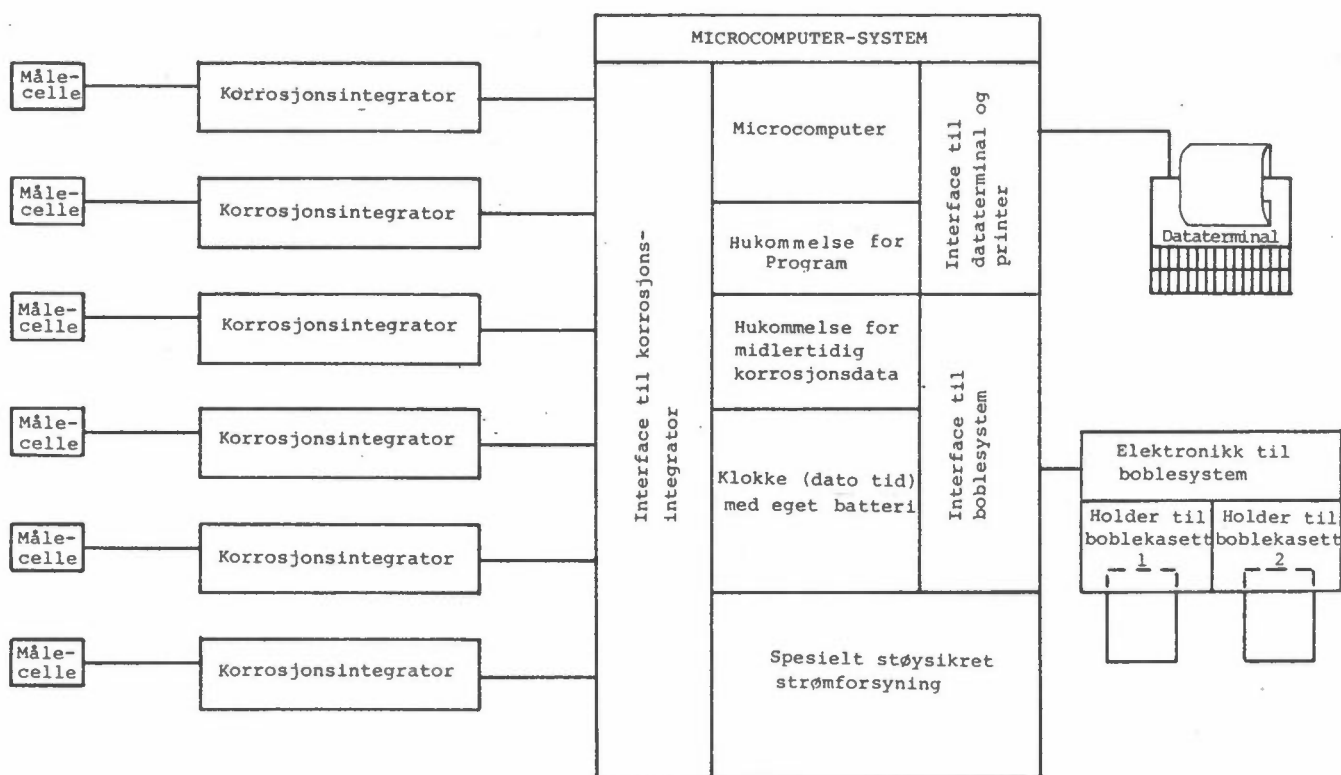
Det største problemet med den nye integratoren var databehandlingen. Med tre datasett fra 12 kanaler hver halvtime ble punchearbeidet meget omfattende og kostbart. På bakgrunn av de senere års teknologiske utvikling på datainnsamlingssiden, og NILUs økte kapasitet for behandling av rådata via NORD-100, ønsket en å videreutvikle strømintegratoren til en komplett strømregistreringsenhet med innlesningsmulighet på NORD-100.

For utviklingen av strømintegratoren med datahukommelse ble det satt følgende krav:

- instrumentet skal ha 6 parallelle integratorer med separat innstillingsmulighet for celledspenning og våtstrømsgrense,
- registreringen av strømmengde skal skifte mellom 2 kanaler med valgbar akkumuleringstid,
- kanal 1 skal registrere våtstrøm og våttid, som er den tiden integratoren registrerer våtstrøm,
- kanal 2 skal registrere tørrstrøm,
- strømstyrken må kunne skiftes mellom vanlig likestrøm og et tidsprogrammerbart polaritetsskifte av strømmen,
- når en av integratorene går i våtstrømsområdet, bestemmer denne registreringstidspunktet for alle integratorene,
- integratoren skal ha en klokkeenhet som registrerer hvert avlesningstidspunkt i måned, dag, time og minutter,
- integratoren skal kunne registrere strømmengden akkumulert over hele eksponeringsperioden eller over hver avlesningsperiode,
- instrumentet skal være programmerbart fra en ytre data-terminal,
- alle avlesninger skal kunne registreres i boblehukommelse og kunne avspilles til NORD-100,
- klokkeenheten skal være sikret mot strømbrudd med reservebatteri.

I løpet av første halvår 1982 ble instrumentet utbygd. Blokkskjema er vist i figur 4. Det er hensiktsmessig med et kort navn på instrumentet, og en har valgt å kalle det NILU-COCIN, som forkortelse av NILU-Computerized Current Integrator.

De første prøvene ble utført på NILU-taklab i oktober 1982. Instrumentet hadde da alle de planlagte funksjonene, bortsett fra polaritetsskiftet, som ble utsatt til 1983, og det nødvendige programvarearbeidet var ferdig.



Figur 4: Blokkskjema for strømintegrator med datahukommelse (NILU Computerized Current Integrator - NILU COCIN).

Tekniske data:

Cellespenning	:	0-1 Volt	trinnløs
Våtstrøm	:	10^{-4} coulomb	pr telletall 7 siffer
Tørrstrøm	:	10^{-7} coulomb	pr telletall 8 siffer
Våttid	:	1/100 time	pr telletall 5 siffer
Våtstrømsgrense	:	0.1-100 μ A.	
Våtstrøm - integre- ringstid	:	5-10-15-20-30	min
Tørrstrøm - "	:	1-2-3-4-6-8-12-24	timer

3.2 Utvikling av måleceller

3.2.1 Videreutvikling av pakkecelle med finere dimensjon

Våre tidligere undersøkelser viste en 30% økning av strømutbyttet ved å redusere platetykkelsen fra 0.9 til 0.5 mm, og en 50% økning ved reduksjon av isolasjonstykkelsen fra 0.4 mm til 0.1 mm. Økningen i registrert våttid var imidlertid ubetydlig (1).

Senere japanske undersøkelser med kopper/stålceller viste ca 50 ganger økning av strømutbyttet ved reduksjon av isolasjonstykkelsen fra 0.3 mm til 0.03 mm, og en kraftig økning i følsomhet overfor økende relativ fuktighet over 80%, dvs. økt registrert våttid (12).

Det ble derfor gjort forsøk på å bygge celler med 50 μ m platetykkelse og isolasjon, og å lette produksjonsprosessen. Dette har vært mislykket. De meget fine dimensjonene gjorde at cellen alltid kortsluttet, enten ved montasjen, ved innstøpingen etter montasje eller ved overflatebehandlingen etter innstøpingen.

En har også skrevet til Japan etter nærmere opplysninger om produksjonsprosessen, men uten å få svar.

Sommeren 1982 konkluderte en derfor med at videre arbeid med videreutvikling og produksjon av "tynne pakkeceller" innstilles inntil videre.

3.2.2 Utvikling av tynnfilmcelle med kretskortteknikk

Samarbeid KI

Allerede tidlig hadde en produksjon av celler med kretskortteknikk pekt seg ut som et interessant alternativ til pakkeceller. For enkelte materialer er slik produksjon en innarbeidet teknologi, som muliggjør både meget fine dimensjoner og dessuten masseproduksjon for meget lave kostnader.

NILU manglet imidlertid egen kompetanse og utstyr på dette feltet. Alternativene var derfor samarbeid med andre institutter, evt. et kommersielt utviklings samarbeid med firmaer.

Fra 1981 var KI igang med en del innledende arbeider for produksjon av kretskortceller. Etter invitasjon ble derfor NILU med i arbeidsgruppen for dette prosjektet (14). Fra KI's arbeid med egen produksjon av kretskortceller hadde man våren -82 følgende status:

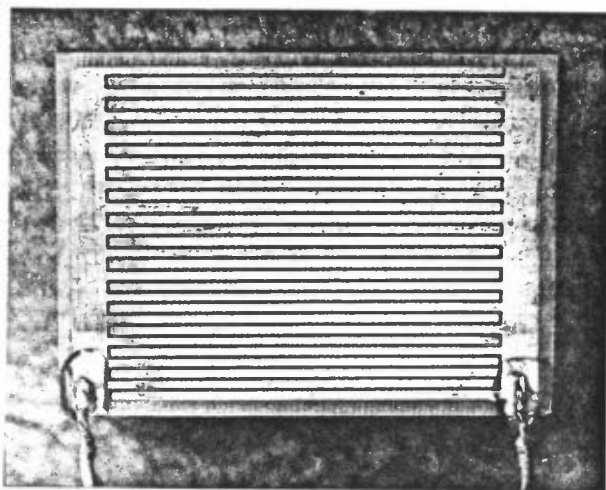
- en hadde produsert mønsterkortceller av stål, sink og aluminium med samme lammeltykkelse og lammelavstand som på pakkecellene,
- hverken for aluminium, stål eller sink hadde man noen fullgod etsemetode, dvs. mer utviklingsarbeid var nødvendig,
- det var nødvendig med mer arbeid for å finne en god metode for liming av stål og aluminium til underliggende plastlaminat,
- undersøkelse hos en rekke firmaer som utførte etsing av kretskort, viste at ingen av disse firmaene arbeidet med framstilling av metallfolie-laminat og etsing av jern, aluminium og sink. Derimot kunne kobberkretskort skaffes hos en rekke firmaer.

Konklusjonen var da at det gjensto mye utviklingsarbeid før en selv eller KI kunne produsere kretskortceller av ønsket type, mengde og pris. En bestemte seg da for å gjøre en videre undersøkelse av det kommersielle tilbudet. Etter en slik undersøkelse ble det tatt kontakt med et norsk og et engelsk firma.

Norsk produsent

Det norske firmaet sa seg villig til å gjøre en prøveproduksjon av et visst antall kobberkretskort-celler, og også begynne arbeidet med utvikling av celler av aluminium, stål og sink. En prøveproduksjon av 17 kobberceller ble levert NILU for utprøving. Cellene hadde samme overflatedimensjon som tidligere benyttede pakkeceller. Prisen pr. celle var ca 40 kr.

Bilde av disse cellene er vist i figur 5. Undersøkelse av cellene i mikroskop og ved prøving av heftfasthet avslørte ingen tydelige svakheter. Kobbermønsteret sitter på et epoxyaminat av tykkelse ca 1.5 mm og tilloddingen av elektrisk ledning medførte ingen problemer.



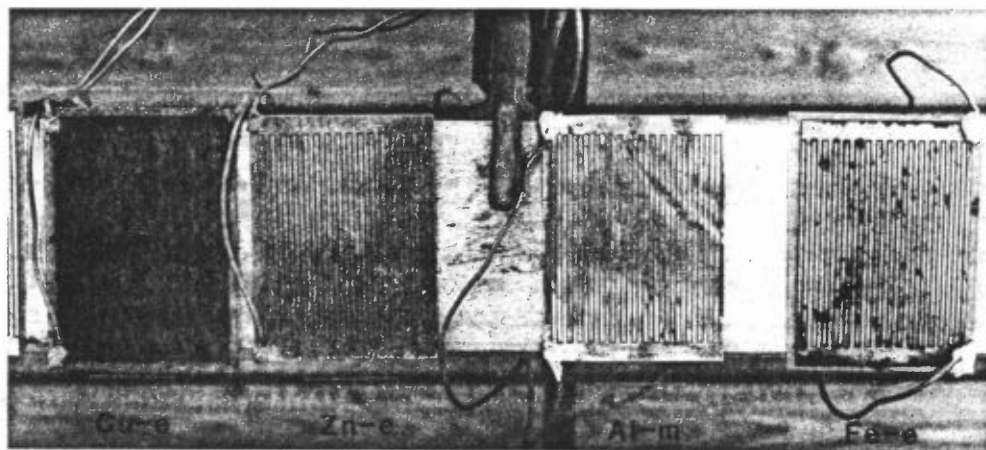
Figur 5: Kobber tynnfilmceller produsert med mønsterkortteknikk.

Utprøvingen av disse cellene i felt er beskrevet i kap. 4.2.

Det norske firmaet har senere vist liten interesse for utvikling av stål, sink og aluminiumceller.

Engelsk produsent

Kontakten med det engelske firmaet ga allerede fra starten av lovende muligheter med hensyn til produksjon, leveringstider og priser. Firmaet hadde ferdig utviklede etsemeter for alle de fire aktuelle metallene. Etter en prototyp produksjon mottok en ultimo august en prøveproduksjon av fire celler av hver av de fire metallene jern, sink, aluminium og kobber. For hvert metall var to av cellene på underlag av hhv. 0.5 mm epoxyaminat (Araldit) og på 0.1 mm mylar. Eksempel på celler er vist i figur 6. Prisen pr. mylarcelle var ca. 110 kr og pr. epoxycelle ca 180 kr. Ved større produksjonsmengde vil prisen gå vesentlig ned.



Figur 6: Tynnfilmceller produsert med mønsterkortteknikk.

Cellene er undersøkt i mikroskop, og dessuten er det gjort enkelte prøver av heftfasthet og lignende egenskaper. Produksjonen og også mulighetene for å få til langt finere dimensjoner virker meget lovende.

Tillodding av elektrisk ledning er et klart problem. Dette gjelder både i forhold til underlagsmaterialet og for materialtypen.

Spesielt mylarunderlaget er for tynt og lettsmeltelig til å gi skikkelig underlag for tillodding, mens sink og aluminium gir dårlig hefting. Kontaktproblemer ved de første forsøkene med cellene har sin bakgrunn i dette. Bruk av et spesielt epoxylim med sølvpulver som kontaktskapende element (Elecolit) synes å ha løst problemet. Det er imidlertid klart at mylar som underlagsmateriale, i hvertfall i den tykkelse som her er brukt, ikke er egnet.

3.2.3 Modellberegning

De teoretiske modellene som beskriver strømpotensialfordelingen i elektrolyttfilmen over slike celler er basert på endelig-element metode og avanserte dataprogrammer (pkt. 2.2.1).

I annet halvår -82 er følgende arbeid utført under dette punktet:

- gjennomgang av litteratur og beskrivelse av metoden og nødvendige inngangsvariable,
- anskaffelse av dataprogram for slike beregninger. Foreløpig uklart om dette kan brukes direkte,
- utvelgelse av representative miljøforhold. Dette er nødvendig for å kunne velge relevante verdier på de elektrokjemiske termene som inngår i modellen. De ulike miljøforhold er bygget opp rundt variasjon av fuktforholdene (adsorbent og påtakelig fuktfilm ved høy relativ fuktighet, regn) og forurensningsgraden (SO_2 og surhet i nedbør),
- arbeid pågår med å beskrive en geometrisk modell av cellen for å kunne foreta en oppdeling i elementer og beskrive geometriske variable.

Etter avslutning vil dette arbeidet bli gjenstand for en separat rapport.

4 EKSPONERINGSFORSØK I FELT

Det er kjørt 3 ulike eksponeringsforsøk i felt: 1) utprøving av kopper tynnfilmceller, 2) utprøving av ulike celletyper og integrator og 3) utprøving av integrator ved ulik celle-eksponering. De to første utprøvinger er gjort på NILU-taklab, mens den siste er gjort på stasjonen Alvim i Sarpsborg i forbindelse med basisundersøkelsen i Sarpsborg/Fredrikstad.

Ved alle utprøvingene ligger hovedvekten på prøving av integrator og celler og ikke på undersøkelse av miljøpåvirkninger og korrosjonshastigheter. Derfor er det ikke lagt noen vekt på uttømmende databehandling ved korrelasjonsanalyser o.l. Man har stort sett benyttet tidligere utviklede dataprogrammer for grafisk framstilling av akkumulerte strømmengder (13). Dataprogrammene er nå under videreutvikling.

4.1 Driftserfaringer med strømintegrator - NILU-COCIN

Det har vært få feil med integratoren i innkjøringsfasen. De feil som har oppstått har vært på programvare siden, og kun én svakhet er oppdaget på selve instrumentet.

Den første feilen ble registrert etter et strømbrudd. Innlesningen av data startet igjen før hukommelsen var aktivert til mottak. Dette ble rettet ved å legge inn en tidsforsinkelse i programstyringen etter strømbrudd.

Etter at instrumentet var flyttet til Alvim ble data ødelagt pga. programfeil og feil ved dataterminalen. I midten av desember var de fleste feil rettet og alt fungerte godt til nyttår. Ved nyttår oppsto den eneste reelle feil med NILU-COCIN. Klokkeenheten klarte ikke overgangen til et nytt år og forstyrret all innlesning av data. Innen neste år må derfor klokkeenheten byttes, eventuelt må NILU-COCIN startes på ny hver 1.januar.

Programvare feilene er alle rettet opp, og NILU-COCIN går nå etter planen.

4.2 Utprøving av kopper tynnfilmceller på NILU-taklab 1982-09-15--21.

Hovedhensikten med eksponeringen var å undersøke reproduserbarheten og funksjonsdyktigheten av flest mulig norskproduserte tynnfilmceller av kopper. En ønsket dessuten å se på følsomheten av cellene, og forsøke å sammenligne celleresponsen og de målte våttidene på cellen med svingningene i temperatur og relativ fuktighet i luften.

Seks kopper tynnfilmceller (figur 5) ble limt fast til en skinne ved siden av hverandre og eksponert i 45° vendt mot sør. Cellene var tilkoblet NILU-integrator, hvor dataene kun skrives ut på en papirrull. Den videre behandling av dataene er gjort manuelt.

Påtrykt spenning til cellene var 100 mV og våttidsgrense 0.2 μ A. Temperatur og fuktighet i luften ble registrert med en termohygrograf (TH-data).

Resultatene (figur 7 og tabell 2) viser at cellene har en meget god reproduserbarhet og funksjonsdyktighet. Fem av cellene viser eksakt samme registrerte prosent våttid, mens den sjette cellen har 3% lavere. Den akkumulerte strømmengden ligger innenfor $\pm 5\%$.

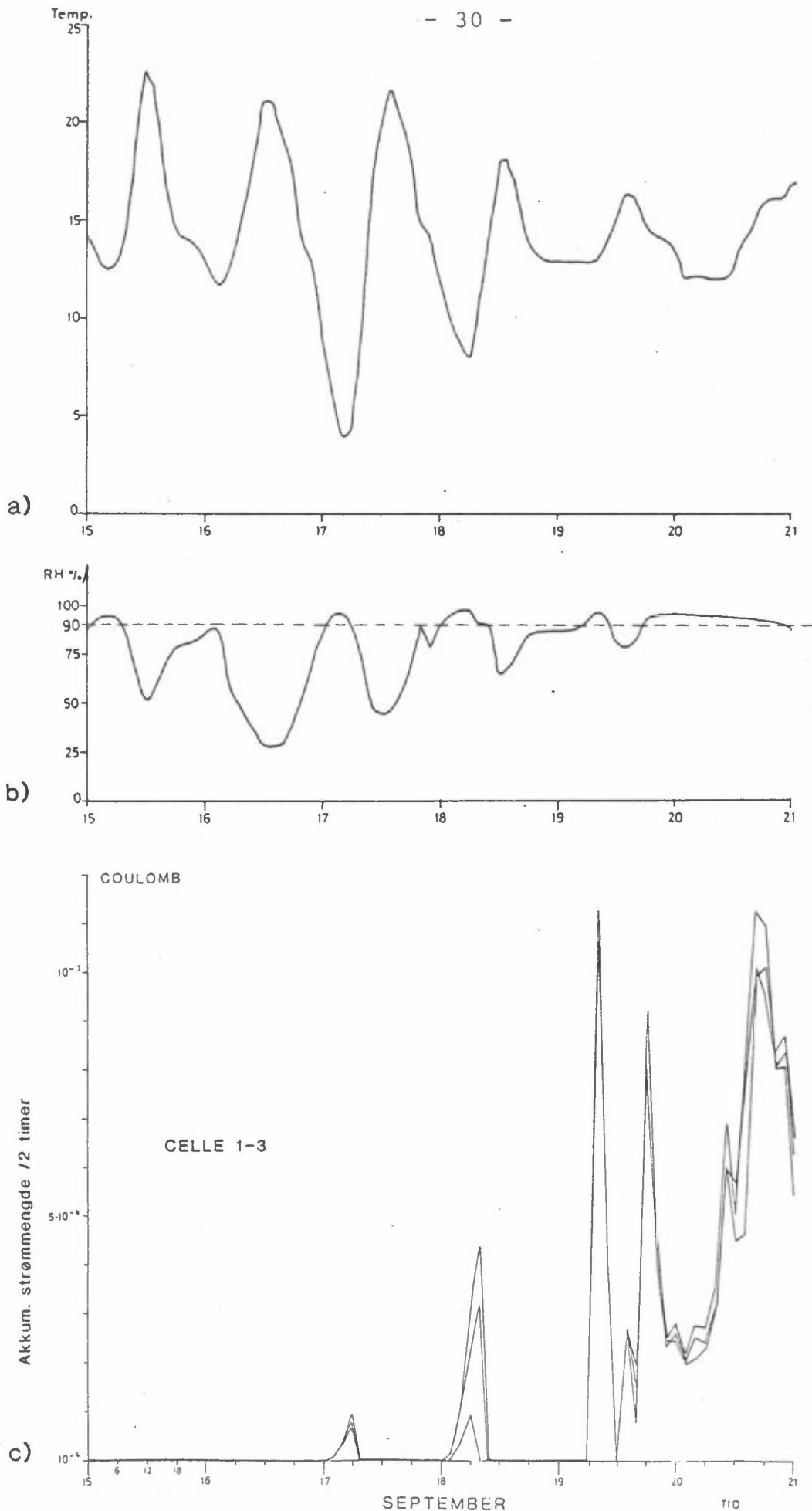
Slik våtgrensen her er innstilt fungerer koppercellen først og fremst som en føler for høy fuktighet. Fuktigheten er antagelig så høy at det vil være en mer eller mindre påtakelig fuktfilm på overflaten. Dette ser man av at den registrerte våttiden mer eller mindre sammenfaller med beregnet våttid som tid over $85 \rightarrow 90\%$ relativ fuktighet (tabell 2 og figur 7b,c). En har ikke gjort detaljerte værobservasjoner i perioden, men det er klart at de fire høyeste strømmottoppene den 18., 19. og 20. sammenfaller med regnperioder. Fra figur 7b og c ser en også at det er nødvendig med 90% fuktighet for å få registrert våttid, mens derimot cellene registrerer våttid selv når fuktigheten i luften avtar mot 85%. Dette har sammenheng med at det tar lenger tid å tørke ut fuktigheten på overflaten.

Dette er nettopp en hovedårsak til at det er viktig å kunne måle den reelle våttiden på en korroderende overflate, og ikke bare beregne denne fra relativ fuktighet i omgivende luft.

Fra figur 7 ser en at den første perioden med relativ fuktighet over 90% ikke registreres av kopercellene. Dette har trolig sammenheng med at cellene trenger en viss aktivering, f.eks. ved at noe forurensninger, eventuelt korrosjonsprodukter akkumuleres på overflaten. Tilsvarende erfaring har man for stål, som også trenger en viss korrosjon før man får aktivert overflaten.

Ved å stille våttidsgrensen lavere enn $0.2 \mu\text{A}$ vil cellen selvfølgelig registrere lengre våttider, som da vil kunne sammenfalle med beregnede våttider for lavere grenser av relativ fuktighet fra termohygrograf. For kopper vet en foreløpig ikke nok til å si hvilke grenser som er de mest "konkrete". I prinsippet skal den valgte våttidsgrense sammenfalle med at fuktigheten på overflaten blir tilstrekkelig til at korrosjonshastigheten blir betydelig.

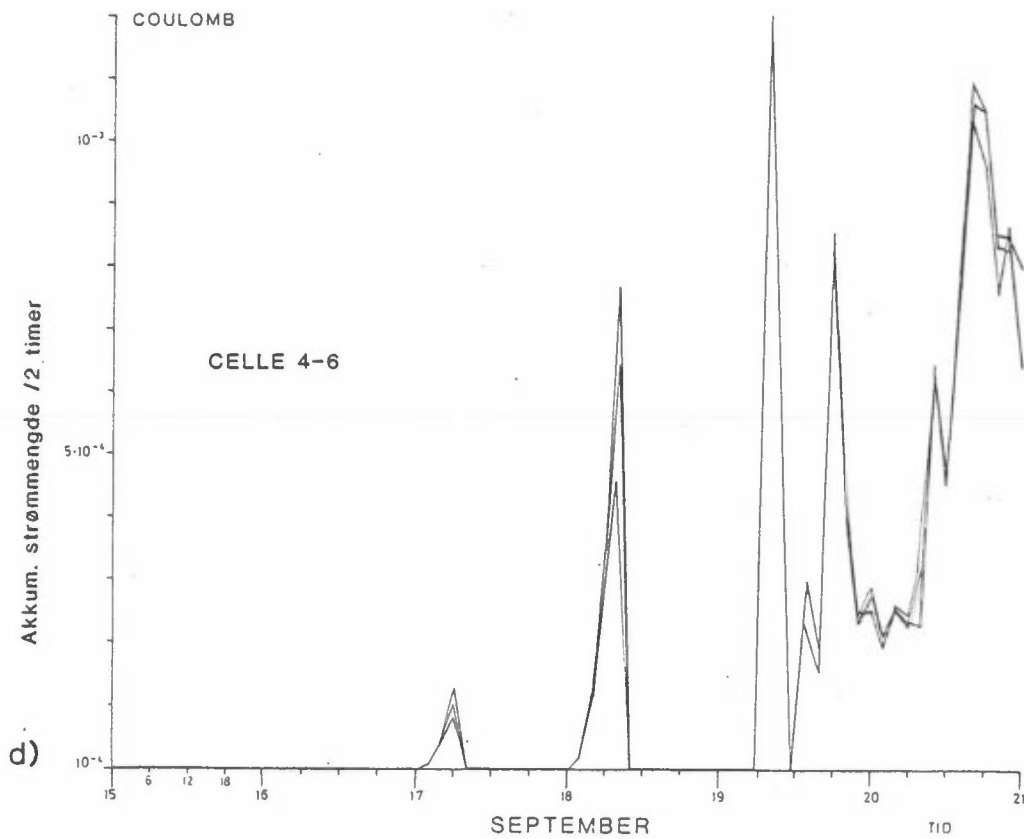
Ved at en her kun har framstilt den totale akkumulerte strømmengden som to-timersverdier, kan en ikke si noe om hvorvidt cellen også er følsom for økning i fuktigheten, f.eks. fra 75 til 85% relativ fuktighet. Om man hadde framstilt den kontinuerlige strømmen i cellen som funksjon av tiden og sammenlignet denne med fuktighetskurven, ville man kunne undersøkt en slik sammenheng. Dette vil bli ivaretatt ved videreutviklede dataprogrammer.



Figur 7: Eksponering av 6 Cu/Cu tynnfilmceller på NILU-taklab 1982-09-15--21. Luftens temperatur (a) og relative fuktighet (b) samt 2 timers akkumulert strømmenge i cellene 1-3 (c) og 4-6 (d).

Tabell 2: Eksponering av 6 kopper tynnfilmceller på NILU-taklab i perioden 1982-09-15--21. % våttid fra TH-data og % våttid akkumulert strømmengde fra cellene.

Kopper celle nr.	1	2	3	4	5	6	Middel	"våttid" beregnet fra TH-data som		
								"Tid over $T > 0^{\circ}\text{C}$ og $\text{RH} > x$ " Total eksp.tid		
								x=80%	x=85%	x=90%
% våttid	41	41	38	41	41	41	40.5	62	52.5	34
Akk.strømmengde (coul)	1.33	1.47	1.38	1.46	1.43	1.44	1.42			



Figur 7: forts.:

4.3 Utprøving av integrator og ulike celletyper på NILU-taklab 1982-10-02-18.

4.3.1 Hensikt og beskrivelse

Hovedhensiktene med disse eksponeringsforsøkene var å teste funksjonsdyktigheten hos NILU-COCIN, som beskrevet i 4.1, og å teste funksjonsdyktigheten av engelskproduserte tynnfilmceller av fire metaller.

Med ulikt produserte celler av fire metaller har man for få kanaler, eventuelt for få celler av hver type, til å få annet enn indikasjoner på følgende delmål:

- Sammenligne følsomheten av tynnfilmcellene innbyrdes, og med den gamle typen pakkeceller.
- Sammenligne cellerespons med luftens temperatur og fuktighet og med regnforekomst.

Ialt 12 celler - 2 Fe pakke, 2 Fe-mylar, 1 Fe-epoxy, 2 Zn-mylar, 1 Zn-epoxy, 1 Al-epoxy, 1 Al-mylar, 1 Cu-epoxy og 1 Cu-mylar - ble montert på en skinne i 45^o vendt mot sør. Tilloddingen av elektrisk tilkobling til cellene ble gjort med vanlig loddetinn og tildekket med polyuretanmasse. Her var det visse kontaktproblemer for aluminium og sink, og spesielt vanskelig på mylarunderlag som har en tendens til å smelte.

Det viste seg at jernfolien som Fe-tynnfilmcellene produseres fra opprinnelig er inhibiert. Inhibitoren var ikke fjernet etter produksjon, og det viste seg derfor at disse cellene korroderte meget lite. På kantene er de imidlertid etset, og den strømmen man får igjennom cellene kommer da trolig i hovedsak herfra.

Seks av cellene var koblet til integrator med vanlig printer, mens de seks andre var tilkoblet dataintegratoren. På grunn av feil med dataintegratoren er det her bare vist resultater fram til 9.10 for de seks cellene som var koblet til denne.

Påtrykt spenning til alle cellene var 100 mV, mens våtgrensene var henholdsvis 1 μ A for Fe og 0.2 μ A for de andre materialene.

Luftens temperatur og fuktighet ble registrert kontinuerlig med termohygrograf, mens det også ble gjort værobservasjoner og ført loggbok.

4.3.2 Resultater og diskusjon

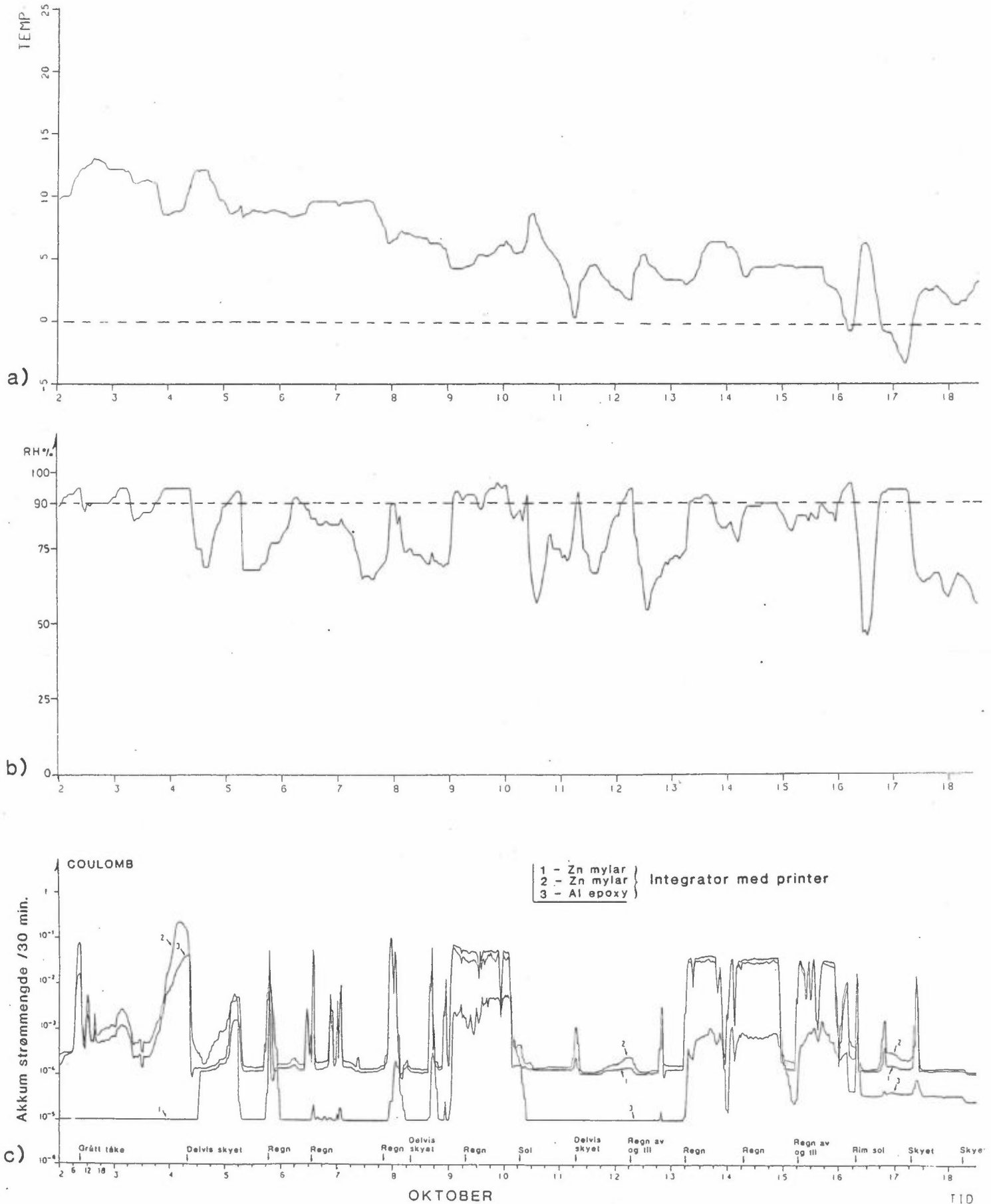
Resultatene er vist i figur 8a-f og tabell 3a og 3b.

Tabell 3a: Eksponering av Zn, Al og Cu tynnfilmceller på NILU-taklab i perioden 1982-10-02--18. % våttid beregnet fra TH-data og % våttid/akkumulert strømmengde registrert med celler og integrator med vanlig printer.

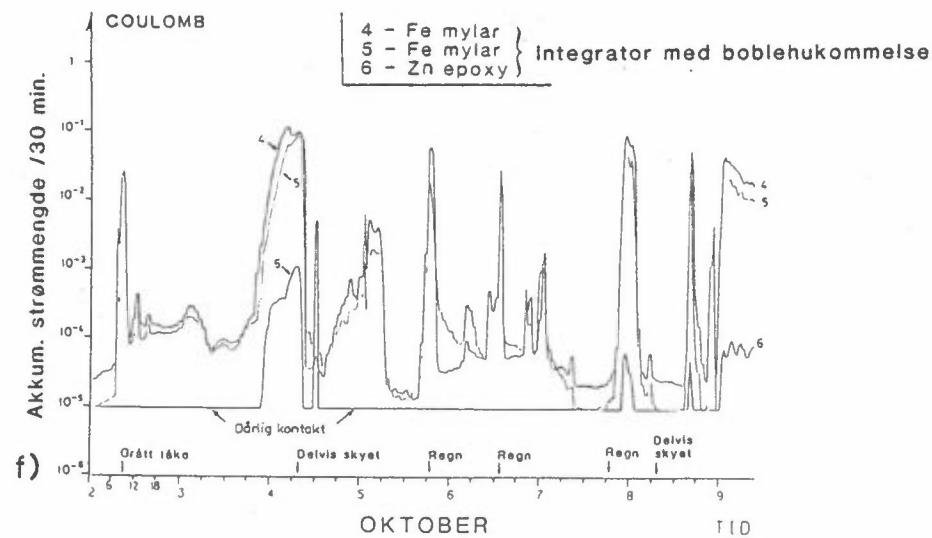
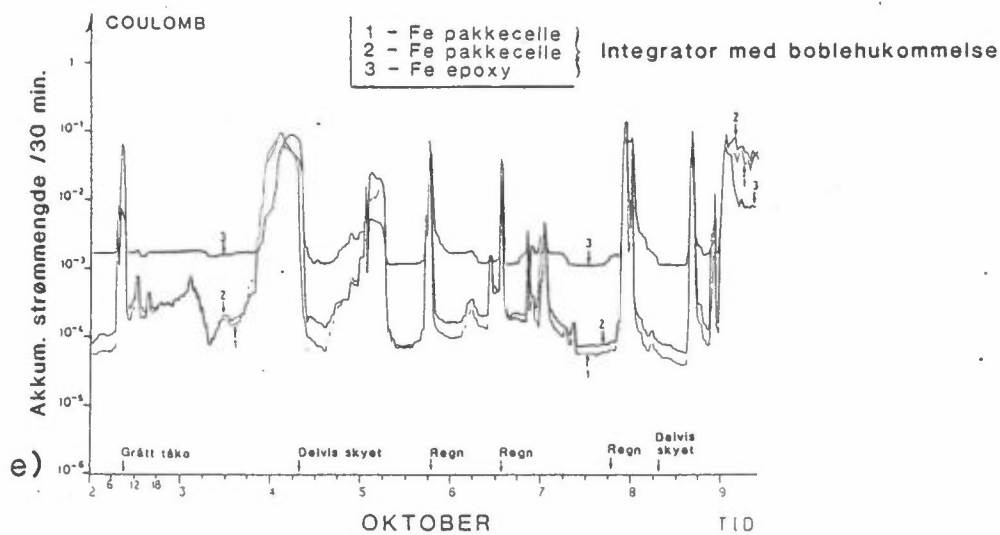
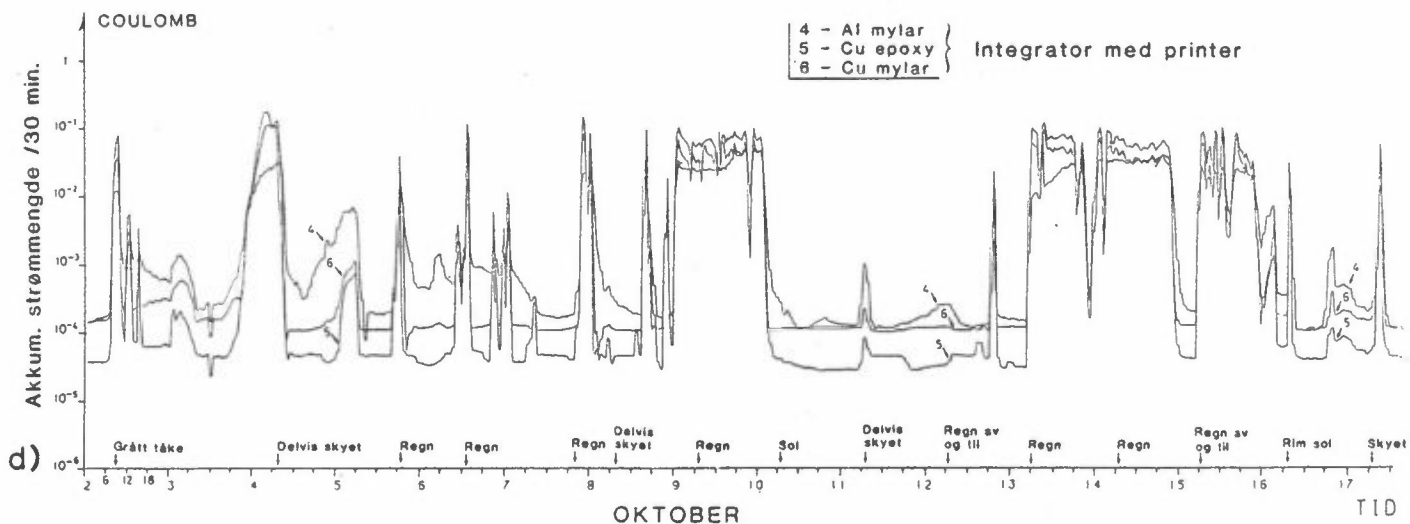
Celle nr.-type	1-Zn(m)	2-Zn(m)	3-Al(e)	4-Al(m)	5-Cu(e)	6-Cu(m)	% våttid beregnet fra TH-data som "tid over T>0°C og RH>x" / Total eksp.tid		
							x=80%	x=85%	x=90%
% våttid	24.5	29.5	8.0	32.0	27.0	27.0	59.5	49	30
Akk.strøm-mengde (coul)	0.53	0.97	0.10	0.54	1.21	0.82			

Tabell 3b: Eksponering av ulike Fe-celler og Zn tynnfilmceller på NILU-taklab i perioden 1982-10-02--09. % våttid beregnet fra TH-data og % våttid/akkumulert strømmengde registrert med celler og NILU-COCIN.

Celle nr.-type	1-Fe(p)	2-Fe(p)	3-Fe(e)	4-Fe(m)	5-Fe(m)	6-Zn(e)	% våttid beregnet fra TH-data som "tid over T>0°C og RH>x" / Total eksp.tid		
							x=80%	x=85%	x=90%
% våttid	15.5	13	8.5	15	8	0	66.5	55.5	41.5
Akk.strøm-mengde (coul)	0.39	0.31	0.31	0.36	0.18	0.003			



Figur 8: Eksponering av 12 elektrokjemiske celler av Fe, Zn, Al og Cu på NILU-taklab i perioden 1982-10-02--9-- 18. Luftens temperatur (a) og relative fuktighet (b), samt ½ times akkumulerte strømngder i cellene for integrator med printer (c) og NILU-COCIN (d).



Figur 8: forts.:

Cellenes funksjonsdyktighet

Gjennomgående fungerte cellene bra, men med enkelte problemer:

- Zn/epoxy celle 6 (figur 8f) har praktisk talt ikke gitt noen strømrespons. Dette skyldes dårlig kontakt. Tilsvarende problemer kan ha vært tilstede på Zn-mylar celle 1 (figur 8c) fra starten av. Denne cellen viser ingen strøm inntil den 4.oktober, hvorefter den får en strømrespons som er svært lik Zn-mylar celle 2. Den meget gode reproduserbarheten av disse cellene etter den 4.oktober, kan tyde på at det var kontaktproblemer i startfasen. Den relativt store forskjellen i total akkumulert strømmengde over perioden (tabell 3a) skyldes i hovedsak forskjellen i innledningsfasen.

- for Al-epoxy celle 3 (figur 8c) har man også meget lav strømrespons fra 5.oktober. Dette kan skyldes en viss inhibiering av aluminium. Epoxyen inneholder ofte aminer som virker som inhibitorer overfor aluminium. Dette må undersøkes nærmere, eventuelt må andre typer av epoxy skaffes.

- tilsynelatende kan man ikke se noen effekt av inhibieringen av Fe-tynnfilmcellene. En tror dette er noe tilfeldig (se pkt. "Sammenligning pakkecelle med tynnfilmceller").

Reproduserbarhet

Dette er ingen systematisk statistisk undersøkelse av reproduserbarheten, men følgende kan sies:

- De to Zn-mylar cellene (figur 8c) har meget god reproduserbarhet, når en ser bort fra de første dagene hvor det trolig er kontaktproblemer for celle 1.
- For de to Fe-pakkecellene (figur 8e) er reproduserbarheten også meget god (se også tabell 3b).
- For Fe-mylar celle 4 og 5 er også reproduserbarheten relativt bra, dog ligger celle 5 systematisk noe lavere ved lave strømmer. Dette medfører en klart lavere totalakkumulert strømmengde over hele eksponeringsperioden.

Sammenligning pakkecelle med tynnfilmceller

Dette kan bare gjøres for Fe-cellene (figur 8e og f og tabell 3b.) Av tabell 3b ser en at cellene 1 til 4 har omtrent samme totalakkumulerte strøm, og høyere enn celle 5. Med andre ord skal følsomheten være omtrent den samme. To forhold gjør imidlertid at man skal være svært forsiktig med en slik konklusjon. For det første er alle cellene svært lite korrodert i denne første perioden. På stål har man alltid sett at korrosjonen er lav før man får en del rustprodukter på overflaten. Under lite forurensede forhold som på NILU-taklab tar dette noe tid, med mindre det er vedvarende regn fra starten. Dette forhold belyses også av at den akkumulerte strømmen for stål-pakkecellene er lavere enn for både sink, kopper og aluminiumcellene, hvilket aldri forekommer i praksis under lengre eksponeringer. Et annet forhold er nettopp den tidligere refererte inhiberingen av tynnfilmcellene, hvilket gjør at det kun er de smale kantene på disse cellene som er korrosjonsaktive. Disse forhold gjør at man neppe bør trekke noen konklusjoner om følsomheten for de ulike typer av stålceller på dette tidspunkt.

Når det gjelder kopper ser en tydelig at celle 6 på mylar (figur 8d og tabell 3a gir et lavere strømutflyt enn celle 5 på epoxy. Registrert våttid er imidlertid den samme.

Sammenligning av cellerespons med miljøvariable.

Alle cellene som fungerer ser ut til å gi en klar og godt korrelert respons på økende fuktighet over 85-90%.

Om man sammenligner den registrerte våttiden i cellene med våttiden beregnet fra termohygrografdata fra tabell 3a og 3b, kan følgende sies for de ulike materialer:

- For Fe-cellene ligger den registrerte våttiden mye lavere enn den beregnede våttiden selv for 90% relativ fuktighet. Dette er i uoverensstemmelse med tidligere erfaringer (1), men skyldes som nevnt at Fe-cellene nesten ikke er korrodert. (Se også pkt. 4.3).

- For sinkcellene er det en bra korrelasjon med våttid beregnet som tid over 90% relativ fuktighet. Dette er i bra overensstemmelse med tidligere erfaringer og tyder på at våttidsgrensen 0.2 μ A er brukbar (1,2).
- For kopper-cellene vet en egentlig for lite om hvilken beregnet våttid man skal ha best korrelasjon med. Tilsvarende som ved eksponering av seks kopperceller, ser en at den registrerte våttiden er godt korrelert med tid over 90% relativ fuktighet (tabell 2).
- For aluminium er det bare Al-mylar celle 4 som kan sammenlignes. Våttiden i celle 4 er bra korrelert med våttid beregnet som tiden over 90% relativ fuktighet. For aluminium vet en også for lite om hvilke fuktighetsgrenser som er mest relevante.

Forøvrig er det interessant å legge merke til at cellene er mer følsomme for registrering av korte regn enn hva en termohygrograf er. Eksempler kan ses 12.oktober og 15.oktober hvor termohygrografen ikke registrerer de små korte regnperiodene.

4.4 Utprøving av integrator med forskjellig eksponerte Fe-pakkeceller i basisundersøkelsene på Alvim 1982-11-08--18

4.4.1 Hensikt og beskrivelse

Hovedmålet med eksponeringen var å foreta utprøving av NILU-COCIN under langvarig drift i felt. Med dette hovedmålet så en det som hensiktsmessig å benytte pakkeceller av stål med kjent karakteristikk, selv om en i framtiden vil gå vekk fra denne typen. En så det dessuten som en stor fordel å benytte stasjonen på Alvim. Her har en detaljerte miljømålinger og dessuten månedsvise eksponeringer av vekttapsplater av stål, slik at man eventuelt kan beregne cellefaktoren.

Med de ulike typer av eksponeringer som foretas i basisundersøkelsen i Sarpsborg/Fredrikstad (15), er det også en underordnet målsetning å undersøke eventuell effekt av ulik plassering av cellene på våttid og akkumulert strøm.

Integratoren var plassert inne i bygningen, mens cellene er plassert på stativene på følgende måte:

- celle 1 - 45° vendt opp
- celle 2 - 45° vendt ned
- celle 3 og celle 4 - horisontalt vendt opp
- celle 5 og celle 6 - under tak i meteorologisk bur.

Samtidig registreres SO₂ i luft (døgnverdier), luftens temperatur og relativ fuktighet med termohygrograf og regn med pluviograf.

4.4.2 Resultater og diskusjon

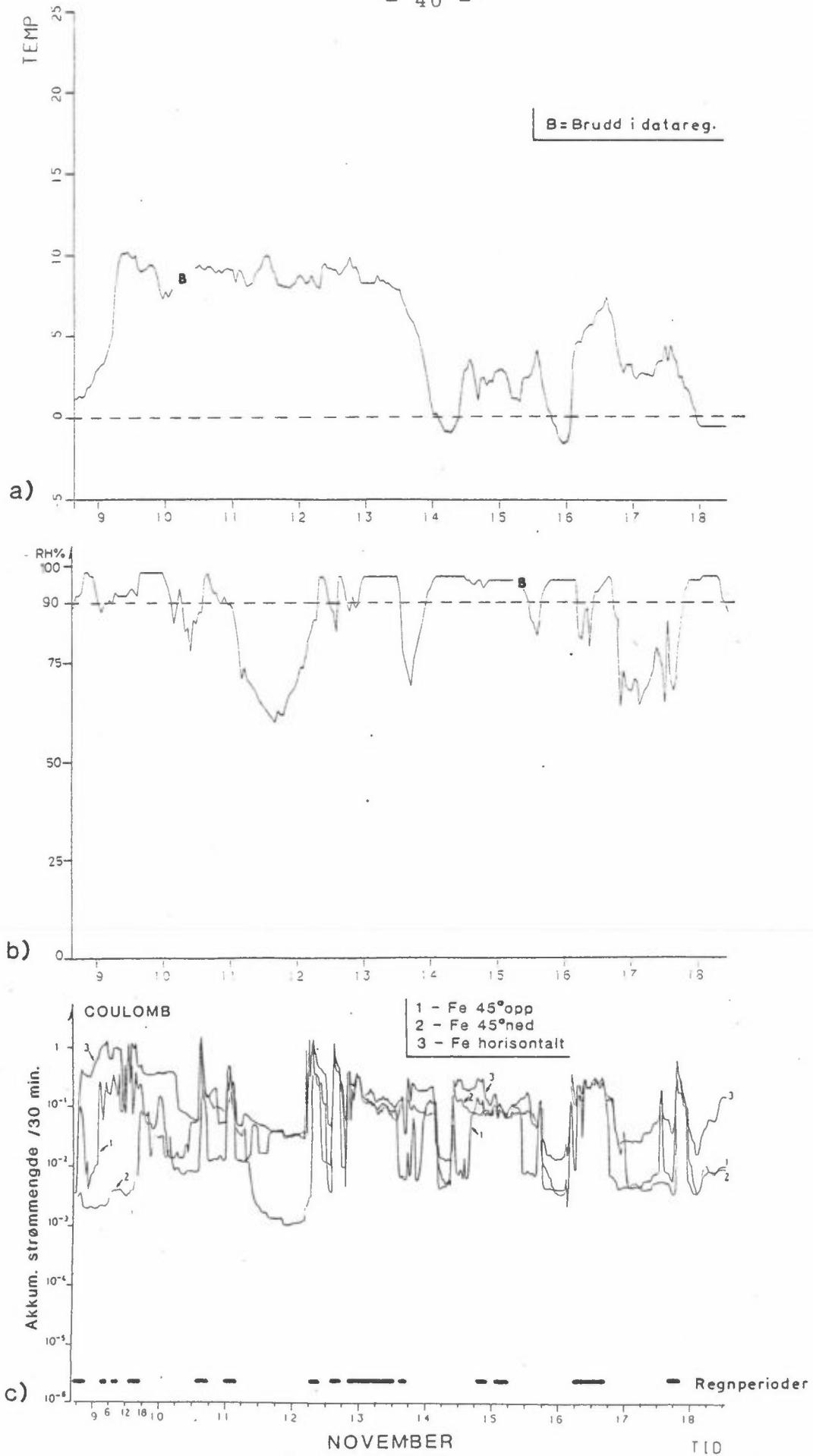
Resultatene er vist i figur 9 og tabell 4.

Tabell 4: Eksponering av 6 Fe-pakkeceller i basisundersøkelsene på Alvim i perioden 1982-11-09--18.

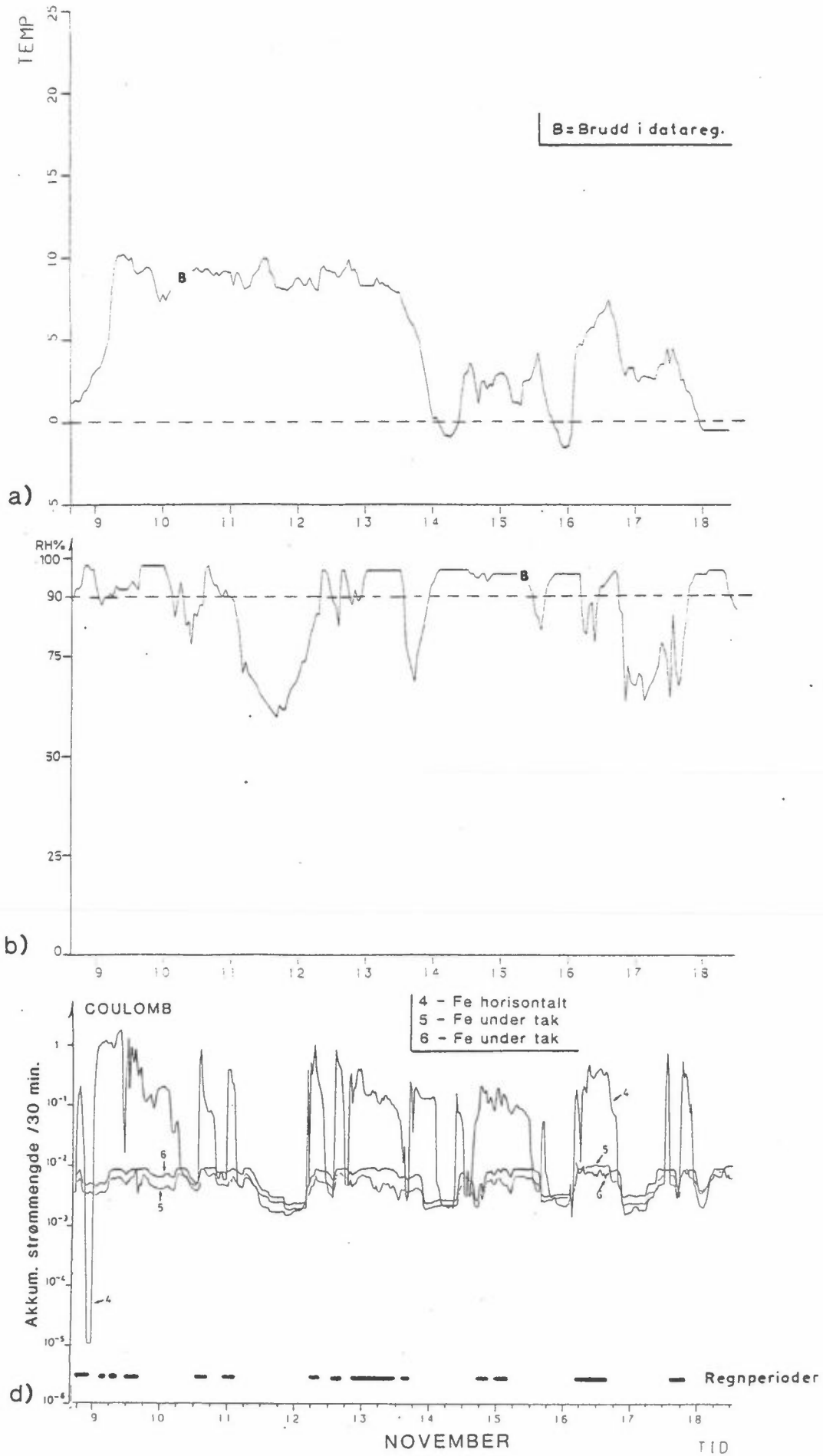
Celle nr. eks.	1-45° opp	2-45° ned	3-horisont.	4-horisont.	5-under tak	6-under tak	% våttid beregnet fra TH-data som "tid over T>0°C og RH>x" / total eksp.tid		
							x=80%	x=85%	x=90%
% våttid	51	51	95	52	0	5.5	59.5	56.5	46
Akk. strømmengde (coul)	4.3	3.2	9.8	6.7	0.22	0.29			

Reproduserbarhet av cellene

Henholdsvis celle 3-4 og celle 5-6 er eksponert på samme måte, og reproduserbarheten kan sammenlignes. Når det gjelder akkumulert strømmengde, både som 30 minutters verdier og som totalmengde over hele perioden, er reproduserbarheten god. Reproduserbarheten av våttiden er imidlertid dårlig. Dette kommer av at strømmen for celle 3 og celle 4 hele tiden har vært ganske høy, og at den på det laveste punktet har vekslet rundt våtgrensen 1 µA. Celle 3 har derfor nesten hele tiden ligget litt i overkant av denne strømmen, mens celle 4 har ligget litt i underkant. Dette framgår ikke av den akkumulerte strømkurven i figur 9, men vil framgå av en strøm/tid kurve. Det samme forholdet gjelder for den store



Figur 9: Eksponering av 6 Fe/Fe pakkeceller på Alvim 1982-11-08--18. Luftens temperatur (a) og relative fuktighet (b) og akkumulert strømmengde/våttid i cellen registrert med integrator NILU-COCIN.



Figur 9: forts.:

forskjellen i våttid for de to cellene under tak. Her har celle 6 registrert totalt 13 timer våttid av total eksponeringstid på 236 timer. Dette har skjedd de tre siste døgnene ved at cellen såvidt har overskredet våtgrensen.

Ellers kan man for celle 4 se at akkumulert cellestrøm faller drastisk den 9.november. Det skyldes trolig at polariseringen av cellen blir såvidt kraftig at polariteten snur. Da snur strømmen også, og med vår instrumentering registreres da ingen strøm, men kun våttid. Dette er forhold en regner med vil løses ved en pulserende polarisering av cellen, slik som forklart i pkt. 3.1.

Type av eksponering

Det er tydelig at cellene som vender horisontalt har en klart høyere strømmengde enn cellene som er eksponert i 45° henholdsvis opp og ned. Cellene under tak har 20-30 ganger lavere akkumulert strøm.

Videre er det en tendens til at i den første tiden har cellen som vender ned en lavere strøm enn cellen som vender opp. Mot slutten av eksponeringsperioden er det en klar tendens til at cellen som vender ned får høyere akkumulert strøm og lengre våttider. Fra den 14.november har cellen som vender ned høyere døgnlig akkumulert strømmengde enn cellen som vender opp. Dette kan skyldes lengre opptørkingstid og mindre utvasking av forurensninger i korrosjonsproduktene. Dette må undersøkes nærmere.

Sammenheng med temperatur/ fuktighets variable

De fritt eksponerte cellene viser en god sammenheng med variasjonene i fuktighet og temperatur. For eksempel ser en den 14. og 16.november ved høy fuktighet og temperatur under 0°C at cellestrømmen faller drastisk, trolig på grunn av frysing av overflateelektrolytten. Dette synes også å gjelde for de cellene som er eksponert i meteorologisk bur.

Under så korrosive forhold som på Alvim er cellene 1-4 allerede etter kort tid dekket av korrosjonsprodukter. Den registrerte våttiden på de fritt eksponerte cellene synes å være best korrelert med en beregnet våttid fra termohygrograf, som tid med relativ fuktighet over 85-90% og temperatur $> 0^{\circ}\text{C}$. Dette er i bra overensstemmelse med tidligere erfaringer (1).

5 FORSLAG TIL VIDERE UNDERSØKELSER

5.1 For NILU-COCIN

1. Utvikling av soft-ware til å omfatte polaritetsskifte, mer komplette databehandlings- og plotterrutiner, samt mulighetene for å legge inn andre elektrokjemiske målefunksjoner.
2. Eventuelt bygging av flere integratorer med 4 til 12 kanaler.

5.2 Vedrørende celler

1. Undersøkelse av mest hensiktsmessig type og tykkelse av underlag for tynnfilm.
2. Undersøkelse av reproduserbarhet og funksjonsdyktighet av mange celler.
3. Modellberegning med tanke på optimalisering av celleutformingen.
4. Dimensjonering og produksjon av kopper tynnfilmceller for våttidsmålinger.

6 LITTERATUR

- (1) Haagenrud, S.E.
Kucera, V.
Gullmann, J. Atmospheric corrosion testing with electrolytic cells in Norway and Sweden. I: *Symposium on Atmospheric Corrosion*, October 1980, Hollywood Florida, USA, 669-693.
- (2) Haagenrud, S.E. Atmospheric corrosion of zinc as measured by an electrochemical technique.
Werkstoffe u. Korrosion 31, 543-550 (1980).
- (3) Henriksen, J.F.
Haagenrud, S.E.
Rode, A. Korrosjonsmålinger med elektrometrisk sondeteknikk.
Lillestrøm 1982. (NILU OR 50/82.)
- (4) Mansfeld, F. Electrochemical methods for atmospheric corrosion studies.
I: *Symposium on Atmospheric Corrosion* October 1980, Hollywood, Florida, USA, s. 139-160.
- (5) ASTM 601.04 Draft proposal "Standard recommended practice for the measurement of time of wetness on surfaces exposed to wetting conditions as in atmospheric corrosion testing.
- (6) Kucera, V.
Mattson, E. Electrochemical technique for determination of the instantaneous rate of atmospheric corrosion.
I: *Corrosion in Natural Environments* Philad. Pa., 1974, (ASTM STP 558) s. 239-260.
- (7) Gonzales, J.A. Determination of the instantaneous rate of atmospheric corrosion.
Werkstoffe u. Korrosion 29, 456-460 (1978).
- (8) Nordforsks prosjektkomité for atmosfærisk korrosion des. 1978: Atmosfærisk korrosjon med særskild hensyn til förhållanden på byggnader.

- (9) Fu, J.W. IR voltage correction in electrochemical atmospheric corrosion probes using a finite element calculation. Corrosion -81, paper 115.
- (10) Doig, P.
Flewitt, P.E.J. A finite difference numerical analysis of galvanic corrosion for semi-infinite linear coplanar electrodes. *J. El. Chem. Soc.* 126, 2057-2063 (1979).
- (11) Feliu, J.
Lamela, J.A.
Feliu, V Utilicacion de electrodos coplanares para las determinaciones de velocidad instantanea de corrosion. *Enero Febrero*, 19-25 (1982).
- (12) Fukushima, T.
Sato, N.
Isamatshu, V.
Matsushima, T.
Aouamaha, Y. Atmospheric corrosion testing in Japan. I: *Symposium on Atmospheric Corrosion*, October 1980, Hollywood, Florida, USA, s 841-872.
- (13) Henriksen, J.F.
Haagenrud, S.E. Korrosjon i bil. Lillestrøm 1982. (NILU OR 16/82.)
- (14) Korrosionsinstituttet Arbetsgrupp 62106, Protokoll 1981-10-29.
- (15) Hagen, L.O.
Grønskei, K.E.
Haagenrud, S.E.
Sivertsen, B. Basisundersøkelsen i Sarpsborg og Fredrikstad. Framdriftsrapport okt. 1981/ mars 1982. Lillestrøm 1982. (NILU OR 44/82.)

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

NILU
TLF. (02) 71 41 70

(NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD)
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
ELVEGT. 52.

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORT NR. OR 33/83	ISBN--82-7247-398-4
DATO MAI 1983	ANSV.SIGN. B. Ottar	ANT. SIDER 45
TITTEL Videreutvikling av elektrokjemisk teknikk for kontinuerlig registrering av atmosfærisk korrosjonshastighet og våttid.		PROSJEKTLEDER S. Haagenrud
FORFATTER(E) S.E.Haagenrud, J.F.Henriksen, A.Rode		NILU PROSJEKT NR. O-8119
		TILGJENGELIGHET**
OPPDRAGSGIVER		OPPDRAGSGIVERS REF.
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Atmos.korrosjon Elektrok.metode		Korrosjonshast/våt- tid
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Arbeidet med videreutvikling av den elektrokjemiske teknikken for kontinuerlig registrering av den atmosfæriske korrosjonshastigheten og våttiden (NILU/KI-metoden) beskrives. Dette har vært konsentrert om videreutvikling av måleinstrumentet og målecellene. En regnemaskinbasert strømintegrator (NILU-COCIN) med opptil 12 kanaler for bruk i felt er utviklet og testet. Med kretskortteknikk er det utviklet kommersielt tilgjengelige funksjonsdyktige tynnfilmceller. Med mindre justeringer har en med den nyutviklede NILU-COCIN og kopercellen en metode for måling av våttid.		
TITLE Development of electrochemical technique for continuous measurement of atmospheric corrosion rates and time of wetness.		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines.) The further development of the SCI/NILU method for continuous measurement of the instantaneous atmospheric corrosion rate and the time of wetness is described. The work has been concentrated to the measuring equipment. A computerized current integrator NILU-COCIN with max 12 channels for use in field is developed and tested. Reliable thinfilm cells that are commercially available have also been produced. With small adjustments the NILU COCIN instrument and the Cu/Cu thinfilm-cell provide a method for measuring time of wetness.		

**Kategorier: Åpen - kan bestilles fra NILU A
Må bestilles gjennom oppdragsgiver B
Kan ikke utleveres C