

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 50/82
REFERANSE: O-8119
DATO: FEBRUAR 1983

KORROSJONSMÅLINGER MED ELEKTRO-
METRISK SONDETEKNIKK

AV

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

UTFØRT ETTER OPPDRAG FRA
STATENS FORURENSNINGSTILSYN

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN 82-7247-351-8

SAMMENDRAG

NILU har i flere år arbeidet med utvikling av målemetoder for kortidsregistrering av korrosjon og korrosjonsfremmende effekter under ulike klimatiske forhold (1). De to siste årene har arbeidet vært støttet av SFT under prosjekt nr. 21981 "Metodeutvikling - korrosjon".

Prosjektet har omfattet ulike metoder. Elektrokjemisk teknikk for måling av korrosjon og våttid (1,2), elektrometrisk teknikk basert på måling av forandringer i metallsondens motstand ved korrosjonen og tråd-på-bolt basert på akselerasjon av korrosjonsprosessene ved galvanisk sammenkobling.

Denne rapporten omhandler de første forsøkene med elektrometriske sonder av tråd og folie. Det vesentligste ved disse forsøkene var å utprøve praktiske utforminger av sondene. Videre ville en undersøke de måletekniske problemene ved bruk av vanlig milliohm-meter, som alternativ til et spesielt utformet Wheatstones bro instrument som tidligere er blitt anvendt.

Resultatene så langt viser at elektrometriske sonder gir bedre tidsoppløsning av korrosjonsforløpet enn de vanligste metodene benyttet idag. Foliesonden som ble benyttet er noe for stor og må forandres for å få en mer følsom sonde. Trådsonden er mer følsom, og var i dette forsøket ekstremt følsom på grunn av meget korrosjonsømfintelig stålqualität. I senere forsøk bør en velge en mer typisk stålqualität for utendørs konstruksjoner. Størrelsesmessig var imidlertid trådsonden riktig.

INNHOLDSFORTEGNELSE

		Side
	SAMMENDRAG	2
1	INNLEDNING	4
2	TEORI	5
3	EKSPERIMENTELT	8
4	RESULTATER	8
5	DISKUSJON	9
6	KONKLUSJONER OG FORSLAG TIL VIDERE ARBEID	10
7	LITTERATUR	11

KORROSJONSMÅLINGER MED ELEKTROMETRISK SONDETEKNIKK

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 av korttidsmetoder. Det siste året har vi arbeidet med tre ulike metoder. De tre metodene er:

- Elektrometrisk sondeteknikk: Tar sikte på å bestemme vekttap med bedre oppløsning enn tidligere ved å måle motstandsforandring i stedet for vekttap.
- Elektrokjemisk metode: Måler strømmengden i en spesiell tillaget korrosjonsmodell. Foruten en registrering av korrosjonsforholdene vil cellen også måle våttid. Arbeidet med videreutvikling av celler og instrumentering vil bli rapportert i en egen rapport (2).
- Tråd-på-bolt: Vekttapsmetode hvor korrosjonsforholdene akselereres ved å koble to ulike metaller sammen i en galvanisert kobling. Undersøkelsene er startet, og resultatene vil foreligge i løpet av 1983.

Denne rapporten omhandler de første forsøkene med elektrometriske sondeteknikk. Metoder som måler motstandsforandringer i et korroderende metall med høy ledningsevne, krever at sonden er liten for å få tilstrekkelig målenøyaktighet for atmosfærisk korrosjon. I de senere år er det rapportert interessante resultater med sonder for ulike atmosfæriske korrosjonsforhold (3,4), både sonder med tynne tråder og ulike folieutforminger er benyttet. Utnyttelse av en slik metode vil derfor være av interesse for NILUs studier av dose/effektsammenheng mellom forurensninger og korrosjon. I første omgang har en villet prøve ut to ulike sondeformer. Den ene måler korrosjonen av tynne metallfolier, den andre av viklede metalltråder. Dessuten har en villet undersøke de måletekniske problemene forbundet med bruk av vanlig milliohm-meter som alternativ til et spesielt utformet Wheatstones bro instrument.

2 TEORI

Elektrometriske målesonder baserer seg på målinger av motstandsforandringer i en leder av et aktuelt bruksmetall. Motstandsforandringen fremkommer ved at korrosjonen reduserer metallmengden i lederen og at korrosjonsproduktene kan betraktes som en isolator. Motstanden i en leder (R) kan uttrykkes ved formelen:

$$R = \frac{\rho(T) \cdot L}{a} \quad (1)$$

$\rho(T)$ = spesifikk motstand av metallet (er temperaturavhengig)

L = lengden av lederen

a = tverrsnittarealet av lederen

Ut fra utformingen av lederen kan ulike sammenhenger mellom totalmotstanden i sonden og korrosjonen av metallet utledes. I de innledende forsøkene har vi brukt to sondetyper. Den ene som er produsert i England, er av folietype. Den andre er laget på NILU og består av en spunnet metalltråd.

Folietypen er utformet til å passe i en Wheatstone brokobling og er vist i figur 1. Cellen er derfor delt i to deler, bundet sammen i den ene enden. Den ene halvdel benyttes som referansemotstand og blir derfor fullstendig maskert. Den andre blir fritt eksponert med unntak av kantene, som blir maskert for å unngå den økte korrosjon som en har langs kanter. Ved å bruke en referansemotstand plassert ved siden av målecellen, så vil temperaturen i begge motstandene være like ved målingene, og temperatureffekten vil falle bort ved motstandsberegningen (ref. likning 3).

Motstanden R i en foliesonde kan skrives som:

$$R = \frac{\rho L}{W} \cdot \frac{1}{t} \quad (2)$$

W = bredden av cellen

t = tykkelsen av folien

Uten kantmaskering kan ligning 2 forenkles til

$$R = k / t \quad (3)$$

Med kantmaskering vil det bli to smale segmenter som ikke korroderer. Kaller vi den delen av bredden som korroderer for W_K vil den totale motstand i sonden R kunne deles i to parallelle motstander R_K og R_S . R_K er den korroderende del av motstanden og R_S den maskerte. Disse kan uttrykkes ved følgende formler:

$$R_K = \frac{\rho L}{W_K} \cdot \frac{1}{t} \quad (4)$$

$$R_S = \frac{\rho \cdot L}{W - W_K} \cdot \frac{1}{t} \quad (5)$$

Totalmotstanden i elementet blir

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_K} + \frac{1}{R_S}$$

Når $W_K \rightarrow W$ går $R_S \rightarrow \infty$ og $R_K \rightarrow R$

Ved smal kantmaskering i forhold til bredden kan en tilnærmet sette $W_K = W$ og $R = R/t$

Kaller en prøve- og referansemotstandene for henholdsvis R_t og R_R blir forholdet mellom dem:

$$\frac{R_t}{R_R} = \frac{k_t/t_t}{k_R/t_R} = \frac{k_t}{k_R} \frac{t_R}{t_t} = \frac{K}{t_t} \quad (6)$$

K er en konstant hvor en har trukket inn lengde og bredde av elementene. Den spesifikke motstanden er temperaturavhengig, men siden prøveelementet og referanseelementet er av samme materiale og motstanden alltid måles ved samme temperatur, vil den spesifikke motstand og derved temperaturleddet falle bort i ligning 6. Når motstanden i prøveelementet har økt med ΔR_t , kan den tilsvarende korrosjonsdybde Δt_t for en foliesonde bestemmes:

$$\frac{R_t + \Delta R_t}{R_R} = \frac{K}{t_t - \Delta t_t} \quad (7)$$

For den viklede metalltråden blir motstanden uttrykt ved:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{\pi \cdot r^2} \quad (8)$$

r = radius i tråden.

Under forutsetning av at temperaturen er lik ved hver måling, kan motstanden måles fra gang til gang med et milliohm-meter. Ved en tykkelsesreduksjon Δr av prøveelementet blir uttrykket:

$$\frac{R_t}{R_{t_2}} = \frac{\rho_1 \cdot L}{\pi \cdot r^2} / \frac{\rho_2 \cdot L}{\pi (r - \Delta r)^2} = \frac{\rho_1 (r - \Delta r)^2}{\rho_2 r^2} = \frac{(r - \Delta r)^2}{r^2} \frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} \quad (9)$$

Ligning 9 er temperaturavhengig da målinger av R_{t_1} og R_{t_2} utføres ved ulik tid. For å unngå temperaturavhengigheten må derfor sonden stabiliseres til samme temperatur før målingene utføres. Sonden må derfor ikke måles ute, men i et klimaregulert rom. Til kontroll av temperaturen i sonden kan en benytte en referanse-sonde som ikke korroderer, men som har samme temperaturegenskaper som prøveelementet.

I en Wheatstone brokobling vil temperaturavhengigheten forsvinne som for foliecellen og den tilsvarende formel for en tråd bli:

$$\frac{R_t}{R_R} = \frac{K}{(r_t)^2} \quad (10)$$

I en tråd vil motstandsforandringen følge kvadratet av tykkelsesreduksjonen, og tråd blir derfor en mer følsom korrosjonssonde enn en folie. Produksjonsmessige forhold kan likevel medføre at folie kan være bedre egnet enn tråd.

3 EKSPERIMENTELT

De innledende eksponeringene ble utført på taket av NILU i perioden fra 15.1. til 17.8.1982.

Foliesonden som ble benyttet, er vist i figur 1. Folien var av bløtt stål, og tykkelsen ble målt til 25 μm . Det eksponerte arealet var 33.9 cm^2 . Referanseelementet og de øvrige deler av sonden som ikke skulle eksponeres, ble maskert med en kraftig isoleringstape.

Trådcellen ble laget av 0.3 mm fjærstål med lengde 46 cm. Det ble laget to parallelle elementer, og trådene ble viklet slik at totallengden var ca 10 cm. Den ene tråden ble benyttet som referanse og korrosjonsbeskyttet med epoxymasse.

Målingene ble alle utført med et milliohm-meter i stedet for i en Wheatstone-bro. Referanseelementet ble derfor bare brukt til kontroll av koblingspunktens overgangsmotstand og temperaturstabilitet.

Før målingene ble sondene alltid tatt inn på laboratoriet for temperaturstabilisering. Sondene ble målt en gang pr måned.

4 RESULTATER

Driftserfaringene med sondene var noe forskjellige. For begge typene var det enkelte problemer med målingene på grunn av overgangsmotstand i tilkoblingspunktene. Dette kan muligens bli bedre i en fast Wheatstone-kobling, med tilkoblingene trukket inn i et oppvarmet rom.

Foliesonden hadde en tendens til å krølle seg. Heftfastheten mellom stål og lim på platen var for dårlig. Dette medførte flekkvis korrosjon på deler av folien som skulle ha vært beskyttet. Det ble ikke gjort forsøk på å bestemme størrelsen på denne korrosjonen.

Trådcellen gav en relativt jevn korrosjon og korroderte betydelig mer enn folien. Referansemotstanden ble etter hvert flekkvis angrepet på grunn av for tynt epoxybelegg. Betydningen av disse flekkene var liten sammenlignet med de usikkerheter en fikk på grunn av overgangsmotstand i kontakten. Et annet problem var at milliohm-meteret brukte så stor strømmengde ved målingene at en fikk oppvarming av tråden. I praksis måtte en måle i ca 1 minutt før en fikk stabile forhold.

Resultatene er vist i tabell 1 og plottet som funksjon av tiden i figur 2.

5 DISKUSJON

Siden de innledende forsøkene gir et spinkelt grunnlag for konklusjoner, vil vi kun peke på enkelte hovedpoenger ved forsøkene og resultatene.

Et hovedsiktepunkt var å finne en metode som gir bedre tidsoppløsning for måling av korrosjon. Trådmetoden har i dette tilfellet gitt en meget høy følsomhet. Vekttapene er imidlertid høyere enn det som er normalt for stål i området rundt NILU. Tidligere målinger med 3 måneders eksponering av prøveplater har gitt vekttap på rundt 40 g/m^2 i sommermånedene og rundt 80 g/m^2 om vinteren. Trådcellen hadde et vekttap på 218 g/m^2 de første tre månedene. Denne uvanlige korrosjonshastigheten skyldes høyst sannsynlig stålqualiteten. Fjærstål er sterkt mekanisk bearbeidet, og har som regel korrosjonsfremmende tilsatsmetaller. Det korroderer derfor meget lett. Trådlengde og tykkelse synes derimot å gi en riktig totalmotstand for en fornuftig følsomhet, selv med ulegert karbonstål.

Foliesonden gav et vekttap som var halvparten av det normale. Sondestørrelsen var imidlertid for stor, slik at følsomheten ble lav. En annen svakhet ved foliesonden er at den etter en viss tid fikk tendenser til sprekkdannelse, noe som vil forstyrre målingene. Heftfastheten mellom stål og bakplate er imidlertid et problem som sannsynligvis lett løses ved et bedre materialvalg.

I prinsippet er målinger med milliohm-meter, hvor referanseelementer ble brukt som kontroll av temperaturen, nøyaktig nok. På grunn av mulige variasjoner i overgangsmotstander i koblingspunkter som blir stående ute, vil imidlertid små temperaturvariasjoner i metallet aldri bli fastslått. Problemet med oppvarming av elementet på grunn av strøm-mengden er en annen usikkerhet. Det er imidlertid i dag mulig å skaffe måleinstrumenter med så lave strømstyrker at problemet kan unngås.

Ved å benytte en Wheatstones brokobling vil en eliminere temperaturavhengigheter ved målingene, og derved øke nøyaktigheten. Videre vil brokoblingen gjøre det lettere å trekke koblingspunktet mellom sonden og måleinstrumentet inn i hus og derved redusere muligheten for overgangsmotstand i kontaktpunktet. Et hovedproblem ved korrosjonssonder målt med en Wheatstone bro er at det for tiden ikke finnes egnede instrumenter i handelen. De undersøkelser som er rapportert er alle utført med instrumenter utviklet ved instituttene. Det er spesielt behovet for bruk av små strømstyrker sammen med en nøyaktig signalbehandling som gjør at det er nødvendig med et spesielt utviklet instrument.

6 KONKLUSJONER OG FORSLAG TIL VIDERE ARBEID

Ved riktig utforming av sondene synes elektrometriske sonder å kunne gi bedre tidsoppløsning for måling av korrosjon enn vanlige vekttapsmålinger. Stål synes å være det best egnede metall, hvis en skal bruke sonden til å måle korrosiviteter av ulike miljø. Metoden vil også være anvendelig til studier av ulike metalls korrosivitet.

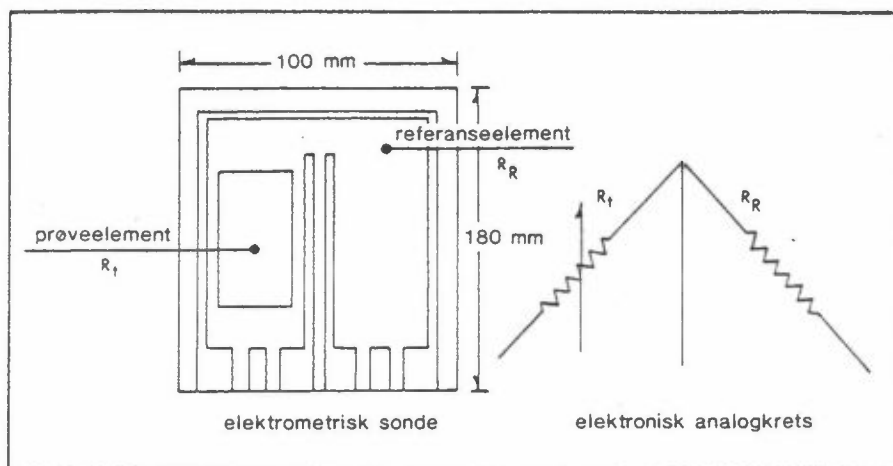
Hovedpunkter i et videre arbeid med metoden vil være:

1. Konstruksjon av en Wheatstone bro.
2. Tillaging av viklede trådceller av ulegert karbonstål, sink og aluminium.

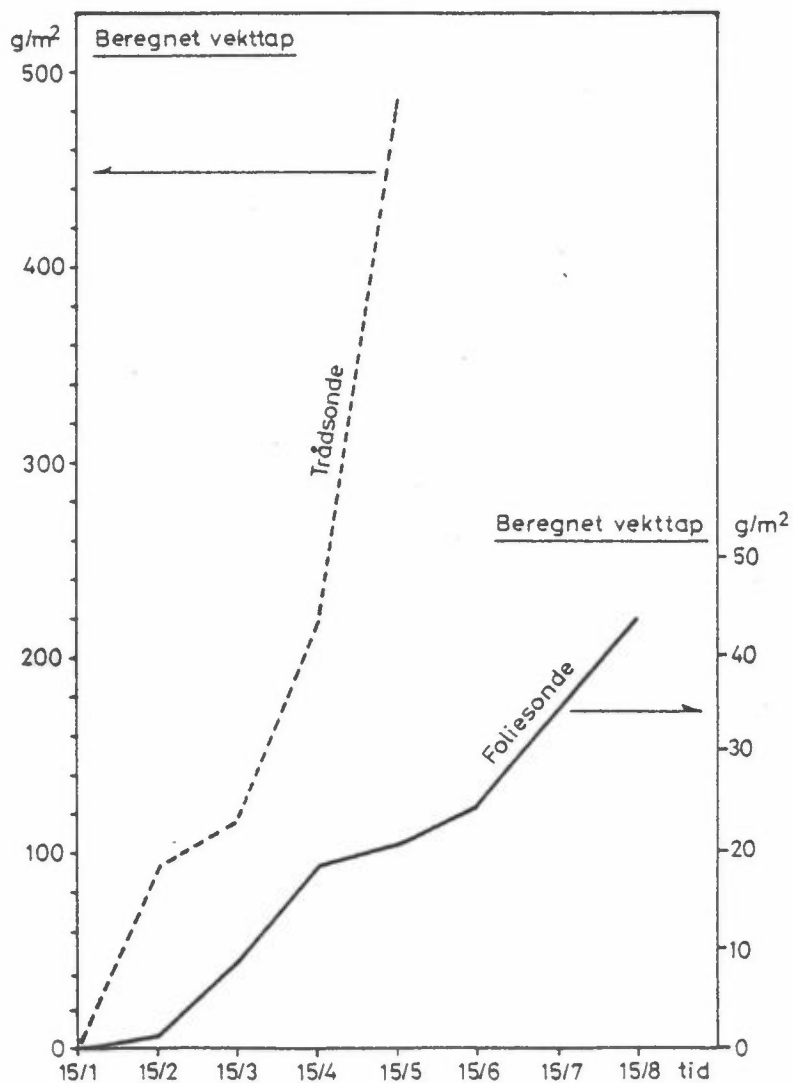
Tabell 1: Motstandsmålingene i folie- og trådsonder og beregnet korrosjon ut fra motstandsforandringene.

Dato	Foliesonde				Trådsonde		
	mΩ Ref. element	mΩ Måleelement	Beregnet korrosjon		mΩ Måleelement	Beregnet korrosjon µm	Beregnet korrosjon g/m ²
			µm	g/m ²			
15/1	125	125	0	0	1490	0	0
16/2	124	126	0.2	1.5	1550	12	94
15/3	126	131	1.2	9	1480	15	117
15/4	128	138	2.4	19	1500	28	218
14/5	128	140	2.7	21	1530 (ustabil)	62	484
15/6	129	143	3.2	25			
-	-	-	-	-			
-	-	-	-	-			
17/8	131	161	5.6	44	4600		
					avsluttet		

avsluttet, sprekk i folien



Figur 1: Tegning av foliesonden med prinsippskisse for innkobling i en Wheatstones målebro.



Figur 2: Beregnet vekttap av trådsonde og foliesonde pr tidsenhet som funksjon av eksponeringstid.

