

NILU
TEKNISK NOTAT NR 15 /77
REFERANSE: 00275
DATO: NOVEMBER 1977

NORDFORSK
ATMOSFÆRISK KORROSJON MED SPESIELL
HENSYN TIL FORHOLDENE PÅ BYGNINGER
Delprosjekt 1.1: Enfaktorforsøk på
laboratoriet.

AV
SVEIN E. HAAGENRUD

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 <u>SAMMENDRAG</u>	7
2 <u>KONKLUSJONER</u>	8
2.1 Stål	8
2.2 Sink	9
3 <u>INNLEDNING</u>	10
4 <u>FORSØKSBESKRIVELSE</u>	11
4.1 Prøvematerialer	11
4.2 Klimaskap	11
4.3 Prøveprogram klimaskap	11
Prøveprogram I	12
Prøveprogram II	13
Regnets sammensetning	13
4.4 Elektrokjemisk metode	14
4.5 Foreksponering Ryda Kungsgård	15
5 <u>ULEGERT STÅL</u>	16
5.1.1 pH-effekt	16
Vekttapsmålinger	16
Elektrokjemisk celle	16
5.1.2 Sulfateffekt	17
Vekttapsmålinger	17
Elektrokjemisk celle	17
5.1.3 Foreksponering	17
Vekttapsmålinger	17
Elektrokjemisk celle	17
5.1.4 Prøveprogram I	18
5.2 Diskusjon	18
5.2.1 pH-effekt	18
5.2.2 Sulfateffekt	18
5.2.3 Effekt av foreksponering	20
5.2.4 Elektrokjemiske celler	20
6 <u>SINK</u>	20
6.1 Resultater	20
6.1.1 pH-effekt	21

Vekttapsmålinger	21
Elektrokjemisk celle	21
6.1.2 Sulfateffekt	21
Vekttapsmålinger	21
Elektrokjemisk celle	21
6.1.3 Foreksponering	22
Vekttapsmålinger	22
Elektrokjemiske celler	22
6.1.4 Prøveprogram II	22
6.2 Diskusjon	22
6.2.1 pH-effekt	22
6.2.2 Sulfateffekt	23
6.2.3 Effekt av foreksponering	23
6.2.4 Elektrokjemiske celler	24
7 <u>FORSLAG TIL VIDERE UNDERSØKELSER</u>	24
<u>LITTERATUR</u>	27
<u>BILAG</u>	29

1 SAMMENDRAG

Det foreliggende prosjekt er en del av et samarbeidsprosjekt i regi av "NORDFORSK", "Atmosfærisk korrosjon med spesiell hensyn til forholdene på bygninger". I dette delprosjektet deltar Chalmers Tekniska Høgskole (CTH), Forsvarets Forskningsinstitutt (FFI), Korrosjonsinstituttet (KI), Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) og Statens Tekniska Forskningsentral (VTT). Målsetningen er å undersøke korrosjonseffekten av ulike klimafaktorer ved enfaktorforsøk i klima-anlegg på de ulike laboratorier.

Med bakgrunn i langtransporten av luftforurensninger har NILU i det foreliggende prosjekt foretatt undersøkelser av korrosjonseffekter på ulegert stål og sink av ulike sulfat-konsentrasjoner (1-10 mg SO₄/l) og surhetsgrader (pH 5.7 - pH 3.7) i nedbøren. Målingene som er gjort både med ferske materialprøver og med prøver forekspontert 1, 3 og 12 måneder i landatmosfære, er utført i klimaskap som fire ukers forsøk. Til bestemmelse av korrosjonshastigheten er benyttet både vekt-tapsmålinger og målinger med elektrokjemiske Fe/Fe-celler og Zn/Zn-celler.

Det er utformet forslag til kompletterende og videre undersøkelser.

2 KONKLUSJONER

2.1 Stål

- 1) Korrosjonshastigheten for fire ukers forsøk i klimaskap er tilnærmet den samme som månedskorrosjonen på Birkenes.
- 2) Ved økende surhetsgrad mellom pH 5.7 og pH 4.2 er det bare meget svak økning av stålkorrosjonen. Ved en videre økning av surhetsgraden fra pH 4.2 til pH 3.7 er det 3 - 4 gangers økning av korrosjonen.
- 3) Det er ingen effekt av økende sulfatkonsentrasjon i området 1-10 mg SO₄/l ved pH 5.7, og heller ingen effekt i området 3-10 mg SO₄/l ved pH 4.2.
- 4) Forekspnering av prøver opptil 3 måneder i landatmosfære nedsetter korrosjonshastigheten i klimaskap. Det er ingen forskjell i korrosjonshastigheten i klimaskap av prøver som er forekspnert i henholdsvis 3 og 12 måneder.
- 5) Det er kvalitativt god overenstemmelse mellom vekttapsmålingene og de elektrokjemiske cellene med hensyn til pH-effekt og forekspnering, men ikke når det gjelder sulfat-effekt. Der viser cellene økende korrosjon med økende sulfatkonsentrasjon både ved pH 4.2 og ved pH 5.7. Cellefaktorene ligger mellom 0.01 og 0.04 (1 og 4%).

2.2 Sink

- 1) Korrosjonshastigheten for 4 ukers forsøk i klimaskap er tilnærmet den samme som månedskorrosjonen på Birkenes.
- 2) Ved økende surhetsgrad i området pH 5.7 til pH 3.7 er det ingen økning av korrosjonen av sink målt på ferske, slipte prøver.
- 3) Det er ingen effekt av økende sulfatkonsentrasjon i området 1-10 mg/l ved pH 5.7 og sannsynligvis heller ikke i området 3-10 mg/l ved pH 4.2 (stor variasjon og få data).
- 4) Foreksponering av prøver i landatmosfære på Ryda gir noe forskjellig resultater for vekttapsmålinger og for elektrokjemiske celler. For vekttapsmålinger har foreksponering inntil 3 måneder ingen retarderende effekt på korrosjonen under forsøk i klimaskaap, mens 12 måneders foreksponering gir ca. 30% reduksjon av korrosjonen. For cellene er det en klar effekt av foreksponering, og for 12 måneders foreksponering er korrosjonshastigheten redusert til 10% av korrosjonen for celler foreksponert 1 måned.
- 5) Mange av de ferske Zn/Zn-cellerne med mellomlegg 100 μm "kortsletter". Der hvor data foreligger er resultatene i god overenstemmelse med vekttapsmålingene med en kvantitativ cellefaktor i området 0.12 - 0.25. For foreksponerte celler med 200 μm mellomlegg er cellefaktoren i området 0.01-0.07.

3 INNLEDNING

Den atmosfæriske korrosjonen er en diskontinuerlig prosess som består av tørrperioder hvor korrosjonen er ubetydelig, og våtperioder hvor korrosjonshastigheten er høy. Den vesentlige del av korrosjonen skjer når metalloverflaten er fuktig f.eks. på grunn av regn, tåke, yr, smelting av rim og snø, dugg eller ved høy relativ fuktighet. En kan således skille mellom følgende forhold:

- Korrosjon uten påtakelig fuktighet
- Korrosjon under kondensfilm
- Korrosjon ved regn

Under alle disse forhold er sammensetningen av fuktfilmen på metalloverflaten av stor betydning for korrosjonshastigheten. Sammensetningen av fuktfilmen bestemmes bl.a. av luftens innhold av forurensninger.

Norge er sterkt utsatt for langtransport av luftforurensninger i Europa (1). På denne bakgrunn har derfor NILU i det foreliggende delprosjekt undersøkt korrosjonseffekten på ulegert stål og sink av ulike sulfatkonsentrasjoner og surhetsgrader i nedbøren. Målingene er utført i klimaskap som 4 ukers forsøk. Korrosjonshastigheten er bestemt både som vekttap av prøveplater og ved kontinuerlig registrering og integrering av korrosjonstrømmen i elektrokjemiske celler. Hovedvekten er lagt på vekttapmålingene. Målingene er gjort både med ferske prøver og med prøver forekspontert i 1, 3 og 12 måneder i landatmosfære på Ryda Kungsgård.

4 FORSØKSBEKRIVELSE

4.1 Prøvematerialer

Ved alle undersøkelsene innenfor dette delprosjektet er det benyttet prøver av henholdsvis ulegert stål og ren sink uttatt fra samme charge. Analysene og standardprosedyrer for fjerning av korrosjonsprodukter er vist i tabell 1.

Både plater og celler er slipt med papir 320 mesh, skyllet i sprit og lufttørret. I hvert forsøk er det kjørt med 2 paralleller og middelveidien er benyttet.

4.2 Klimaskap

Forsøkene er utført i et klimaskap av øst-tysk fabrikat, type Feutron 3001 (figur 1). Skapet har indirekte varmeregulering, og temperatur og relativ fuktighet kan reguleres automatisk etter ønsket program mellom -25 og + 90°C og mellom 10 og 100% relativ fuktighet.

Skapet er modifisert slik at SO₂ kan doseres i realistiske konsentrasjoner. Konsentrasjonen i skapet bestemmes med Pico-flux type Hartman/Braun og reguleres automatisk (figur 2).

Det er utviklet en regnanordning som tillater automatisk dosering av regnvær med ønsket intensitet og varighet. I de foreliggende forsøk er det benyttet to prøveprogram. I prøveprogram I skjedde doseringen fra et kar med en tøyduk over en perforert bunn av rustfritt stål. Dette gav en urealistisk høy regnintensitet (2000-4500 mm/t) som dessuten var dårlig reproducerbar. Ved den endelige regnanordningen i prøveprogram II skjedde doseringen fra et perforert rør som tillot kontrollerbare intensiteter i området 0.5 - 10 mm/t (figur 2).

4.3 Prøveprogram klimaskap

Det er benyttet to forskjellige prøveprogram som begge har

gått over 28 døgn. Resultatene fra det første programmet må av ulike årsaker ansees som delvis mislykkede. De ga imidlertid en del nyttige erfaringer som en finner det riktig å beskrive kort.

Prøveprogram I

Programmet bestod av 8 sykluser av $3\frac{1}{2}$ døgn (figur 3). Hver syklus bestod av 4 perioder, nemlig 2 regnperioder á $2\frac{1}{2}$ time og 2 tørrperioder av henholdsvis $21\frac{1}{2}$ og $27\frac{1}{2}$ times varighet, og med temperatur 10°C og relativ fuktighet 92%. SO_2 ble ikke dosert og tilsvarte derfor konsentrasjonen i rommet. Denne er i området $1-5 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$.

Temperatur og fuktighetsbetingelsene samt SO_2 -nivået ble valgt slik at det skulle kunne være representativt for prøvestasjonen Birkenes (2). En middelfuktighet på 92% kan opptre i 4. kvartal mens middeltemperatur 10°C er representativ for 2. kvartal. SO_2 nivået er representativt som årsmiddel (2).

De utførte forsøk med prøveprogram I må ansees som delvis mislykkede. Dette skyldes dels reguleringstekniske uhell med kompressor og med pumpen til regndoseringsanlegget, og dels sviktende kontroll med forsøksvariable som regnets pH og regnintensiteten (3). En vil derfor ikke tillegge disse forsøkene noe annet enn informativ verdi.

Prøveprogram I ga urealistisk høy sinkkorrosjon sammenlignet med felteksponering. For 25 månedseksponeringer på Birkenes i perioden oktober -74 til og med oktober -76 var midlere månedskorrosjon 5.1 g/m^2 med en maksimumsverdi på 12.3 og en minimumsverdi på 1.6 g/m^2 . I de refererte forsøk med prøveprogram I var sinkkorrosjonen mellom 21.6 og 34.4 g/m^2 . Stålkorrosjonen i de to forsøkene var henholdsvis 4.8 og 61 g/m^2 og dette er mer i overenstemmelse med målingene fra Birkenes (tabell 2).

Variasjonen i månedskorrosjonen av sink på Birkenes var meget

stor, og viste liten sammenheng med miljøparametrene (2). Våt-tiden som er godt korrelert med tiden over 85-90% relativ fuktighet, spiller imidlertid stor rolle (4,5).

En antok derfor at den urealistisk høye sinkkorrosjonen skyldtes at fuktigheten hele tiden er større eller lik 92%, slik at mer beskyttende oksydfilm ikke blir dannet.

På basis av de reguleringstekniske problemer og den urealistisk høye sinkkorrosjonen ble derfor regndoseringsutstyret ombygget og prøveprogrammet revidert.

Prøveprogram II

I prøveprogram II (figur 4) er det kjørt med én times regnperiode med regnintensitet 1 mm/t, og tørrperioder med temperatur 10°C, og 50% relativ fuktighet. Programmet har 4 sykluser á 1 uke og totalt 20 regnperioder med tilsammen 20 timer regn. Prøveprogram I hadde 16 regnperioder med tilsammen 40 timer regn.

Regnets sammensetning

I praksis er surhetsgraden og sulfatkonsentrasjonen i nedbøren nesten alltid godt interkorrelert ved at surheten øker ved dannelse av svovelsyre (1). Effekten av hver av disse parametrene er derfor vanskelig å undersøke i felt (2).

I de foreliggende forsøk har en laget regnvær med ulik pH ved tilsats av ulike mengder svovelsyre, mens sulfatkonsentrasjonen er regulert ved tilsats av sulfat i form av ammoniumsulfat. Høyeste surhetsgrad har vært pH 3.7 som tilsvarer en sulfatkonsentrasjon på 10 mg/l i form av tilsatt svovelsyre. Sulfat-effekten er undersøkt ved å variere sulfatkonsentrasjonen med tilsats av svovelsyre og ammoniumsulfat ved konstant pH. Elektrolyttene er laget av destillert vann og sammensetningen i de ulike forsøk er vist i Bilag, tabell 3.

På grunn av den lange varigheten av hvert forsøk er det kun kjørt ett forsøk av hver sammensetning av surhetsgrad og sulfatkonsentrasjon.

4.4 Elektrokjemisk metode

Metoden bygger på måling av strømmen i elektrokjemiske celler som kan sies å være modeller av de korrosjonsceller som opptrer på metalloverflaten ved atmosfærisk korrosjon.

Måleutstyret for den elektrokjemiske metodikken er vist i figur 5. Utstyret består av en elektrokjemisk målecelle og en strømintegrator.

Cellen består av parallelle plater av samme metall. Platenes dimensjoner er som oftest 1 x 32 x 15 mm, og de er isolert fra hverandre med en 0.1 mm tykk plastfolie. Arealet er 6.4 cm². Annenhver plate i cellen er parallellkoblet til hverandre. Det ene settet av 10 plater fungerer som anode og det andre settet som katode. Hele cellekonstruksjonen er innstøpt i Spesifix epoxy plast. Cellen er slipt på en side, slik at platenes tverrsnitt utgjør eksponeringsflaten. Elektrolytten utgjøres av den fuktfilm som oppstår på overflaten under eksponeringen.

En ytre elektromotorisk kraft påtrykkes anoden og katoden, og strømmen gjennom cellen registreres enten kontinuerlig med et nullmotstandsamperemeter, eller akkumuleres ved hjelp av en spesielt utviklet strømintegrator. Spenningskilden, amperemeteret og strømintegratoren er innebygget i ett instrument.

Strømintegratoren integrerer strømmen i to separate integrasjonsområder, et "vått" og et "tørt" område. Integratoren har automatisk omskiftning mellom disse to områdene. I de foreliggende forsøk har 1 μ A vært benyttet som grense mellom "tørt" og "vått" område. Integratoren har også et telleverk som registrerer den tiden strømmen har oversteget denne grenseverdien. Denne tiden kalles ofte "våttiden", og er en viktig korrosjonsparameter.

Cellestrømmen uttrykker forskjellen i korrosjon på anoden og katoden, og utgjør derfor kun en del av den totale korrosjonen. Den reelle korrosjonen måles som vekttapet av samtidig eksponerte plater. Cellestrømmengden kan omregnes til vekttap ved hjelp av Faradays lover, og forholdet mellom beregnet og reelt vekttap uttrykkes derfor ved en såkalt kvantitativ cellefaktor:

$$\text{kvantitativ cellefaktor} = \frac{\text{beregnet vekttap (celle)}}{\text{reelt vekttap (plater)}}$$

For sink har det vist seg at den kvantitative cellefaktoren vanligvis ligger mellom 0.1 - 0.7 (10-70%), og for stål mellom 0.02 - 0.10 (2-10%). Variasjonene er blant annet betinget av cellekonstruksjonen (6,7).

4.5 Foreksponering Ryda Kungsgård

For å undersøke korrosjonsproduktene innvirkning på korrosjonshastigheten ved forsøk i klimaskap, har både plater og celler av stål og sink vært foreksponert i landatmosfære på Ryda Kungsgård. Dette er en av KI's feltstasjoner. Stasjonen har en årlig middelværdi for SO₂ i luft på 6.5 µg/m³, for sulfat i nedbør ca. 4 mg/l og for pH i nedbør 4.3 (8).

NILU's foreksponeringsprogram på Ryda er vist i figur 6. Sinkcellene har et mellomlegg på 200 µm og stålcellene et mellomlegg på 400 µm slik at resultatene for de elektrokjemiske cellenes vedkommende ikke vil være sammenlignbare med resultatene fra ferske celler, som alle har et mellomlegg på 100 µm. Prøvene som er tatt inn etter 1 og 3 måneders eksponering ble lagret ved KI under tørre forhold ved romtemperatur, og sendt NILU sammen med prøvene som er tatt inn etter 12 måneders eksponering.

Ved NILU er én av de to platene fra hvert innhentingstidspunkt

renset for korrosjonsprodukter og vekttapet bestemt. Dette uttrykker da korrosjonen under eksponeringsperioden på Ryda. Vekttapet er angitt på figur 6. Den andre av de to platene ved hvert innhentningstidspunkt ble så kjørt i forsøk i klimaskap med nedbør med surhetsgrad pH 4.2 og sulfatkonsentrasjon 10 mg/l. Platene ble så rensset for korrosjonsprodukter, og vekttapet bestemt. Dette vekttapet er da summen av korrosjonen under eksponeringen på Ryda og forsøket i klimaskap, og korrosjonshastigheten i klimaskap er da differansen av de to vekttapene.

5 ULEGERT STÅL

5.1 Resultater

Resultatene er vist i tabell 4 og figurene 7 og 8. Korrosjonshastigheten i forsøkene har vært av samme størrelsesorden som månedskorrosjonen på Birkenes, tabell 2.

5.1.1 pH-effekt

pH-effekten er undersøkt ved sulfatkonsentrasjon 10 mg/l.

Vekttapsmålinger

Det er en klar økning av korrosjonen med økende surhetsgrad. Økningen er ikke lineær. Fra pH 5.7 til pH 4.2 øker korrosjonen med ca. 20%, mens det fra pH 4.2 til pH 3.7 øker med en faktor 3.

Elektrokjemisk celle

Økningen i korrosjon vises ikke så tydelig ved denne målemetodikken. Fra pH 5.7 til pH 4.2 er det ingen økning, mens det er ca. 25% økning fra pH 5.7/4.2 til pH 3.7.

5.1.2 Sulfateffekt

Sulfateffekten er undersøkt ved pH 5.7 og ved pH 4.2.

Vekttapsmålinger

Ved pH 5.7 er det ingen forskjell i korrosjonshastigheten ved sulfatkonsentrasjonen 1 og 10 mg/l.

Ved pH 4.2 kan det være en svakt økende korrosjon ved økende konsentrasjon fra 3 til 10 mg/l. Økningen er imidlertid meget usikker. Den er kun 25% ut fra middelveidene, og dessuten er 3 av de 4 måleverdiene tilnærmet like (tabell 4).

Elektrokjemisk celle

Ved pH 5.7 øker korrosjonen med en faktor 10 når sulfatkonsentrasjonen øker fra 1 til 10 mg/l.

Ved pH 4.2 øker korrosjonen med en faktor 2.4 ved økning av sulfatkonsentrasjonen fra 3 til 10 mg/l.

5.1.3 Foreksponering

Vekttapsmålinger

Det er en klart avtagende korrosjon med økende foreksponering opptil 3 måneder. Prøver foreksponert 1 måned har ca. 75% av korrosjonen av ferske prøver, mens prøver foreksponert i 3 måneder viser ca. 30% av korrosjonen av ferske, og ca. 40% av korrosjonen av 1 måneds foreksponerte prøver. For 12 måneders foreksponering er det tilnærmet samme korrosjon som for 3 måneders foreksponering.

Elektrokjemisk celle.

Forholdet er tilnærmet det samme som for vekttapsmålingene, bortsett fra at korrosjonshastigheten synes å avta ved økende foreksponering helt opp til 12 mnd. Her har man ingen sammenligning med ferske celler fordi disse har 100 μm mellomlegg. For 3 måneders foreksponering er korrosjonen redusert til ca. 75% av korrosjonen for 1 måneds foreksponering.

For 12 måneders foreksponeering skjer en ytterligere reduksjon til ca. 50% av korrosjonen for 1 måneds foreksponte celler.

5.1.4 Prøveprogram I

Tilsvarende som for prøvprogram II viser både vekttapsmålingene og cellene flere gangers økning av korrosjonen ved økende surhetsgrad fra pH 5.7 til 3.7 ved 10 mg SO₄/l.

5.2 Diskusjon

Vekttapsmålingene ansees for å være sikrest, og hovedvekten legges på disse.

5.2.1 pH- effekt

Den kraftige økningen av korrosjonen ved økende surhetsgrad under pH 4.2 er i godt samsvar med målingene på Birkenes (2), og målinger av korrosjonen av stål i neddykket tilstand (9).

På Birkenes var månedskorrosjonen av stål relativt uavhengig av økende surhetsgrad ned mot pH 4, men økte sterkt med mengden nedbør surere enn pH 4.05.

Whitman's undersøkelser (9) av korrosjon av stål neddykket i vann som funksjon av vannets surhetsgrad viste at korrosjonen var uavhengig av pH ned til ca. pH 4 - 4.5, men at den økte sterkt ved lavere pH.

5.2.2 Sulfateffekt

Mekanismen ved innvirkning av svovelforurensninger på ståls atmosfæriske korrosjonshastighet er omdiskutert (10, 11, 12). En oppfatning går ut på at den korrosjonsstimulerende komponenten i forurenset atmosfære egentlig er sulfat og ikke svoveldioksyd. Sulfationenes stimulerende virkning er klart påvist

i 25 døgns forsøk med sulfatmengder på ståloverflaten i området 0.019 - 0.759 mg/cm² (12). Disse konsentrasjonsnivåene er valgt på basis av analyser av sulfatkonsentrasjonene i rustskiktet. Ved den laveste konsentrasjonen 0.019 mg/cm² er korrosjonshastigheten så lav som 12 g/m² for 25 døgn.

Disse angivelser er i tilsynelatende motstrid med resultatene i de foreliggende forsøk som ikke viser noen effekt av økende sulfatkonsentrasjon. Dette kan imidlertid forklares ved å sammenligne forsøksbetingelsene. Konsentrasjonen 10 mg SO₄/l i nedbøren tilsvarer uten akkumulering en sulfatmengde på ståloverflaten på 0.001 mg/cm² eller 19 ganger mindre enn den laveste sulfatmengden i forsøkene omtalt ovenfor. Dessuten har man i største delen av de foreliggende forsøk så lav relativ fuktighet (50%) at overflaten er tørr og ingen korrosjon pågår. I de refererte forsøk var den relative fuktigheten hele tiden 96%. På basis av dette er resultatene her rimelige.

Månedskorrosjonen på Birkenes var signifikant korrelert (95% nivå) med tilført sulfatmengde med nedbøren med en korrelasjonskoeffisient på 0.42 (2). Sulfatmengden er imidlertid sterkt korrelert med nedbørmengden (R = 0.96) (2), og en kan derfor ikke skille effekten av sulfatkonsentrasjon fra effekten av nedbørmengde. Hovedeffekten ligger trolig på nedbørmengden som sådan.

Sulfatbelastninger i området 0.019 til 0.0759 mg/cm² er urealistisk høye for nedbøren. Sulfat som tilføres i nedbøren vil imidlertid etterhvert akkumuleres i rustproduktene og konsentrasjonene stiger til verdier som angitt ovenfor. Korrosjonsstimulerende effekt opptrer da. Etterhvert vil imidlertid også denne effekten avta ved at det voksende rustsiktet blir inaktivt (10).

5.2.3 Effekt av foreksponering

Med tiden bygges det opp et tykkere og mer tettsittende skikt av rustprodukter på overflaten. På grunn av disse produktene motstand mot den nødvendige ione- og fuktighetstransporten vil korrosjonshastigheten etterhvert avta henimot en stasjonær verdi (12). Av figur 9 ser det ut som om hastigheten på Ryda har blitt relativt konstant allerede etter 3 måneder. På denne basis er det rimelig at korrosjonshastigheten for 3 og 12 måneders foreksponerte prøver er tilnærmet den samme for forsøkene i klimaskap, og vesentlig mindre enn for forsøkene med 0 og 1 måneders foreksponerte prøver.

5.2.4 Elektrokjemiske celler

Kvalitativt er det relativt bra overenstemmelse mellom vekttapsmålingene og målingene med elektrokjemiske celler. Kvantitativt er det dårligere overenstemmelse.

pH-effekten fremkommer også ved cellen på tilsvarende måte, men i vesentlig mindre grad. Effekten av foreksponeringen er også tilnærmet lik, mens forholdene med hensyn til sulfat-effekt er forskjellig. For vekttapsmålinger er det ingen effekt, men cellene viser en klar økende effekt både ved pH 5.7 og pH 4.2. Ved pH 5.7 er store deler av overflaten passiv, og den "katodiske beskyttelsen" på katodedelen av cellen, kan føre til at vesentlig større deler av cellen er passiv enn de tilsvarende vektplatene.

6 SINK

6.1 Resultater

Resultatene er vist i tabell 5, figur 10 og 11.

Korrosjonshastigheten i forsøkene med prøveprogram II er av tilnærmet samme størrelse som månedskorrosjonen på Birkenes, tabell 2.

6.1.1 pH-effekt

Vekttapsmålinger

Det er ingen økning av korrosjonen av sink med økende surhetsgrad i området pH 5.7 til pH 3.7, ved sulfatkonsentrasjonen 10 mg/l.

Elektrokjemisk_celle

Forsøkene ved pH 4.2 er ødelagt ved at cellen er "kortsluttet", men som for vekttapsmålingene er det ingen forskjell i korrosjonen ved pH 5.7 og pH 3.7.

6.1.2 Sulfateffekt

Vekttapsmålinger

Ved pH 5.7 er det ingen forskjell i korrosjonshastigheten for sulfatkonsentrasjonen 10 og 1 mg/l.

Ved pH 4.2 er det ca. dobbelt så stor korrosjon ved 3 mg/l som ved 10 mg/l når man går ut fra middelveiden av de to platene. Dette virker usannsynlig og skyldes trolig den dårlige reproducerbarheten for forsøkene ved 3 mg/l. Høyeste og laveste verdi ved de to konsentrasjonsnivåene er praktisk talt like, henholdsvis 9.7 og 10.7 g/m² (tabell 5).

Elektrokjemisk_celle

Begge forsøkene er ødelagt ved at cellene er "kortsluttet".

6.1.3 Foreksponering

Vekttapsmålinger

Det er ingen forskjell i korrosjonen i klimaskap for ferske og inntil 3 måneders foreksponerte prøver. For 12 måneders foreksponerte prøver er korrosjonen i klimaskap redusert med ca. 30%, figur 12.

Elektrokjemiske celler

Disse viser en klar effekt av foreksponeringen. Den ferske cellen med 100 μm mellomlegg er "kortslettet", men ved økende foreksponering fra 1 til 12 måneder reduseres korrosjonen i de elektrokjemiske cellene med en faktor 10.

6.1.4 Prøveprogram II

Det kan se ut som det er høyere korrosjon ved pH 5.7 enn ved pH 3.7, men som allerede anført under punkt 5.1.4 har usikkerhetene ved disse forsøkene vært så store at en ikke kan trekke kvantitative konklusjoner. Heller ikke disse forsøkene indikerer imidlertid noen økende korrosjon med økende surhetsgrad.

6.2 Diskusjon

6.2.1 pH-effekt

Det at forsøkene ikke viser noen pH- effekt er i bra overenstemmelse med resultatene fra Birkenes (2). Heller ikke der fant man noen korrelasjon mellom månedskorrosjon av sink og økende surhetsgrad i nedbøren.

For stål var det samsvar mellom pH-effekten for atmosfærisk korrosjon og pH-effekten i neddykket tilstand. For sink er det ikke noe slikt samsvar. I neddykket tilstand ville en økning av surhetsgraden fra pH 5.7 til pH 3.7 bety ca. 3-dobling av korrosjonen (13). I neddykket tilstand løses det delvis beskyttende overflatebelegget av sinkoksyd/karbonat opp, mens det ved atmosfærisk eksponering stadig er tørrperioder hvor overflatebelegget gjendannes.

En vil her understreke at de foreliggende forsøk er gjort på ferske slipte plater. Forholdene kan bli anderledes for prøver som er eksponert over så lang tid (>6 mnd) at overflatefilmen er blitt mer stabil.

6.2.2 Sulfateffekt

Mekanismen for sulfatpåvirkning på ikke-jernmetaller som sink, er annerledes enn på jern (12). På disse metaller dannes det selv i forurenset atmosfære vesentlig metalloksyder/hydroksyder med visse beskyttende egenskaper. På fasegrensen korrosjonsprodukt/ atmosfære omdannes disse til vannløslige sulfater som lett vaskes vekk. På det blottlagte metall dannes nytt oksyd/hydroksyd, og deretter sulfat etc. Sulfat kan på den måten ha en indirekte korrosjonsstimulerende virkning på korrosjonen av sink, men ingen katalysatoreffekt tilsvarende som på stål. Disse angivelser gjelder en svovelforurenset atmosfære, og det er meget usikkert hvor vidt sulfatkonsentrasjonen i nedbøren som sådan vil ha noen tilsvarende betydning. Resultatene her tyder ikke på det.

6.2.3 Effekt av foreksponering

Initialkorrosjonen av sink er ofte meget høy, og varierer sterkt, avhengig av våttiden (2, 14, 15). Tykkelsen av opprinnelig film kan variere svært. Som vist i figur 12, har man etter 3 måneders eksponering tilsynelatende en "positiv" vektøkning. Dette skyldes trolig veieusikkerhet og den normale spredningen i korrosjonen

av ulike sinkprøver som angitt ovenfor. I følge forsøkene i klimaskap har det imidlertid ikke skjedd noen vesentlig forbedring av overflatefilmens beskyttende egenskaper etter 3 måneders eksponering. Filmens beskyttende egenskaper blir etterhvert bedre, og dette fremkommer da tydelig etter 12 måneders eksponering.

På cellene ser en tydeligere effekten av foreksponeringen. Den mer beskyttende overflatefilmen som dannes virker allerede fra starten av retarderende på cellestrømmen.

6.2.4 Elektrokjemiske celler.

En rekke av cellene med 100 μm mellomlegg har "kortslettet", slik at resultatene blir misvisende. Der celledata foreligger er imidlertid resultatene i kvalitativ overenstemmelse med vekttapsmålingene, både for prøveprogram I og II. Som anført er det en forskjell hva gjelder foreksponeringen.

Ved en rekke forsøk har Zn/Zn-cellen med 100 μm mellomlegg vist seg uegnet (2,16). Det har imidlertid etterhvert vist seg at ved å benytte celler med 300 μm mellomlegg øker funksjonsdyktigheten betraktelig.

7 FORSLAG TIL VIDERE UNDERSØKELSER

Etter at prøveprogram I med 2½ times regnperiode ga urealistisk høy sinkkorrosjon i forhold til uteeksponeringsforsøk i praksis (punkt 4.3) ble det utført endel kortvarige forsøk for å se på effekten av regnets intensitet og varighet for korrosjonshastigheten av stål og sink. Korrosjonshastigheten ble bestemt kun ved registrering av strømmen i elektrokjemiske celler uten samtidig vekttapsmålinger.

Forsøkene indikerte at regnets intensitet hadde relativt liten betydning, og mindre betydning for sink enn for stål. Regnets varighet hadde derimot stor betydning. Korrosjonen

av sink økte med tiden, og ble større enn for stål etter 20-40 minutter. Disse resultatene ble også understøttet av et uteksponeringsforsøk med stål- og sink-celler over 28 døgn. Forsøkene både i klimaskap og ute bør gjentas og kompletteres.

Det er også kjørt endel 30 minutters forsøk i klimaskap for å studere effekten av svovelforurensninger under ulike fuktighetsforhold. Også disse forsøkene bør gjentas, og kjøres over noe lengre tid.

På basis av dette vil en foreslå følgende undersøkelser:

1. Undersøke effekten av regnets intensitet, varighet og hyppighet på korrosjonen av stål og sink i klimaskap og ute, både ved vekttapsmålinger og målinger med elektrokjemisk metodikk. Forsøks tid maksimalt 1 uke.
2. Uteksponeringsforsøk med vekttapsmålinger og celler for å undersøke effekten av de enkelte regnværs varighet og kjemiske sammensetning (pH/sulfat).
3. Undersøke effekten av svovelforurensninger i realistiske konsentrasjoner under ulike fuktighetsforhold i klimaskap, både med vekttapsmålinger og målinger med elektrokjemiske celler.

- 26 -

to Lank

LITTERATUR

- (1) Organisation for economic co-operation and development. The OECD-Programme on Long Range Transport of Air Pollutants. -Measurements and Findings Paris, OECD, 1977.
- (2) Haagenrud, S. Bestemmelse av korrosjonen under korte forurensningsperioder uten dørs. NORDFORSK-prosjekt: Atmosfærisk korrosjon. Delprosjekt 1.3. Lillestrøm 1977. (NILU TN14/77).
- (3) Haagenrud, S. Nordisk samarbeidsprosjekt NORDFORSK - Atmosfærisk korrosjon NILUs årsrapport 1975. Kjeller 1976. (NILU TN 2/76).
- (4) Guttman, H. Areda, P. Measurements of atmospheric factors affecting the corrosion of metals. I: *Metal Corrosion in the Atmosphere*. Philadelphia, Pa, American Society for Testing and Materials, 1968. (ASTM STP 435), s. 326-359.
- (5) Guttman, H. Effects of atmospheric factors on the corrosion of rolled zinc. I: *Metal Corrosion in the Atmosphere*. Philadelphia, Pa, American Society for Testing and Materials, 1968, (ASTM STP 435), s.223-239.
- (6) Haagenrud, S. Videreutvikling av den elektrokjemiske teknikken for atmosfæriske korrosjonsundersøkelser, samt utforming av program for prøvning i klimaskap. NORDFORSK-prosjekt: Atmosfærisk korrosjon, Delprosjekt 3.1. Rapport under utarbeidelse.
- (7) Kucera, V., Collin, M. Atmospheric corrosion with special regard to short-term variations - An investigation using electrochemical and weight-loss methods. Proceedings 6th european corrosion. London 1977.

- (8) Collin, M.
Kucera, V.
Lindberg, I.
Mattson, E. The Swedish Corrosion Institute.
Test sites for atmospheric
corrosion. STU-project - 550 20
Stockholm 1976.
- (9) Whitman, G.W.
Russel, R.P.
Altieri, V.J. Effects of hydrogen-ion concen-
tration on the submerged corrosion
of steel.
Ind. Eng. Chem., 16, 665-670 (1924).
- (10) Hulthén, M Atmosfärisk korrosion. Meteoro-
logiska och atmosfäriska aspekter.
(Korrosion och metallskydd. 21),
s. 347-349. Stockholm 1974.
- (11) Sydberger, T. Influence of sulphur pollution on
the atmospheric corrosion of steel.
Department of Inorganic Chemistry,
University of Göteborg.
- (12) Barton, K. Schutz gegen Atmosphärische Kor-
rosion, Weinheim, Verlag Chemie,
1973, s. 46.
- (13) Thomas, R. Varmförzinkning som korrosions-
skydd.
Stockholm, Nordisk Förzinknings-
förening 1969.
- (14) Schikorr, G. Atmospheric corrosion resistance
of zinc. New York, American Zinc
Institute, 1965.
- (15) Ellis, O.B. Effect of weather on the initial
corrosion rate of sheet zinc.
I: *American Society for Testing and
Materials Proceedings*, 47, s. 152-
170, 1947.

BILAG

Tabell 1: Sammensetning av stål- og sinkprøver (%) benyttet i de ulike eksponeringsprogrammer innen delprosjekt 1.3.

		<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>Si</u>	<u>Ni</u>	<u>Cr</u>	<u>Cu</u>	<u>P</u>	<u>S</u>
Ulegert C-stål, utettet (NORDFORSK)		.14	.42	.10	.01	.06	.00	.017	.015
		<u>Fe</u>	<u>Cd</u>	<u>Ti</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>	<u>Al</u>	
Ren sink (NORDFORSK)		,008	<.0001	<.001	<.0005	.0007	.002	<.0005	

Også de elektrokjemiske cellene er tillaget av de samme materialene.

PROSEDYRE FOR FJERNING AV KORROSJONSPRODUKTER:

	<u>Løsning</u>	<u>Betingelser</u>
Stål:	HCl, d.1.16 Sb ₂ O ₃ , 20 g/l SnCl ₂ 20 g/l	Rom temp. 15-20 min.
Zn:	CrO ₃ , 200 g/l BaCrO ₄ , 1 g/l	80°C 1 min.

Tabell 2: Forholdet mellom månedlig korrosjonshastighet av ulegert stål og ren sink ved feltforsøk på Birkenes (2).

År og mnd	Zn g/m ²	C-Stål g/m ²	Forhold C-stål/Zn
74 Okt	4.68	18.0	3.80
74 Nov	6.00	102.0	17
74 Des	4.50	17.0	3.8
3 mnd	6.70	51.0	7.6
75 Jan	3.00	29.0	9.7
75 Feb	5.60	21.0	3.8
75 Mar	3.30	11.0	3.3
6 mnd	6.50	90.0	13.8
75 Apr	1.60	16.0	10.0
75 Mai	5.60	20.0	3.6
75 Jun	5.30	23.0	4.3
75 Jul	5.50	22.0	4.0
75 Aug	5.70	19.0	3.3
75 Sep	5.20	37.0	7.1
12 mnd	10.30	167.0	16.2
75 Okt	12.30	27.9	2.2
75 Nov	7.20	26.0	3.6
75 Des	5.80	14.0	2.4
76 Jan	3.0	23.0	7.7
76 Feb	4.3	41.0	9.5
76 Mar	2.2	27.0	12.3
76 Apr	3.7	24.0	6.5
76 Mai	9.0	34.0	3.8
76 Jun	6.7	23.0	3.4
76 Jul	2.0	20.0	10.0
76 Aug	2.7	27.0	10.0
76 Sep	5.0	20.0	4.0
76 Okt	7.8	34.0	4.8
24 mnd	15.2	239.0	15.7

Tabell 3: pH og sulfatkonsentrasjon i nedbøren i de ulike forsøk i klimaskap

FORSØKS Variabel	pH	SULFATKONS. (mg/l)	MENGDEFORHOLD $\frac{H_2SO_4 (mg/l)}{NH_4SO_4 (mg/l)}$
pH-effekt	5.7		0/10
	4.2	10	3/7
	3.7		10/0
Sulfateffekt	5.7	10	0/10
		1	0/1
	4.2	10	3/7
		3	3/0
1,3,12 mnd for-eksponering, Ryda	4.2	10	3/7

Tabell 4: Ulegert stål - resultater fra vekttafmålinger og målinger med elektrokjemiske celler ved enfaktorforsøk i klimaskap.

PRØVE PROGRAM	NEDBØR		PLATER		VÅTTID (t)	CELLER		CELLEFAKTOR II/I
	EFFEKT	pH	SO ₄ mg/l	VEKTAP I (g/m ²)		VEKTAP II (g/m ²)	VEKTAP I (g/m ²)	
I Regntid 16x2½ = 40t	pH-effekt	5.7	10	4.8 (6.3) (3.5)	26.5 (28.7) (24.4)	0.7 (0.9) (0.5)	0.14	
		3.7		61.0 (61.4) (60.7)	67.0 (66.9) (67.0)	2.1 (2.2) (2.0)	0.04	
II Regntid 20x1t = 20t		5.7		21.1 (23.4) (18.7)	88.1 (85.8) (90.5)	0.8 (0.8) (0.7)	0.04	
	pH-effekt	4.2	10	25.4 (24.5) (26.2)	41.8	0.7	0.03	
		3.7		78.1 (79.4) (76.9)	70.4 (94.1) (46.8)	1.0 (1.2) (0.8)	0.01	
				Se ovenfor under pH-effekt				
		5.7	10	22.1 (23.1) (21.2)	21.4 (18.7) (24.0)	0.07 (0.07) (0.07)	0.003	
	Sulfat-effekt	4.2	10	Se ovenfor under pH-effekt				
			3	20.8 (24.7) (17.0)	25.7	0.29	0.01	
	Foreks- ponering 3 Ryda 12		10	19.0 7.1 8.3	26.9 28.0 38.4	0.41 0.31 0.23	0.02 0.04 0.03	

*) Foreksponte celler har 400 µm mellomlegg

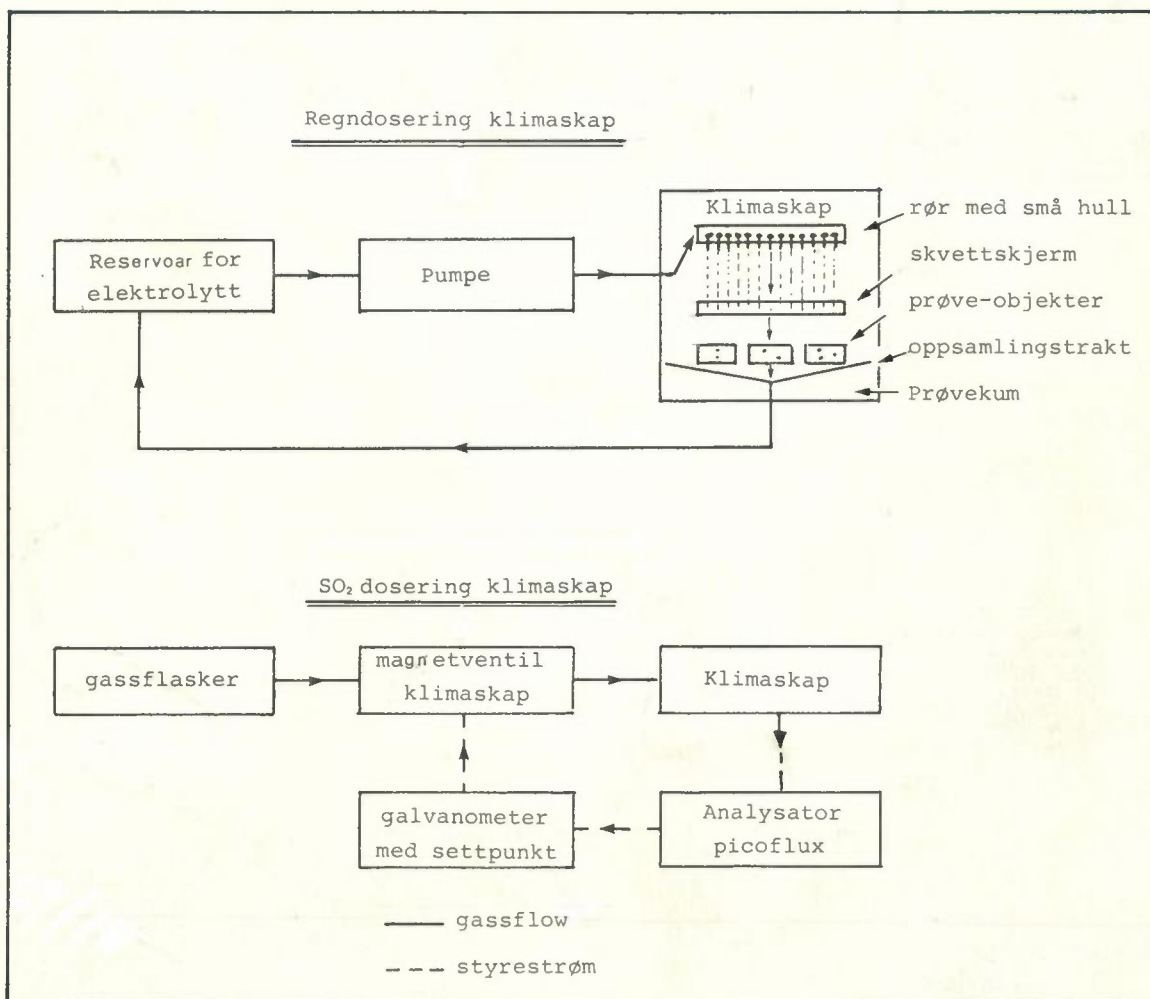
Tabell 5: Sink - resultater fra vektapmålinger og målinger med elektrokjemiske celler ved enfaktorforsøk i klimaskap.

PRØVE PROGRAM	NEDBØR		PLATER VEKTAP I (g/m ²)	VÅRTID (t)	CELLER	
	EFFEKT pH	SO ₄ mg/l			VEKTAP II (g/m ²)	CELLEFAKTOR II/I
I Regntid 16x2½ = 40t	pH-effekt	5.7	29.9 (34.4) (22.0)	47.8 (49.9) (45.7)	5.1 (5.3) (4.9)	0.17
		3.7	21.2 (21.6)	58.8 (77.9) (29.7)	2.6 (2.4)	0.13
		5.7	4.9 (5.2) (4.6)	68.1 (68.1) (Zn 61 "kort- sluttet")	0.6	0.12
II Regntid 20x1t = 20t	pH-effekt	4.2	7.9 (6.2) (9.7)	Zn 61 "kortslettet"		
		3.7	5.4 (4.9)	37.4 (37.4) Zn 59 "kort- sluttet"	0.7	0.12
		5.7	Se ovenfor under pH-effekt	102.1 (141.3) (62.8)	1.1 (1.6) (0.5)	0.25 (0.38) (0.12)
Sulfat- effekt		10	Se ovenfor under pH-effekt	(Zn 60, Zn 61 "kortslettet")		
		3	16.3 (10.6) (22.0)			
		4.2	6.8 6.6 4.8	* { 23.8 22.4 15.7 }	0.5 0.17 0.05	0.07 0.03 0.01

*) Foreksponerte celler har 200 µm mellomlegg

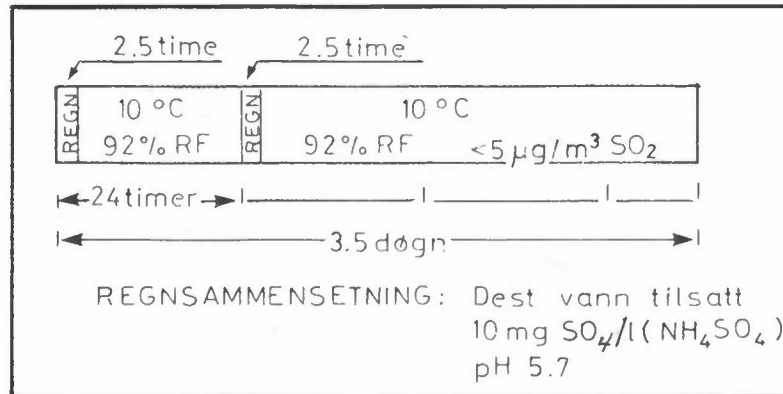


Figur 1: Klimaskap

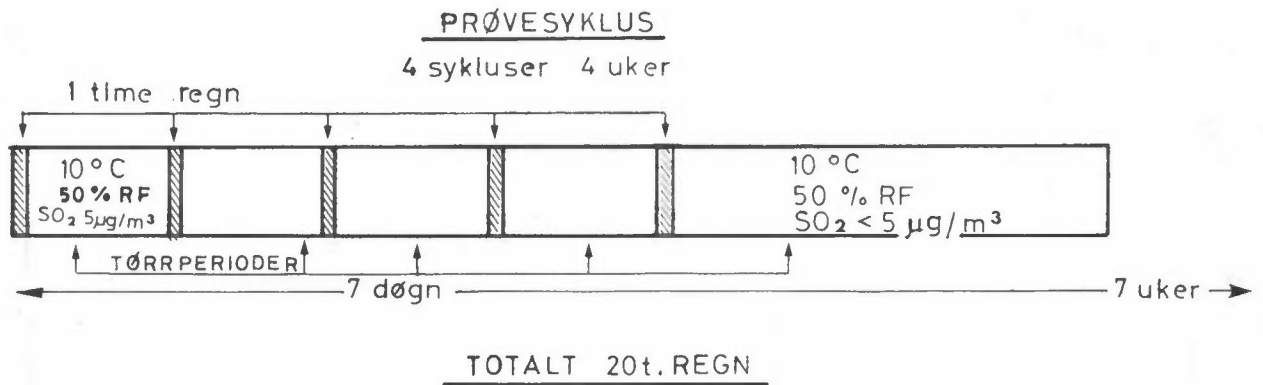


Figur 2: Skisse av doseringsanlegg for regn og SO₂ til klimaskap

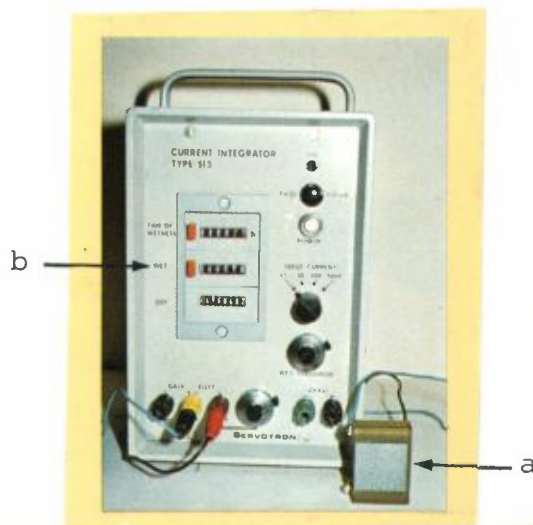
PRØVESYKLUS
4 sykluser 4 uker



Figur 3: Prøveprogram I



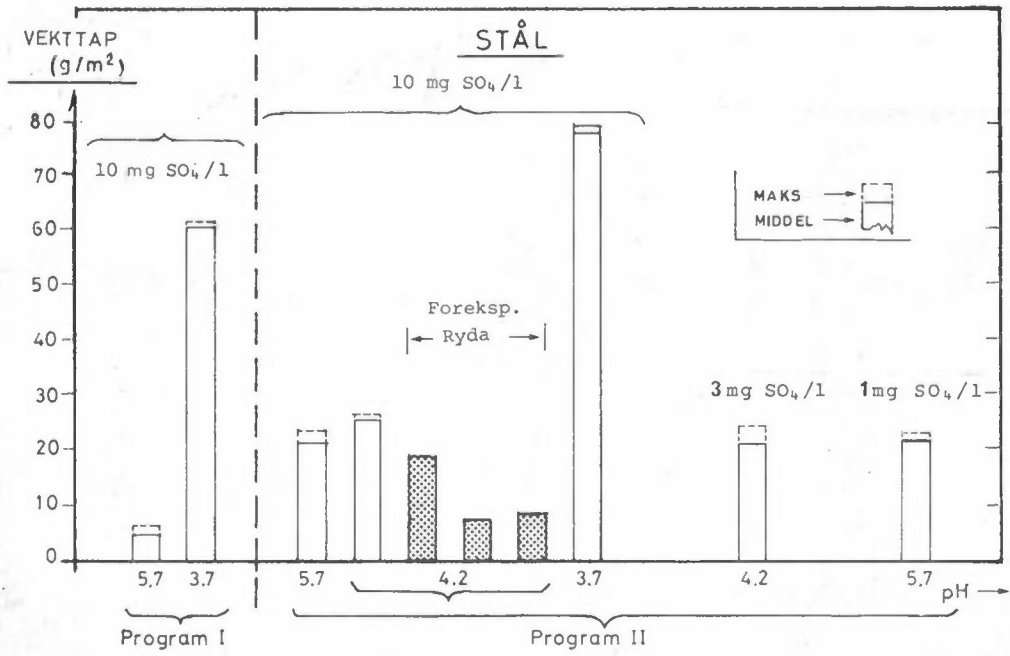
Figur 4: Prøveprogram II



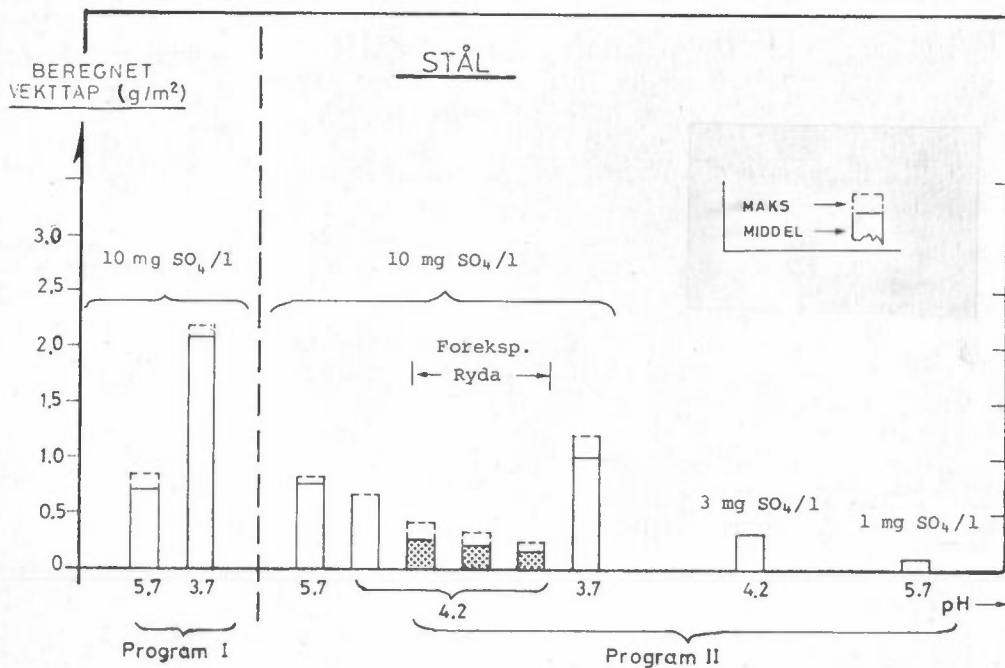
Figur 5: Elektrokjemisk Zn/Zn-celle (a), strømintegrator (b).

SINK			
Celler	Zn 62 0.5/200 μm	Zn 65 0.5/200 μm	Zn 64 0.5/200 μm
Plater	Zn I Zn I	Zn II Zn II	Zn III Zn III
STÅL			
Celler	Fe 10 1 mm/400 μm	Fe 11 1 mm/400 μm	Fe 12 1 mm/400 μm
Plater	Fe I Fe I	Fe II Fe II	Fe III Fe III
1 mnd Innhentet 1975-10-27	3 mnd Innhentet 1975-12-17	12 mnd Innhentet 1976-09-26	
VEKTTAP- ZN: 0.31	-	4.53	
PLATE STÅL: 31.5	37.2	193.2	
(g/m ²)			

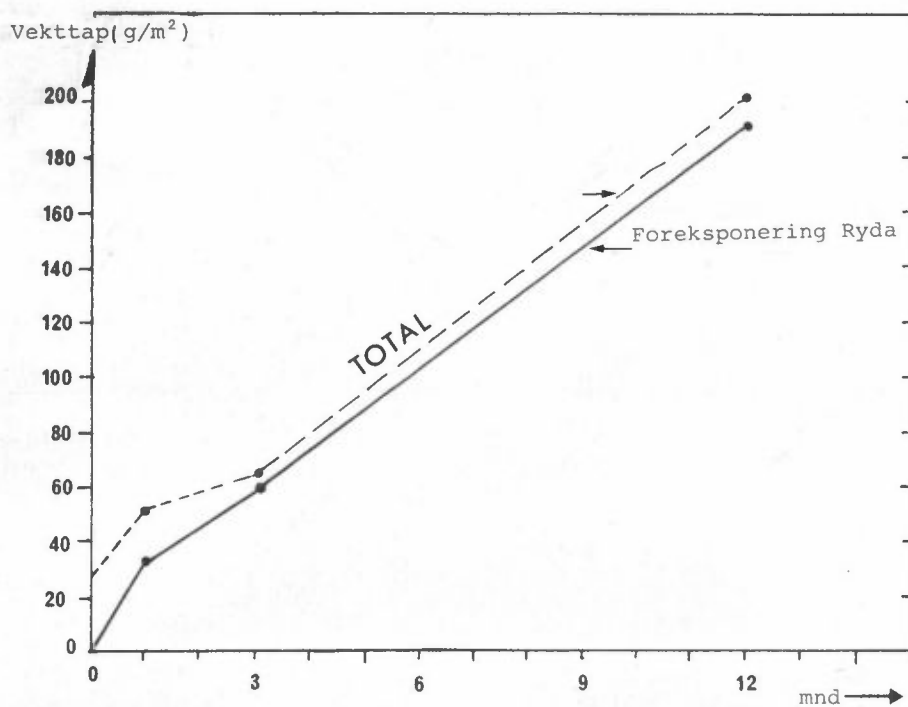
Figur 6: NILU's forekspneringsprogram 1, 3, 12 mnd. ved Ryda Kungsgård 1975-09-26 -- 1976-09-26.



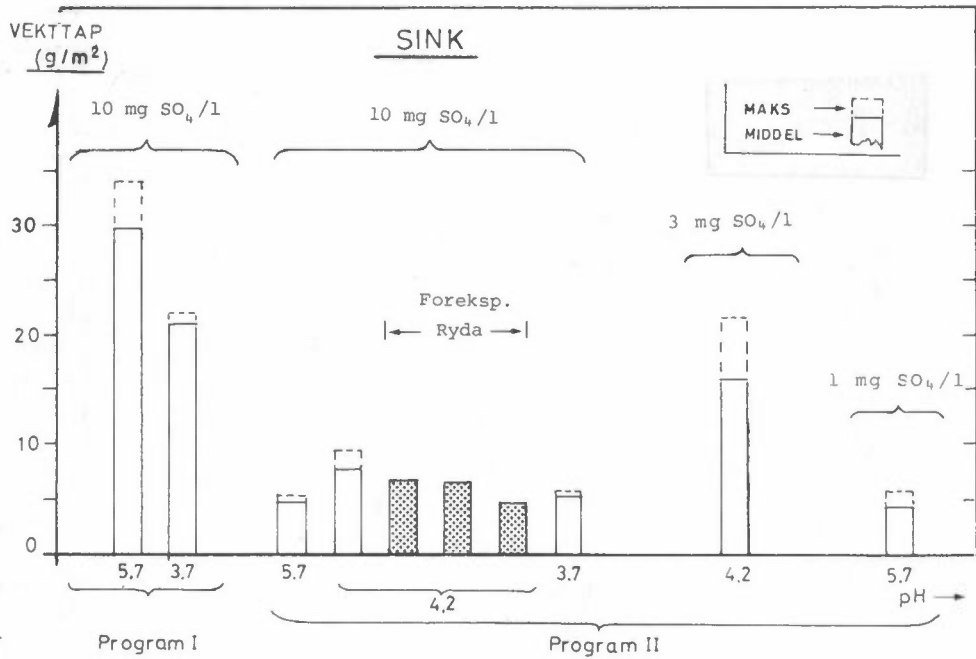
Figur 7: Ulegert stål - vekttapsmålinger ved enfaktor-forsøk i klimaskap.



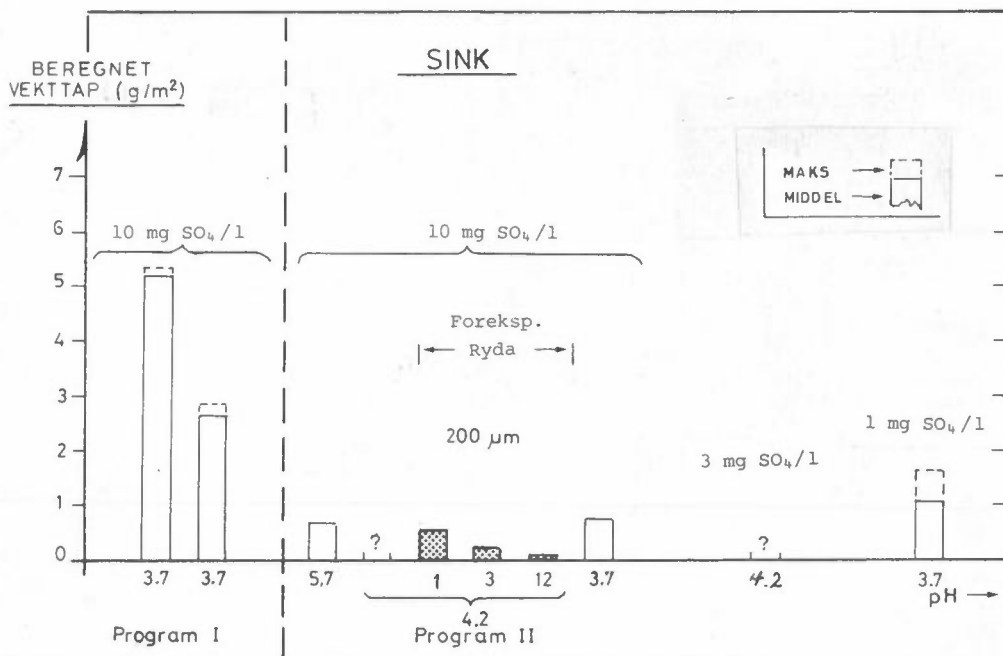
Figur 8: Ulegert stål - målinger med elektrokjemisk Fe/Fe celler ved enfaktor-forsøk i klimaskap.



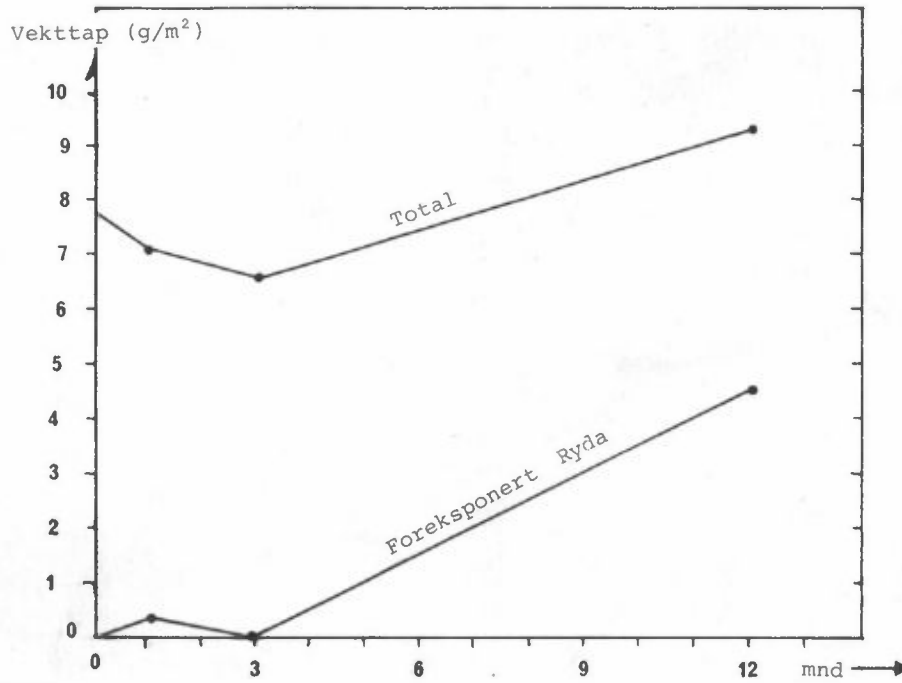
Figur 9: Ulegert stål - korrosjonshastighet etter 1, 3, 12 mnd. foreksponering på Ryda, og etter 28 døgn i klimaskap med prøveprogram II.



Figur 10: Sink - vekttapsmålinger ved enfaktorforsøk i klimaskap.



Figur 11: Sink - målinger med elektrokjemiske Zn/Zn-celler ved enfaktorforsøk i klimaskap.



Figur 12: Sink - korrosjonshastighet etter 1, 3, 12 mnd. foreksponering på Ryda, og etter 28 døgn i klimaskap med prøveprogram II.