

1.0 INNGANGUR

Tæring málmna getur valdið miklum vandamálum, stýtt endingartíma hluta og jafnvel valdið stórslysum. Það er því mikilvægt að hafa tæringu í huga við hönnun og skipulagningu þar sem málmar koma við sögu.

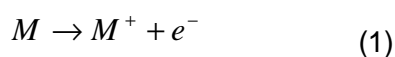
Tæringarvandamál geta komið upp í öllum greinum iðnaðar. Hættan er mest þar sem vatn, raki eða tærandi efni eru í umhverfinu eða jafnvel hluti af framleiðsluferlinu. Fyrirbyggjandi aðgerðir geta oft komið í veg fyrir vandamál vegna tæringar. Þessar aðgerðir felast meðal annars í því að húða málminn, notkun á fórnarskauti eða tæringarhamlandi efnum.

Tæringarmælingar eru framkvæmdar í rannsóknastofnu eða við raunaðstæður. Í rannsóknastofnunni er t.d. unnt að meta gæði varnarhúðar eða spá fyrir um tæringarhegðun við raunaðstæður. Við raunaðstæður er bæði hægt að gera einstakar mælingar á tæringarhraða (t.d. nokkrum sinnum á ári) eða viðhafa stöðugar mælingar, t.d. í tengslum við gæðaeftirlit.

Á Rannsóknastofnun byggingariðnaðarins er tækjabúnaður til tæringarmælinga, bæði fyrir mælingar í rannsóknastofnu og við raunaðstæður.

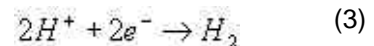
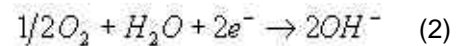
2.0 ALMENNT UM TÆRINGU

Tæring er í eðli sínu rafefnafræðilegt ferli, þ.e. það tengist bæði efnahvörfum og flutningi rafeinda. Málmurinn leysist upp í málmjónir, M^+ , og rafeindir, e^- (jafna 1).



Upplausn málmsins nefnist öðru nafni oxun og gerist á forskauti (anóðu). Til að hún geti átt sér stað fer fram annað efnahvarf á bakskauti (katóðu) sem heitir afoxun.

Afoxunin getur t.d. verið í formi súrefnis-hvarfs (jafna 2), vetnismyndunar (jafna 3) eða afoxunar málmjóna (jafna 4).



2.1 Tæringarhraði

For- og bakskaut mynda saman straumrás og með því að mæla strauminn í rásinni er hægt að meta hraða tæringarinnar. Það er gert með því að umreikna strauminn $[A]$ yfir í straumpéttleika i_{corr} $[A/cm^2]$. Tæringarhraðinn v_{corr} , er síðan reiknaður með jöfnu 5.

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} M}{zF\rho} \quad (5)$$

Hér er M mólmassinn $[g/mól]$, z fjöldi rafeinda í efnahvarfinu, F Faradaytala $[A \cdot s/mól]$ og ρ eðlisþyngd málmsins $[g/cm^3]$.

2.2 Spennuröð málmna

Tafla 1 sýnir hvernig málmar raðast upp í spennuröð miðað við vetni sem núllpunkt. Því hærra sem málmar eru í spennuröðinni, því minni tilhneigingu hafa þeir til að tærast (oxast). Efst eru eðalmálmar, eins og gull og platína. Neðst eru málmar á borð við ál og títan. Þrátt fyrir að vera neðarlega í spennuröðinni eru þeir tæringarþolnir í hreinu vatni. Vegna þess hve mikla tilhneigingu þeir hafa til að oxast þá mynda þeir fljótt þetta oxíðhúð sem ver málminn gegn frekari tæringu. Spennuröðin er háð umhverfi og getur breyst töluvert ef umhverfisþættir breytast. Hlutir sem hafa áhrif á spennuröðina eru t.d. sölt, brennisteinssambönd og sýrustig.

Tafla 1: Spennuröð málma í hreinu vatni við 25°C

Málmur	Spennunundur [V]
Gull, Au	1,50
Platína, Pt	1,20
Silfur, Ag	0,80
Kopar, Cu	0,34
Vetni, H	0
Blý, Pb	-0,13
Tin, Sn	-0,14
Nikkel, Ni	-0,25
Járn, Fe	-0,44
Sink, Zn	-0,76
Títan, Ti	-1,63
Ál, Al	-1,66
Magnesíum, Mg	-2,37

Spennuröðin gefur til kynna hættu á galvanískri tæringu. Ef mikill spennunundur er á milli tveggja málma sem tengjast eykst hættan á galvanískri tæringu. Ef möguleiki er á að rafleiðni verði milli tveggja málma (annaðhvort með beinni snertingu og/eða með saltbrú á milli þeirra) þá verður að taka tillit til spennuraðar við val á málmunum.

3.0 TÆRINGARMÆLINGAR

Einfaldasta aðferðin til að mæla tæringu er að mæla beint hversu mikið málmhlutur léttist eða þynnist yfir ákveðið tímabil. Mælieining tæringar er því yfirleitt þyngdartap á ári [mg/ári] eða þykktarbreyting á ári [mm/ári]. Aðferðirnar felast m.a. í notkun á þyngdartapsprufum sem eru vigtaðar fyrir og eftir að hafa verið í því umhverfi sem er til skoðunar. Einnig er hægt að skoða breytingar á hlutnum í smásjá, t.d. þykktarbreytingu og útfellingar.

Þyngdartapsprufur mæla tæringarhraðann beint með því að mæla þyngdarbreytingu yfir ákveðið tímabil. Þetta er örugg og einföld mæling á tæringarhraða sem er mikið notuð. Ókostir þessara mælinga eru hversu langan tíma þær taka (mánuði) og

auk þess gefa þær einungis upplýsingar um meðaltæringarhraða yfir lengra tímabil.

Aðferð byggð á rafviðnámi (Electrical Resistance – ER) felst í því að málmþráður er látinn tærast og viðnám hans mælt. Viðnámið eykst eftir því sem þráðurinn þynnist. Þessi aðferð er almennt hraðvirkari en þyngdartapsmælingar en getur þó tekið talsverðan tíma (vikur).

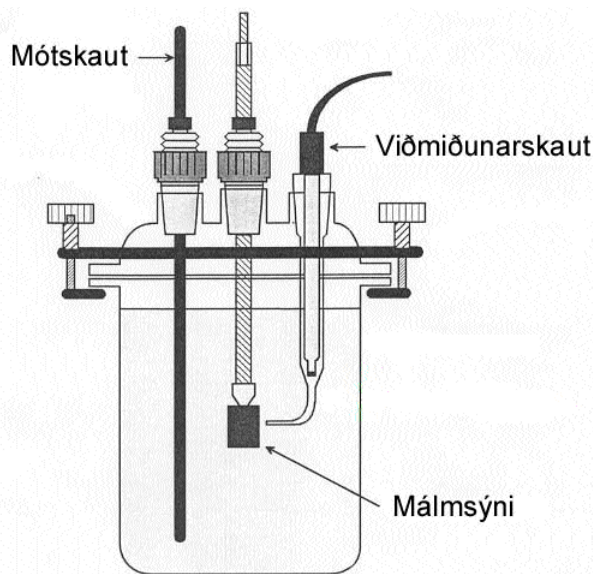
4.0 RAFEFNAFRÆÐILEGAR TÆRINGARMÆLINGAR

Rafefnafræðilegar tæringarmælingar eru byggðar á samspili spennu og straums. Út frá þessu samspili er tæringarhraðinn metinn. Aðalkostur þessara mælinga er að með þeim er hægt að fá rauntímamælingu. Þær eru því mun hraðvirkari en beinar tæringarmælingar (sekúndur – dagar). Rafefnafræðilegar mælingar henta vel í tengslum við gæðaeftirlit. Þær henta líka þegar meta á tæringareiginleika mismunandi efna, bæði málma og vökva. Ennfremur er hægt að meta gæði yfirborðsvarnar.

Staðbundin tæring er oftast mun varhugaverðari en almenn tæring þar sem sundurtæring getur orðið á tiltölulega skömmum tíma. Með rafefnafræðilegum tæringarmælingum er hægt að meta hættu á þessari gerð tæringar.

Vegna þess hve stuttan tíma rafefnafræðilegar mælingar taka henta þær einnig vel til rannsókna, t.d. á áhrifum umhverfisþátta á tæringu. Þannig er hægt að meta áhrif umhverfisþátta eins og t.d. uppleysts súrefnis, sýrustigs eða saltmagns á tæringarhraða.

Aðferðirnar eru flestar byggðar á þriggja rafskauta uppsetningu (sjá mynd 1). Eitt skautið er sjálft sýnið sem á að mæla, annað er viðmiðunarskaut til að mæla spennunundur og þriðja skautið, mótskaut, er til að loka rafstraumsrásinni. Viðmiðunarskaut geta verið málmskaut eða saltbrú. Mótskaut eru úr tæringarþolnum efnum, t.d. títan eða grafit.


Mynd 1

Hefðbundin þriggja skauta uppsetning í tilraunastofu.

5.0 MÆLIAÐFERÐIR

Hér á eftir eru helstu mæliaðferðir rafefnifræðilegra tæringarmælinga taldar upp og útskýrðar í fáum orðum.

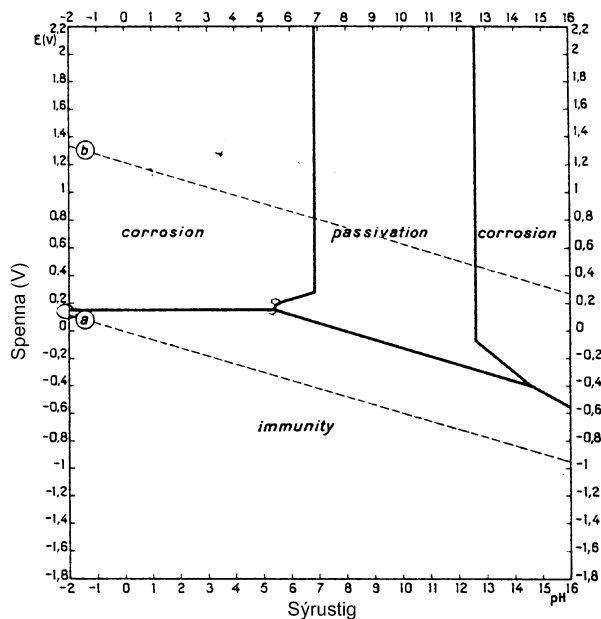
5.1 Jafnvægissspenna (e. Open Circuit Potential - OCP)

Jafnvægisspennan, E_0 , er spennunundurinn á milli málmskautsins (sýnisins) og viðmiðunarskautsins. Jafnvægisspennan er stundum kölluð tæringarspenna, E_{corr} . Við þessa spennu er enginn ytri straumur í straumrásinni. Sé spennunni hins vegar breytt (skautun) myndast ytri straumur sem er mismunur á for- og bakskauti.

Jafnvægisspennan er stöðug ef kerfið er í jafnvægi en breytist ef umhverfisaðstæður breytast (t.d. pH, leiðni) eða ef kerfið er ekki í jafnvægi af öðrum sökum (t.d. vegna skautunar).

Það er ekki hægt að mæla tæringarhraða beint með þessari aðferð en hægt er að fá upplýsingar m.a. um stöðugleika kerfisins og myndun yfirborðsfilmu. Sé pH-gildi vökvans og efnainnihald hans þekkt þá er hægt að segja til um tilhneigingu til tæringar (sjá

mynd 2). Munurinn á ónæmi og óvirkni liggur í því að í seinna tilfellinu hefur myndast varnarhúð (t.d. oxíðhúð) á málminn sem ver hann gegn tæringu en í fyrra tilfellinu eru aðstæður þannig að tæring á sér ekki stað, þ.e. spennan í umhverfinu er lægri en jafnvægissspenna efnisins.


Mynd 2

Pourbaix línurit (spenna vs. pH-gildi). Pourbaix-línurit eru mismunandi eftir því hvaða málmi og hvaða umhverfi um ræðir. Pourbaix-línurit skiptast í 3 hluta, tæringu (e. corrosion), ónæmi (e. immunity) og óvirkni (e. passivation).

Þessi aðferð er einföld og því oft notuð til að fylgjast með tæringu við raunaðstæður, t.d. á steypustyrktarjárn

5.2 Skautunarviðnám (e. Linear Polarisation Resistance - LPR)

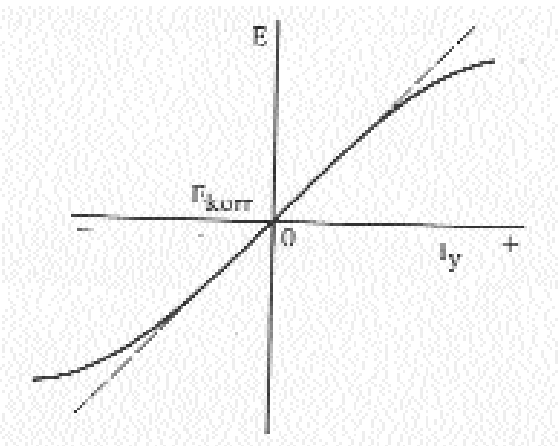
Ef sýnið er skautað lítillega um jafnvægispunkt (± 10 mV) þá fæst línuleg svörun (sjá mynd 3). Út frá hallatölu línunnar er straumpéttleikinn, i_{corr} reiknaður samkvæmt jöfnu Stern og Geary:

$$i_{corr} = \frac{b}{R_p} \quad (6)$$

þar sem b er svokallaður Tafel-fasti sem hefur eininguna [V]. Hann er breytilegur frá einu kerfi til annars. R_p , tæringarviðnám [$\Omega \text{ cm}^2$], er hallatala línu sem fæst úr straum-/spennugrafi.

Straumpéttleikinn, i_{corr} er mældur í [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] og er umreiknaður í tæringarhraða, v_{corr} [mm/ári] eða [mg/ári] (jafna 5).

Með LPR-mælingum er verið að mæla heildarviðnám, þ.e. tæringarviðnámið, R_p , að viðbættu viðnámi vökvans í lausninni, R_s . Sé leiðni vökvans lág, getur viðnám hans orðið það hátt að það valdi skekkju í



Mynd 3

Stern-Geary línurit. Ferillinn er bein lína í kringum núllpunkt straums og jafnvæggisspennu.

útreikningi á tæringarhraða og að hann verði vanmetinn. Til að vega upp á móti áhrifum vegna lágrar leiðni er mælihraðinn lækkaður. Sé leiðnin mjög lág getur mælingin tekið talsverðan tíma og orðið ónákvæmari.

Áreiðanleiki LPR-mælinga byggist á eftirfarandi forsendum:

- Tæringin er jöfn (þ.e. ekki staðbundin)
- Rafeindir og jónir ferðast frjálst til og frá yfirborði málsins
- Einungis er um eitt anóðuhvarf og eitt katóðuhvarf að ræða

- Tafel stuðull er þekktur
- Tiltölulega há leiðni í rafleiðnivökvanum
- Stöðug jafnvæggisspenna

5.3 Tafel-skautun

Sé sýnið skautað um nokkur hundruð millivolt fást meiri upplýsingar um kerfið en með LPR. Auk tæringarhraða er hægt að finna Tafel fasta (sbr. jöfnu 6), upplýsingar um óvirkni (sbr. mynd 2) o.fl. Við svo mikla skautun eyðileggst sýnið t.a.m. vegna pyttamyndunar. Þessi aðferð er notuð í rannsóknastofum, t.d. við forkönnun á því kerfi sem verið er að mæla.

5.4 Samviðnámsgreining (e. Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS)

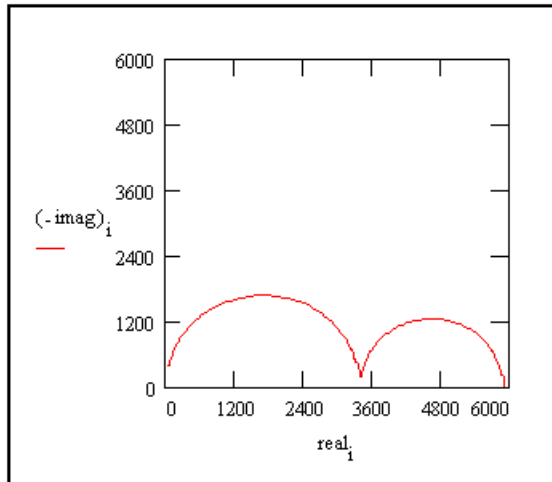
EIS er í eðli sínu ekki ólík aðferð-LPR. Munurinn felst aðallega í því að EIS er riðstraumsmæling en LPR er jafnstraumsmæling. Sýnið er skautað á mismunandi tíðnum og samviðnámið (e. impedance) er mælt. Samviðnám er tvinntölustærð, þ.e. hún samanstendur af raunhluta (e. real part) og þverhluta (e. imaginary part).

5.4.1 Túlkun með Nyquist grafi

Nyquist graf sýnir þvertöluhluta viðnámsins sem fall af rauntöluhlutanum, sjá mynd 4. og 5. Grafið gefur bæði upplýsingar um tæringarviðnám sýnisins og ýmsa eiginleika kerfisins sem um ræðir. Tæringarviðnámið, R_p , er hægt að finna út frá skurðpunkti hálfhringsins við rauntöluásinn. Kosturinn við þessa aðferð umfram LPR er að einnig er hægt að lesa viðnám vökvans, R_s , úr grafinu. Það er skurðpunkturinn við raunásinn þar sem hálfhringurinn byrjar. Í flestum tilfellum gildir að $R_s \ll R_p$.

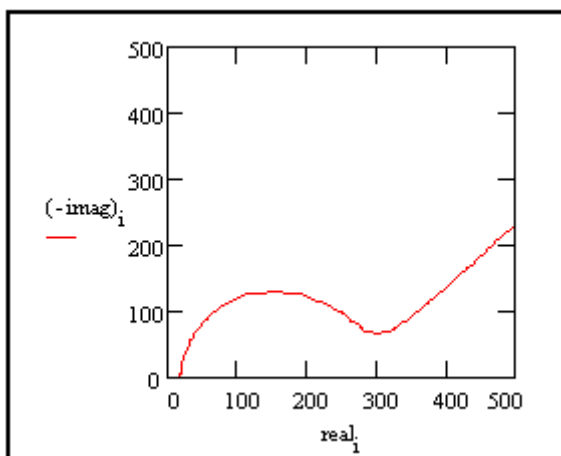
Sé varnarlag eða önnur filma á yfirborði málsins kemur það fram á mælingum með því að tveir hálfhringir myndast (mynd 4).

Í þeim tilfellum þar sem flæði rafeinda og jóna til og frá yfirborði málsins er hamlað (sveimisstjórnað) þá nær hálfhringurinn ekki að lokast heldur beygir upp í beinni línu


Mynd 4

Nyquist-graf af húðuðum málm.

(mynd 5). Það er þó hægt að meta tæringarviðnámið með því að framlengja hálfhringinn þar til hann sker raun-töluásinn.


Mynd 5

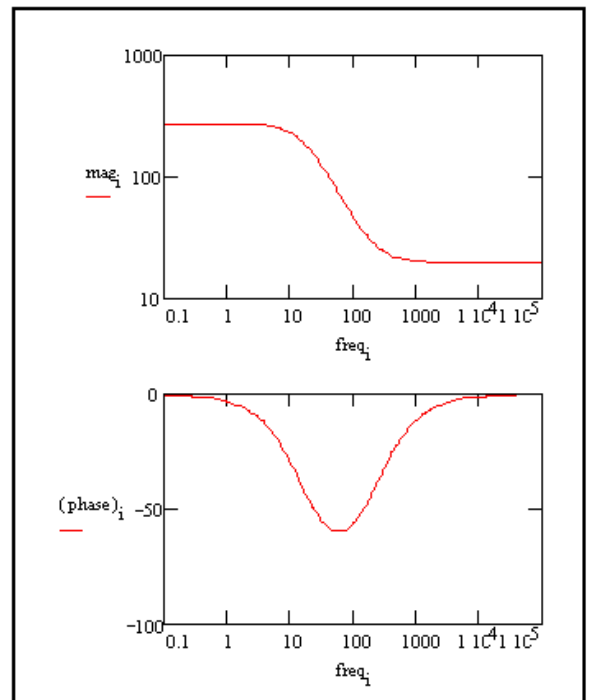
Nyquist-graf af sveimisstjórnðu kerfi.

5.4.2 Túlkun með Bode grafi

Annað graf sem er notað við túlkun á EIS-mælingum er svokallað Bode-graf (sjá mynd 6). Það er í tvennu lagi og sýnir annars vegar algildi samviðnámsins, $|Z|$ og hins vegar fasa hans, f , sem fall af lógaritma tíðninnar, $\log w$.

Viðnám vökvans, R_s , er lesið út úr beina hluta línunnar við háa tíðni og tæringarviðnámið, R_p , að viðbættu viðnámi vökv-

ans lesið út þegar það réttist úr línunni við lága tíðni. Bode-graf útskýrir af hverju LPR-mælingar eru áreiðanlegri við lágan mælihraða. Ef mælihraðinn er of mikill þá nær mælingin ekki inn á „beina“ svæðið og því er ekki verið að mæla allt tæringarviðnámið, enda hækkar tæringarviðnámið (sem mælt er með LPR) eftir því sem keyrsluhraðinn er minni.

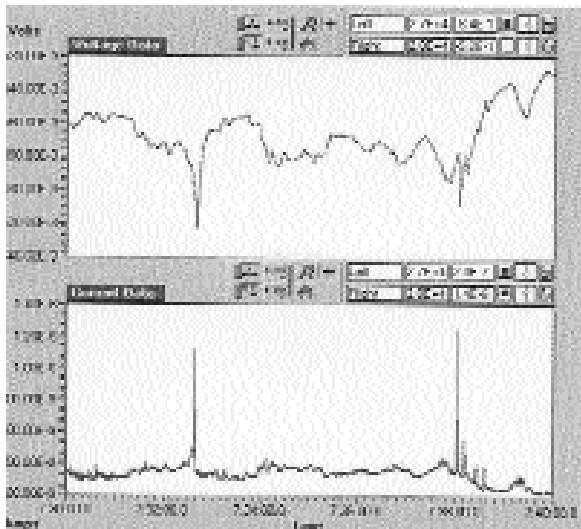

Mynd 6

Hefðbundið Bode-graf. Efri myndin sýnir algildi samviðnámsins og neðri myndin sýnir fasabreytingu.

5.5 Rafefnafræðilegt suð (e. Electrochemical Noise – EN)

Flókt í straumi og spennu þegar rafefnafræðilegt ferli á sér stað er nefnt rafefnafræðilegt suð. Rannsóknir á þessu fyrirbæri komu fram á seinni hluta síðustu aldar. Með aukinni tölvuvæðingu jókst áhugi á þessari aðferð. Auk þess að meta tæringarhraða gefa mælingarnar til kynna um hvers konar tæringu sé að ræða. Þessi aðferð er oftast notuð til að segja til um staðbundna tæringu og þá sér í lagi er pyttir myndast og vaxa (sjá mynd 7), en þeir geta verið mjög varhugaverðir og orsakað alvarleg tæringarvandamál.

Rafefnafræðilegar suðmælingar eru í eðli sínu einfaldar þó þær krefjist mjög nákvæmra mælitækja. Túlkun á niðurstöðum er flókin og krefst þekkingar m.a. á tölfræði- og tíðnigreiningu (þ.m.t. Fourier-vörpun), óreiðukenningunni, waveletgreiningu eða tauganetum. Á síðustu árum hefur komið fram gagnrýni á áreiðanleika aðferðarinnar og oftúlkun niðurstaðna.



Mynd 7

Dæmi um EN-mælingu á spennu- og straumi er pyttir byrja að myndast.

5.6 Núllviðnámsmæling (e. Zero Resistance Ammetry – ZRA)

Með ZRA er galvanískur straumur milli tveggja málmskauta mældur. Skautin eru tengd saman eins og um núllviðnám (zero resistance) væri að ræða, þ.e. enginn spennunundur á milli þeirra. Galvaníski straumurinn er þá mældur og há gildi á honum benda til aukinnar tæringar.

Þessi aðferð hentar vel til að mæla kerfi þar sem uppleyst súrefni getur orðið til vandræða. Þegar aukning er á uppleystu súrefni eykst galvaníski straumurinn um leið og gefur því gott mat á tæringarhættu.

6.0 NIÐURLAG

Hér hefur verið farið í helstu aðferðir til mælingar á tæringu. Fleiri aðferðir eru til en þær eru flestar afbrigði af þeim sem reifaðar eru í þessu Rb-blaði. Hver aðferð hentar misvel eftir aðstæðum og tilgangi mælinga. Í sumum tilfellum er tilgangurinn sá að kanna tæringarhraða hlutar eða kerfis. Sem dæmi má nefna mat á gæðum yfirborðsmeðhöndlunar. Það er t.d. gert með EIS- eða Tafel-skautun. Einnig má nefna forathuganir á kerfum (t.d. pípulögn eða vélarhlutum).

Í öðrum tilfellum er tilgangurinn að fylgjast reglulega með tæringarhraða. Þetta á til dæmis við um almennt gæðaeftirlit. Þar henta LPR, EN og ZRA aðferðirnar vel. Ef fylgjast á með tæringu í steypustyrktarjarni kemur OCP frekar til greina.

Rafefnafræðilegar mælingar hafa ýmsa kosti. Þær eru hraðvirkar, næmar, nákvæmar og geta gefið upplýsingar um tæringarhraða og -form, t.d. hvort um sé að ræða jafna eða staðbundna tæringu eða hvort varnarlag sé að myndast á málminn. Þetta er því góð aðferð til að nota við rannsóknir í efnisfræði og mælingar við raunaðstæður.

Blað þetta er tekið saman af Sonju Richter verkfræðingi og dr. Ragnheiði I. Þórarinsdóttur verkfræðingi.

Rannís styrkti tækjakaup og uppbyggingu þekkingar.

Ritvinnsla og umbrot:
Sigrún Pétursdóttir

Prentun:
Gutenberg ehf.

EFTIRPRENTUN ÓHEIMIL.