



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Rapport

R7:1992

**Korrosion på metaller
i jordar med olika
surhetsgrad och vattenhalt**

**Bror Sederholm
Torgerd Svensson
Tor-Gunnar Vinka**

R 1/K

INSTITUTET FÖR BYGGDOKUMENTATION	
Acenr:	
Plac:	<i>Ser</i>



Byggeforskningsrådet

R7:1992

KORROSION PÅ METALLER I JORDAR
MED OLIKA SURHETSGRAD OCH VATTENHALT

Bror Sederholm
Torgerd Svensson
Tor-Gunnar Vinka

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 880443-0
från Byggforskningsrådet till Korrosionsinstitutet,
Stockholm.

REFERAT

Syftet med undersökningen var att söka klarlägga inverkan av jordens pH-värde och vattenhalt på korrosionen hos olika metaller.

Vid undersökningen framkom att korrosionshastigheterna i vattenmättad jord för kolstål, zink respektive koppar var strängt taget lika vid ett visst pH-värde oavsett om pH-sänkningen var en följd av svavel-, kväve- eller kombinerad svavel-/kväveförsurning. För kolstål steg korrosionshastigheten i vattenmättad jord vid $\text{pH} < 5$. Påtaglig ökning av korrosionshastigheten erhöles först vid pH-värde mindre än ca 4. Zinkens korrosionshastighet var hög i hela det undersökta pH-intervallat i vattenmättad jord. För pH-värden mindre än ca 5 steg korrosionshastigheten dramatiskt. Koppars korrosionshastighet var mycket låg över lag i vattenmättad jord. Samtliga i undersökningen uppmätta korrosionshastigheter är försumbara för en verklig konstruktions livslängd. För bly erhöles skillnad i korrosionshastighet i vattenmättad jord beroende på om jorden var svavelförsurad eller kväve- respektive svavel-/kväveförsurad. I svavelförsurad jord var korrosionshastigheten för bly låg och ingen pH-effekt märktes på korrosionshastigheten. Vid kväve- eller svavel-/kväveförsurning steg korrosionshastigheten vid $\text{pH} < 5$.

Korrosionshastigheten var för kolstål mycket högre i välluftad jord än i vattenmättad jord. Inverkan av jordens vattenhalt på korrosionshastigheten för kolstål verkar dominera klart över inverkan av jordens pH-värde. Det är inte lätt att särskilja effekten av pH-värdet eftersom en liten ändring i vattenhalt kan medföra stor skillnad i korrosionshastighet. Ytterligare undersökningar under väl definierade förhållanden krävs för ett klargörande. Vid en viss optimal vattenhalt erhöles maximal korrosion för kolstål - både i form av jämn korrosion och gropprätning.

I Bygghforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

Denna skrift är tryckt på miljövänligt, oblekt papper.

R7:1992

ISBN 91-540-5412-5
Bygghforskningsrådet, Stockholm

gotab 95203, Stockholm 1992

**KORROSION PÅ METALLER I JORDAR MED OLIKA SURHETSGRAD OCH VATTEN-
HALT**

Föreliggande rapport innehåller följande delar:

Sammanfattande diskussion och kommentarer

Tor-Gunnar Vinka

Delrapport I Korrosion på metaller i vattenmättade jordar med
olika surhetsgrad.

Bror Sederholm & Tor-Gunnar Vinka

Delrapport II Korrosion på kolstål i icke vattenmättade jordar
med olika surhetsgrad - metodutveckling.

Bror Sederholm

Delrapport III Korrosion på kolstål i jordar med olika surhets-
grad och vattenhalt.

Torgerd Svenson

I den sammanfattande diskussionen refereras till delrapporterna
med respektive romerska siffra.

INNEHÅLL

1	BAKGRUND	5
2	SYFTE	6
3	FRÅGESTÄLLNING	7
4	FÖRSURNINGSSITUATIONEN	8
4.1	Försurningssituationen i Norden	8
4.2	Försurningssituationen i Sverige	9
5	FÖRSURNINGENS INVERKAN PÅ KORROSIONSPROCESSEN	14
6	KORROSION I VATTENMÄTTAD JORD	15
7	KORROSION I ICKE VATTENMÄTTAD JORD	18
7.1	Korrosionens beroende av jordens vattenhalt	19
7.2	Gropfrätning	26
7.3	Diskussion av övriga iakttagelser vid korrosionsförsöken i välluftad jord	27
7.4	Inverkan av jordens pH-värde på korrosionshastigheten	28
7.5	Slutord	28
8	INVERKAN AV LUFTNINGSCELLER PÅ KORROSIONEN	29
9	INVERKAN AV RESISTIVITET OCH TOTALACIDITET/TOTALALKALITET PÅ KORROSIONEN	33
10	SLUTSATSER	35
11	REFERENSER	36
	TABELL 1-2	41
	FIGUR 1-8	42 - 49
	DELRAPPORT I	50 - 77
	DELRAPPORT II	78 -102
	DELRAPPORT III	103 -162

SAMMANFATTANDE DISKUSSION OCH KOMMENTARER

Tor-Gunnar Vinka

1 BAKGRUND

Det omfattande nedfallet av försurande svavel- och kväveföreningar har medfört svåra miljöproblem i form av försurning av jord och yt- och grundvatten.

En konsekvens av markförsurningen och försurningen av yt- och grundvattnet är tilltagande korrosion på jordförlagda konstruktioner och konstruktioner i kontakt med vatten. Hur stort detta tillskott är - som kan tillskrivas försurningen - i korrosionshastighet för olika material undersöks i projekt initierade av BFRs programgrupp för försurningskorrosion och finansierade av Statens råd för byggnadsforskning (BFR). Till en början finansierades forskningen inom området försurningskorrosion av Statens Naturvårdsverk, men ansvaret för denna forskning övertogs sedermera av BFR. BFRs forskningsprogram för försurningskorrosion framlades 1989 (1).

Som grund för det experimentella arbetet genomfördes först en kunskapssammanställning (2). I föreliggande rapport redovisas laboratorieundersökningar avseende pH-värdets och vattenhaltens inverkan på korrosionen av metaller i jord.

Rapporten består av sammanfattande diskussions- och kommentardel samt av tre delrapporter och har finansierats av följande organ:

Delundersökning I Statens Naturvårdsverk och BFR

II BFR

III BFR och medel från ramprogrammet till Korrosionsinstitutet från Styrelsen för teknisk utveckling (STU) (numera Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK)) och Stiftelsen för korrosionsteknik forskning.

2 SYFTE

Syftet med laboratorieundersökningarna var att genom systematiska försök klarlägga hur markförsurningen orsakad av deposition av svavel- och kväveföreningar påverkar korrosionen av tekniskt betydelsefulla material.

Laboratorieundersökningarna avses, tillsammans med fältundersökningarna, att leda till framtagande av grundläggande samband mellan korrosion och markförsurning, som därefter kan användas som underlag för bedömning av markförsurningens inverkan på korrosionen hos olika material.

3 FRÅGESTÄLLNING

Den centrala frågan inom projektet är hur stort tillskott försurningen ger till den "vanliga" korrosionen. Det bör påpekas - med risk för att vara övertydlig - att det inte började korrodera helt plötsligt sedan markförsurning orsakad av deposition av svavel- och kväveföreningar kunde konstateras, utan den "vanliga" (icke försurningsbetingade) korrosionen har alltid funnits.

Försurningens inverkan på olika metalliska konstruktioner kan indelas enligt påverkan på:

- nya konstruktioner som anläggs i jord
- gamla, befintliga konstruktioner med utbildade korrosionsprodukter på metallytan.

Korrosionsprodukternas egenskaper kan vara av betydelse vid bedömning av metallers korrosionshårdighet i sur jord. Korrosionsprodukterna på metallytorna består av metalloxider, metallhydroxider och basiska metallsalter.

Korrosionsprodukterna har viss buffertkapacitet och kan således till viss grad neutralisera ett lågt pH-värde. Vid undersökningar avseende atmosfärisk korrosion har det konstaterats att järnoxidhydroxid FeOOH "rödrost" har viss buffertkapacitet (3). Korrosionsprodukternas buffertegenskaper är för övrigt dåligt undersökta.

Korrosionsprodukternas egenskaper bör därför beaktas vid undersökningar av befintliga konstruktioners korrosionshårdighet gentemot försurningsbetingad korrosion. Arkeologiska föremål kan ses som ett extremfall beträffande "gamla" konstruktioner. Här är det i hög grad befogat att undersöka korrosionsprodukternas egenskaper. En trevlig introduktion till ämnesområdet korrosion av arkeologiska föremål har skrivits av Werner och Backlund (4).

4 FÖRSURNINGSSITUATIONEN

4.1 Försurningsituationen i Norden

Stockholm Environment Institute at York (5) har tagit fram en illustrativ karta över försurningskänsligheten i Europa. Kartan finns också återgiven i Sveriges Natur (6). Kartan bygger på en sammanställning över följande faktorer:

- berggrund
- jordart
- markanvändning
- nederbörd.

Genom ett viktningssystem har ovanstående faktorer tillskrivits olika betydelse vid beräkningen av försurningskänsligheten. Försurningskänsligheten har sedan delats in i fem olika klasser. Den femte klassen betyder störst försurningskänslighet. Av kartan framgår att Sverige, Norge och Finland tillhör de mest försurningskänsliga länderna i Europa. De helt övervägande delarna av Sverige och Finland tillhör den femte och mest försurningskänsliga klassen. Norge tillhör klass fyra och fem ur försurningskänslighet. Danmark har däremot betydligt mindre känsliga ekosystem: Danmark faller inom klass ett och två (de minst försurningskänsliga områdena). Kartan upptar inte Island.

Att landområdena i Sverige, Norge och Finland är känsliga för försurning betyder inte att depositionen av svavel- och kväveföreningar är högst i Norden. Inom arbetet i United Nations Economic Commission for Europe (UN ECE) och UN ECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP) har framtagits kartor med aktuell deposition, kritiska belastningsgränser och överskridande av kritiska belastningsgränser (7).

Enligt dessa kartor är depositionen över Sverige, Norge och Finland måttlig jämfört med övriga Europa och speciellt då centrala Europa. I detta sammanhang kan begreppet kritisk belastningsgräns (engelska: critical load) användas som ett mått på "vad naturen tål" (8) eller mera precist definierat: "Den högsta deposition av en eller flera föroreningar, som inte beräknas leda till några negativa effekter på känsliga element i naturen, enligt nuvarande kunskap" (8).

Ett annat begrepp är belastningsriktvärde (engelska: target load) som anger ett praktiskt mål och är ett värde baserat på politiska beslut (8). I **tabell 1** (9) anges kritisk belastning, belastningsriktvärden och aktuell belastning för Sverige.

Enligt kartorna från UN ECE (7) omfattande kritiska belastningsgränser för skogsmark och ytvatten hamnar hela Sverige, Norge och Finland i den lägsta klassen av totalt fem klasser (lägst kritisk belastningsgräns) avseende kritisk belastningsgräns för svavel. För kritiska belastningsgränser för kväve ser situationen nästan likadan ut med skillnaden att syd-Sverige och syd-Norge hamnar i den näst lägsta klassen. Övriga delar av länderna befinner sig i den lägsta klassen (lägst kritisk belastningsgräns).

De kritiska belastningsgränserna överskrids i Norden i varierande omfattning. För speciellt syd-Sverige, syd-Norge och Danmark överskrids de kritiska belastningsgränserna väsentligt för både svavel och kväve (7). För Danmarks del beror det på högre deposition jämfört med övrig Norden.

4.2 Försurningssituationen i Sverige

Försurning av jord

Försurning av jord kan ske genom:

- deposition (torr- och våtdeposition) av svavel- och kväveföreningar
- biologisk försurning
- syratillförsel genom skogs- och jordbruk.

Den biologiska försurningen sker i huvudsak på tre olika sätt, nämligen vid (10):

- Nedbrytning av organiskt material i jorden. Organiska syror bildas vid denna process.
- Växternas näringsupptagning via rötterna. Vid denna utbytesreaktion utsöndras vätejoner.
- Mikrobiologiska processer, främst vid nitrifikationsprocessen då ammoniumjoner oxideras till nitratjoner.

Den biologiska försurningen sker främst i de övre jordlagren och inte djupare ned i jordprofilen. Undersökningar har visat att i områden med låg syradeposition sker ingen biologisk försurning i mineraljorden (10).

Syratillförseln genom skogs- och jordbruk kan ske vid (11):

- avverkning av skog, speciellt vid sk helträdsutnyttjande
- skörd av jordbruksgrödor
- trädplantering på förut öppen mark, t ex jordbruks- och betesmark eller byte av trädslag från lövträd till barrträd
- dikning av skogsmark
- skogsgödsling
- gödsling inom jordbruket.

I norra Sverige verkar den biologiska försurningen dominera i skogsmark. Den atmosfäriska depositionen ökar i betydelse längre söderut i landet och för södra Sverige gäller att depositionen av försurande ämnen är något större än den biologiska syratillförseln. För skogsmark i Danmark och Tyskland (forna Västtyskland) överskrids den atmosfäriska syrabelastningen den biologiska med upp till en faktor två (10).

Skogsbruket har under 1900-talet i Sverige orsakat ungefär lika stor syrabelastning som den atmosfäriska depositionen. Detta beror på ökad skogstillväxt, ökat virkesuttag och ökningen av skogsarealen. Markförsurning har också skett under 1900-talet pga att jordbruks- och lövskogsmark ersatts med barrskog (10).

Sammanfattningsvis ger den biologiska försurningen och försurningen genom skogs- och jordbruk effekter i jordens ytskikt och de översta jordlagren. För de djupare jordlagren ger främst den atmosfäriska depositionen försurningseffekter.

Rådande situation

Retrospektiva undersökningar av markförsurningens omfattningar har utförts av Falkengren-Grerup m fl (12-16) i skogs- och betesmark i Skåne, Halland, Blekinge och Småland. Hallbäcken och Tamm (17, 18) har gjort undersökningar i skogsmark i Halland (Tönnersjöheden) och i Västerbotten (Kulbäcksliden), Stegmann (19-22) har undersökt försurningspåverkan i skogsmark i Södermanland (Södertörn), Småland, Gästrikland och Hälsingland. Slutligen har Gustafsson m fl (23) rapporterat undersökningar från skogsmark i västra Dalarna (i trakten av Venjan) och i södra Lappland (i trakten av Storuman).

Av speciellt intresse med tanke på kopplingen försurning-korrosion är undersökningarna av försurninssituationen längs kraftledningsgator som initierats av Gunnar Jacks, Institutionen för mark- och vattenresurser, KTH. Statens Vattenfallsverk utförde vid byggande av kraftledningslinjer (200-380 kV-ledningar) undersökningar på ett urval stolpplatser för bedömning av korrosionsrisken för stolpfundament och staglänkar. Vid dessa undersökningar mättes bl a jordens pH-värde och resistivitet. De korrosionstekniska aspekterna på undersökningarna behandlas i referens (24-27).

I de retrospektiva undersökningarna (19-23) har man gjort en ny provtagning av jorden vid samma stolpplatser som ursprungligen undersökts. Provtagning utfördes dels i närheten av kraftledningsstolpen i den skoglösa kraftledningsgatan, dels i skogsmark 20-30 m från kraftledningsgatan vid den angivna stolpplatsen. Genom denna provtagningsmetodik var det möjligt att jämföra jordens nuvarande pH-värde i kraftledningsgatan och i skogsmark och därmed också få ett visst mått på den biologiska försurningen i skogsmarken. De nu uppmätta pH-värdena jämfördes vidare med de ursprungliga pH-värdena.

Undersökningen kan sammanfattas enligt nedanstående tabell. Data från referens (23) och för Gästrikland och Hälsingland från (21).

I tabellen ges en jämförelse mellan pH-värdet i nya och gamla prov i kraftledningsgator samt mellan nya prov i kraftledningsgator och i skogsmark för olika landskap under olika perioder. Signifikansnivån är 5% för vissa provnivåer och 1% för de övriga nivåerna från Hälsingland. För jordprover från övriga landskap är signifikansnivån 1% eller 0,1%.

Landskap	Nya och gamla prov	Nya prov i kraftledningsgator och i skogsmark
Södra Halland 1951-1987	Signifikant försurning ned till 1,05 m djup	Signifikant surare i skogsmark ned till 1,05 m djup.
Centrala Halland 1951-1989	Signifikant försurning ned till 1,0 m djup.	---
Sydöstra Småland 1963-1988	Signifikant försurning ned till 0,5 m djup.	Signifikant surare i skogsmark ned till 0,5 m djup.
Södermanland (Södertörn) 1957-1986	Ingen signifikant försurning.	Signifikant surare i skogsmark ned till 0,1 m djup.
Västra Dalarna (i traken av Venjan) 1954-1988	Signifikant försurning ned till 0,1 m djup.	Ingen signifikant skillnad.
Södra Lappland (i trakten av Storuman) 1954-1988	Ingen signifikant försurning.	Signifikant surare i skogsmark ned till 0,1 djup.
Gästrikland 1949-1989	Signifikant försurning ned till 0,7 m djup.	---
Hälsingland 1949-1989	Signifikant försurning ned till 0,5 m djup.	---

Att pH-värdena är lägre i skogsmark än i kraftledningsgator torde bero dels på biologisk försurning, dels på högre torrdeposition av försurande ämnen i skogsmark.

Slutsatsen i undersökningen (23) är att försurningen i kraftledningsgatorna är primärt orsakad av sur deposition och alltså inte av biologisk försurning.

Det är emellertid förvånande att jordarna i Gästrikland och Hälsingland är så försurade om man jämför med undersökningarna i västra Dalarna och i Södermanland, där ingen signifikant försurning kunde konstateras annat än i ytskiktet (0,1 m djup) i västra Dalarna.

Kraftledningslinjerna i Gästrikland och Hälsingland följer

kusten 10-20 km inåt land och jordarten är morän på provtagningsplatserna (21). Jordarten är på nästan alla övriga provtagningsplatser sandig morän utom i södra Lappland där jorden består av sandiga isälvsavlagringar (23). Åtminstone i ett ytligt betraktande är de undersökta jordarna lika, varför närmare undersökningar torde krävas för att förklara skillnaden i försurningshänseende mellan Gästrikland och Hälsingland å ena sidan och västra Dalarna och Södermanland å andra sidan.

Följande sammanfattning kan göras beträffande försurningsläget i skogsmark. Strecksatserna i direkt citat från Staafs utmärkta sammanställning (10):

- "- I delar av västra Götaland och sydvästra Svealand har markförsurningen under 1900-talet trängt djupt ned i marken, i vissa fall ned till flera meters djup.
- I övriga delar av Götaland och Svealand är försurningen mindre omfattande och har inte trängt ned lika djupt i marken.
- I Gävleborgs län har en betydande markförsurning skett under de senaste decennierna. Huruvida markförsurning under 1900-talet skett i andra delar av Norrland är oklart på grund av att antalet undersökningar är få. Enstaka studier i Jämtland och Västerbotten tyder inte på någon påtaglig markförsurning under de senaste decennierna.
- pH-sänkningarna i sydvästra Sverige under de senaste 15-55 åren uppgår till 0,2-1,0 enheter, men i enstaka fall till 1,5 enheter.
- Det tillgängliga baskatjonförrådet i sydvästra Sveriges skogsmark har under de senaste 40-55 åren minskat med 25-75%.
- Markförsurningen i skogsmark varierar med marktyp, trädslag och beståndsålder. De största pH-sänkningarna har skett på medelgoda marker med ursprungligen relativt högt pH."

För försurningsläget i åkermark kan konstateras: "Åkermarkens pH-tillstånd synes därför mer bestämmas av jordart och odlingsinriktning och därmed kalkningspraxis än av syradeposition" (28).

Staaf (10) konstaterar att det inte finns några systematiska undersökningar av försurningsläget i icke odlad mark, typ naturbetesmark, hedar, myrar och fjällområden.

Beträffande försurningsläget i jorden i tätorter är kunskapsläget bristfälligt. Detta har uppmärksammats av BFRs programgrupp för försurningskorrosion (1).

Lekander (29) har i ett intressant arbete undersökt grundvattnets sammansättning i områden med utfyllda jordmassor i Göteborg. Det kunde konstateras att grundvattnets sammansättning i den urbana miljön i Göteborg skiljer sig avsevärt från grundvattnets sammansättning i rural miljö i sydvästra Sverige. Bl a uppmättes mycket hög alkalinitet i vattnet från Göteborg. Det framkom vidare i undersökningen att grundvattnets sammansättning i Göteborg ändrades väsentligt vid kraftig nederbörd. pH-värdet

och alkaliniteten sjönk i samband med regnperioderna.

Av en undersökning från Stockholms län framgår det att det föreligger skillnader i försurningshänseende mellan skogsmark i de centrala delarna av Stockholm och ytterområdena i länet. Jorden i de centrala provytorna är betydligt surare än jorden i ytterområdena (30).

Prognos

Staaf (10) har gjort en prognos beträffande försurningsläget i jord för de närmaste 20 åren under förutsättning av en successiv minskning av syradepositionen med 20-30%.

Prognosen för jordens djupare delar (B- och C-horisonterna) framgår av nedanstående strecksatser i direkt citat från Staaf:

- "- En fortsatt försurning av markens undre delar kan förväntas i urbergsbygder. I de inre delarna av Norrland och norra Svealand torde detta främst ske för mineralogiskt svaga marker, som dock omfattar stora arealer i dessa regioner.
- I de mest försurade skogsområdena i sydvästra Götaland sjunker pH-värdet i rostjorden endast obetydligt. Däremot fortsätter utlakningen av aluminium över allt större områden och aluminiumbelastningen på grund- och ytvatten kommer att öka kraftigt. Denna process förstärks ytterligare om kväve-mättnad uppnås.
- Försurningsfronten kommer att förskjutas nedåt i marken i hela Syd- och Mellansverige. I stora delar av sydvästra Sverige kommer försurningsfronten att lita på flera meters djup.
- I sydöstra Sveriges och södra Mellansveriges urbergsbygder kommer det att ske en snabb sänkning av pH-värdet i mineraljordens övre delar. Idag är pH i rostjorden endast sällan under 5,0.
- I norra Sverige har i stort sett alla marker pH > 5,0 i rostjorden. I områden som har mycket låg motståndskraft mot försurning, till exempel områden med sandsten i norra Dalarna och Härjedalen samt områden i Norrbotten, kommer troligen en påtaglig markförsurning att ske. För övriga delar kan en mycket långsam minskning av markens pH-värde förväntas."

5 FÖRSURNINGENS INVERKAN PÅ KORROSIONSPROCESSEN

Den försurningspåverkan som kan identifieras på korrosionsprocessen torde vara:

- Vätgasutveckling som katodreaktion. Vätgasutvecklingen ger då ett tillskott till katodprocessen som i huvudsak består av syrgasreduktion.
- Förändring av kinetiken för anodreaktionerna.
- Förhindra passivering av metallytan.
- Förhindra kalkutfällning på metallytan.
- Upplösning av korrosionsprodukter.

När det gäller upplösning av befintliga korrosionsprodukter på metallytor har jordvattnets omsättningsgrad stor betydelse. Det gäller således att transporten av surt jordvatten (mark- och grundvatten) fram till konstruktionen är tillräckligt snabb för att upplösningsprocessen inte skall avstanna.

De jordparametrar som brukar sättas i samband med försurningsbetingad korrosion är:

- jordens pH-värde
- jordens totalaciditet/totalalkalitet
- jordens resistivitet.

Inverkan av jordens pH-värde ($\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$) på korrosionen i jorden är det centrala temat för föreliggande rapport.

Inverkan av jordens totalaciditet/totalalkalitet och av jordens resistivitet på korrosionen diskuteras längre fram i rapporten.

6 KORROSION I VATTENMÄTTAD JORD

Korrosionshastighet

I delrapport I har korrosionen på kolstål, zink, koppar och bly undersökts i sur, vattenmättad jord. Försurningen har skett som svavel- eller kväveförsurning samt som kombinerad svavel/kväveförsurning.

Först kan konstateras att korrosionshastigheten för kolstål, zink och koppar var strängt taget lika vid ett visst pH-värde oavsett om försurningen åstadkommit med svavelsyra, salpetersyra eller blandning svavelsyra/salpetersyra.

För kolstål steg korrosionshastigheten vid $\text{pH} < 5$. Påtaglig korrosionshastighet erhöles först vid pH-värden mindre än ca 4.

Zinkens korrosionshastighet var hög i hela det undersökta pH-intervallet. För pH-värden mindre än ca 5 steg korrosionshastigheten dramatiskt.

Koppars korrosionshastighet var mycket låg över lag. Korrosionshastigheten ökade visserligen något vid lägre pH-värden än ca 4. Samtliga i undersökningen uppmätta jämna korrosionshastigheter är emellertid försumbara för en verklig konstruktions livslängd. Livslängden begränsas inte av jämn korrosion utan av om det uppstår betydande gropfrätning (2).

För bly erhöles skillnad i korrosionshastighet beroende på om jorden var svavelförsurad eller kväve- respektive svavel/kväveförsurad. I svavelförsurad jord märktes ingen pH-effekt på korrosionshastigheten. Vid kväve- eller svavel/kväveförsurning steg korrosionshastigheten vid $\text{pH} < 5$.

Diskussion

Vid lägre pH-värden (pH ca 4) kan vätgasutveckling ge ett tillskott till korrosionshastigheten eftersom det då sker två katodreaktioner; förutom syrgasreduktion också vätgasutveckling.

Att vätgasutveckling är möjlig på kolstål och zink och att vätgasutveckling ger ett tillskott till korrosionen vid låga pH-värden är uppenbart.

Hultquist m fl (31-33) har i en serie arbeten hävdatt att vätgasutveckling är möjlig på koppar i rent vatten under anaeroba betingelser. Simpson och Schenk (34) och Eriksen m fl (35) har emellertid funnit att vätgas inte bildas vid korrosion av koppar. I dessa arbeten (34, 35) har man använt sig av en annan metod för att defektera vätgas än Hultquist m fl. Tyvärr överensstämmer inte de experimentella betingelserna mellan försöken (34, 35) och försöken enligt Hultquist m fl. Det hade varit önskvärt om försöken enligt Hultquist m fl hade upprepats med ett annat detekteringsätt för vätgas. Som slutsats av försöken kan sägas att frågan står öppen huruvida vätgasutveckling är möjlig på koppar i rent vatten under anaeroba betingelser. Oavsett svaret på föregående fråga är det dock sannolikt att eventuell vätgasutveckling som katodreaktion har ringa praktisk betydelse för korrosionshastigheten hos tekniska jordförlagda konstruktioner.

Den höga väteöverspänningen för bly medför att vätgasutveckling på bly är kinetiskt hindrad och därför inte att förvänta vid korrosion i jord.

Den påtagliga korrosionshastighet för kolstål vid $\text{pH} < \text{ca } 4$ kan sannolikt tillskrivas effekten av vätgasutveckling som katodreaktion. Eftersom korrosionen i vattenmättad jord är katodiskt reglerad (36), dvs katodreaktionen begränsar korrosionen, är det rimligt att vätgasutvecklingen som sekundär katodreaktion stimulerar korrosionen.

Vid litteraturgranskningen (2) framkom att jordens luftning har mycket stor betydelse för zinkens korrosionshårdighet. Syretransporten har betydelse för passiveringen av zinkytan. I den vattenmättade sura försöksjorden sker ingen passivering pga långsam syretillförsel och lågt pH-värde. Vidare kan det tunna skiktet av skyddande korrosionsprodukter som redan fanns på zinkytan innan exponeringen lösas upp. Vid mycket låga pH-värden ($\text{pH} < 4$) kan vidare vätgasutveckling som katodreaktion stimulera korrosionen.

Blyets låga korrosionshastighet i svavelförsurad jord och det faktum att ingen pH-effekt framkom måste bero på att blyytan passiverats av blyulfat PbSO_4 (mineralnamn: anglesit).

I kväve- och svavel/kväveförsurad jord sker ingen passivering eftersom nitrat- och nitritjoner inte ger upphov till någon skyddande beläggning.

Det faktum att blyet korroderade mer i kväveförsurad jord än i svavelförsurad jord behöver inte betyda att atmosfäriskt kvävednedfall ökar korrosionsrisken på gamla, befintliga blymantlade telekablar. Blyytan skyddas nämligen av korrosionsprodukter.

Blyets korrosionsprodukter består av bly(II)föreningar som blyhydroxidkarbonat $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (mineralnamn: hydrocerussit), blykarbonat PbCO_3 (mineralnamn: cerussit), röd blyoxid $\alpha\text{-PbO}$ med pseudotetragonalt kristallsystem, blyulfat PbSO_4 och i jordar med hög kloridhalt: blyklorid PbCl_2 och basiska blyklorider som $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ och $\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (37, 38).

För att få någon påtaglig jämn korrosion skulle korrosionsprodukterna på t ex en jordförlagd blykabel behöva upplösas. Blyhydroxidkarbonat och blykarbonat som korrosionsprodukter kan upplösas vid låga pH-värden, men nedfallet av svavelföreningar skulle samtidigt ge förhöjda sulfathalter i jorden. Sulfatet verkar passiverande och blyulfat är inte försurningskänsligt.

Om kväveföreningar som nitrat och nitrit kan ge upphov till stimulerad gropfrätning på bly eller bidra till katodreaktionen genom reduktion av nitratjoner är okänt. För övrigt begränsas inte blymantlade telekablers livslängd av jämn korrosion utan av gropfrätning.

Korrosionspotential

I allmänhet verkar korrosionspotentialen för kolstål, zink, koppar och bly att bli allt positivare (ädlare) vid minskade pH-värden i vattenmättad jord (39).

För kolstål blir potentialen något positivare vid minskande pH-värden både vid svavel- och kväveförsurning. Effekten på korrosionspotentialen av minskande pH-värden i svavelförsurad jord framgår också av delrapporterna II och III.

Zinkens korrosionspotential stiger också något vid minskande pH-värden.

Koppars korrosionspotential blir också positivare vid minskande pH-värden i svavelförsurad jord. För kväveförsurad jord är bilden inte lika entydig.

För bly gäller också - om än bilden inte är helt entydig - att korrosionspotentialen blir något ädlare vid minskande pH-värden.

7 KORROSION I ICKE VATTENMÄTTAD JORD

Allra först kan konstateras att korrosionshastigheten för kolstål är mycket högre i välluftad jord än i vattenmättad - eller i nästan vattenmättad - jord (II, III).

I delrapport II beskrivs metodutveckling för undersökning av korrosionen av kolstål i försurad, välluftad jord.

I huvudundersökningen (III) exponerades provplåtar av kolstål i sand under 48 dygn. Provplåtarna placerades på tre olika nivåer i provcylindrar:

- Nedre provnivån - jord med hög vattenhalt.
- Mellersta provnivån.
- Övre provnivån - jord med låg vattenhalt.

Jorden fuktades genom att vätska med olika pH-värden (3, 5 respektive 7) fick kapillärt stiga upp i jorden. Med den använda metoden erhöles en kontrollerad fuktning av jorden.

För cylindrar som fuktades med provlösningar med pH-värdet 3 respektive 5 erhöles inte avsedd surgörning av jorden i botten av provcylindrarna. Det uppmätta pH-värdet var ca en pH-enhet högre än avsett pH-värde (3 respektive 5).

Korrosionshastighet mättes dels på traditionellt sätt med massförlustbestämning, dels med elektrokemisk mätsond, LPR-sond, som arbetar enligt linjär polarisationsteknik (LPR från engelskans Linear Polarization Resistance).

Vid just vattenhalt ca 6 mass-% erhöles maximal korrosion - både jämn korrosion och gropfrätning.

Korrosionens beroende av vattenhalten kan sammanfattas enligt följande:

Hög vattenhalt, högre än ca 10 mass-%	* Låg jämn korrosion * Låg gropfrätningshastighet
Vattenhalt ca 6 mass-%	* Mycket hög jämn korrosion * Mycket kraftig gropfrätning
Låg vattenhalt, lägre än ca 4 mass-%	* Ganska hög jämn korrosion * Påtaglig gropfrätning

Inverkan av jordens vattenhalt verkar dominera klart över inverkan från jordens pH-värde.

Vid huvudundersökningen (III) framkom flera intressanta och viktiga resultat, såsom:

- mycket hög korrosionshastighet erhöles för kolstål, speciellt vid en optimal vattenhalt - ca 6 mass-%

- vattenhaltens mycket stora betydelse för kolstålets korrosionshastighet
- mycket kraftig gropfrätning i välluftad jord
- att det vid den för korrosionen optimala vattenhalten ca 6 mass-% erhöles stora partier på provplåtar med "metallblankt" utseende och avsaknad av korrosionsprodukter
- att det i jorden närmast provplåtarna konstaterades en lokal höjning av jordens pH-värde
- för det fall att stor spridning i korrosionshastighet uppstod mellan de fyra provplåtarna på en viss provnivå, kunde det konstateras att provplåtar som var placerade ytterst i provraden hade avvikande korrosionshastighet från de övriga plåtarna.

I följande avsnitt diskuteras ovanstående iakttagelser punkt för punkt.

7.1 Korrosionens beroende av jordens vattenhalt

I undersökningen (III) framkom att jordens vattenhalt har utomordentlig betydelse för korrosionen av kolstål.

Utförda undersökningar

En sammanställning har gjorts över laboratorieförsök där jordens vattenhalt har varierats och där korrosionshastigheten för kolstål har uppmätts vid olika vattenhalter.

Sammanställningen framgår av nedanstående tabell:

Ref	Metod för fuktning av jorden	Jordart	Metod för bestämning av vattenhalt	Metod för bestämning av korrosionshast.	Exp tid
Schaschl & Marsh 1963 (40)	Framgår ej	Troligen sand	Framgår ej	Resistanssond (ER-sond)	Framgår ej
Gupta & Gupta 1979 (41)	Tillsats av vatten till torr jord	Sand, lerig sand, siltig lera	Bestämdes troligen ej vid exponeringens slut	Massförlust	6 mån
Eriksson 1984 (42)	Exponering i provkammare med konstant relativ fuktighet	Blandning av sand och lera	Gravimetrisk	Bestämning av sprängtryck	14 dygn
Funk m fl 1987 (43)	Kapillär stigning	Sand	Bestämdes ej	Massförlust	500 h resp 1000 h
Murray & Moran 1989 (44)	Fuktning och upptorkning	Lera, "sandy loam"	Resistanscell	AC-impedans	11 resp 13 mån
Svenson 1991 (III)	Kapillär stigning	Sand	Gravimetrisk	Massförlust	48 dygn

Av de ofullständigt redovisade försöken av Schaschl och Marsh (40) framgår att korrosionshastigheten var tämligen lika mellan 5-95 vol-% vattenmättnadsgrad och att maximal korrosionshastighet erhöles vid vattenmättnadsgraden 5-10 vol-% samt att korrosionshastigheten minskade sedan något fram till vattenmättnadsgraden 95 vol-%. Vid vattenmättnadsgraden ungefär < 5 och > 95 vol-% sjönk korrosionshastigheten markant.

Gupta och Guptas undersökning (41) beskrivs närmare i (III).

Vid undersökningar av korrosionshårdigheten hos bilars bromsrör vid Korrosionsinstitutet användes bl a en provningsmetod med exponering av bromsrör i jord. Som försöksjord användes en sand-/lerablandning; för övrigt samma blandning som i (I). Det kan tilläggas att försöksjordens sammansättning och de grundläggande idéerna i föreliggande undersökning härstammar från Eriksson och Kuceras undersökningar av bromsrör (42, 45-47).

Vid undersökningen exponerades bromsrör av kolstål i provkärn med sand-/lerblandning med tillsats av NaCl, **figur 1**. Provkärnen placerades sedan i provkammare med konstant relativ fuktighet i luften vid 35°C under 14 dygn. Vattenhalten i jorden mättes i provjordarna efter exponeringen. Korrosionshastigheten utvärderades som sprängtryck, dvs det inre trycket i rören som fodrades för att spränga sänder bromsrören. Sprängtrycket hos de exponerade rören jämfördes med sprängtrycket för nya, oexponerade bromsrör. Ett lågt sprängtryck betyder alltså ett kraftigt korrosionsangrepp.

Undersökningen visade att det krävdes ett högt tryck för att spränga rör som exponerats i jord vid relativ fuktighet (RF) 86% och i vattenmättad jord. Minimalt sprängtryck, dvs maximal korrosion erhöles vid RF 96,5%, **figur 2**. Uppmätt vattenhalt i jorden var vid RF 86% 9,5 mass-%, vid RF 90-91% 10,7 mass-% och vid RF 96-97% 11,1 mass-% (42). För RF 100% och för vattenmättad jord uppmättes inte vattenhalten. I försurningsförsök med samma jordblandning uppnåddes vattenmättnad av jorden vid vattenhalten 17 mass-% (39).

Som sammanfattningen av undersökningen (42) kan konstatera att maximal korrosion uppmättes vid en optimal vattenhalt och små variationer i vattenhalt ger stora utslag i sprängtryck (korrosionshastighet).

Undersökningen av Funk m fl (43) påminner om föreliggande huvudundersökning (III). I undersökningen fuktades sanden genom att vattenledningsvatten kapillärt fick stiga upp i jorden. På höjden 150 mm från provkärnens botten låg "grundvattennivån". Resultat från ett förförsök visas i **figur 3**. Det framgår av figuren att maximal korrosion erhöles vid en viss bestämd vattenhalt och att korrosionshastigheter över lag minskade vid längre exponeringstid. För övrigt minskade inte alltid korrosionshastigheten för kolstål med exponeringstiden i huvudförsöken. I huvudförsöken erhöles vidare stor spridning i korrosionshastighet mellan provplåtar på samma nivå i provkärnen vid olika försök. Antagligen varierade vattenhalten något för en och samma provnivå vid de olika försöken. Skillnader i vattenhalten skulle alltså ge upphov till stora variationer i korrosionshastighet.

Undersökningen av Murray och Moran (44) refereras närmare i (III). I denna undersökning erhöles ingen maximal korrosion vid en viss vattenhalt utan logaritmen av korrosionshastigheten ökade linjärt med vattenhalten.

Av sammanställningen framgår att det finns ett gott experimentellt stöd för att maximal korrosionshastighet för kolstål skall uppnås vid en viss, för korrosionen optimal, vattenhalt (40-43, III). Till detta kan läggas teoretiska förutsägelser av Tomashov (36) och Wranglén (48).

I föreliggande undersökning (III) erhöles maximal korrosionshastighet vid vattenhalten ca 6 mass-%, vilket motsvarar vattenmättnadsgraden 22 vol-%. Denna "optimala" vattenmättnadsgrad är betydligt lägre än vad fallet var vid undersökningen av Gupta och Gupta (41). Gupta och Gupta erhöles maximal korrosionshastighet vid vattenmättnadsgraden 65 vol-%, oavsett jordart.

Murray och Moran (44) har dock invändningar mot Gupta och Guptas försök; vattenkvoten var "för hög" för att vattenmätta jordarna i deras försök. Murray och Moran framför teorin att jorden var mycket löst packad vid försökets start och att det därför åtgick "för mycket" vatten vid fuktning av jorden.

Det kan konstateras att korrosionsströmtäthet (korrosionshastighet) för kolstål uppmätt av Murray och Moran (44) var mycket låg jämfört med andra laboratorieundersökningar. Vid dessa andra undersökningar (40, 41, 43, III) var uppmätt korrosionshastighet i stort sett lika vid jämförbar vattenhalt i jorden.

Beträffande optimal vattenhalt innebärande maximal korrosion skriver Tomashov (36): vattenhalten som innebär maximal korrosion kan variera något i olika jordar och också med den undersökta metallen. Att optimal vattenhalt är olika för olika metaller torde vara helt uppenbart och att optimal vattenhalt kan variera med olika jordar och jordarter måste betecknas som ytterst rimligt. Här kan tilläggas att den för korrosionen optimala vattenhalten torde också variera med försöksbetingelserna vid laboratorieförsök.

Som förklaring till kurvan (korrosionshastighet mot vattenhalt) med ett tydligt maximum i korrosionshastighet vid en optimal vattenhalt menar Wranglén (48) att korrosionen ökar pga ökad vätt yta och minskad resistivitet till ett maximum, varefter korrosionen minskar igen eftersom syretillförseln försvåras vid högre vattenhalt, se figur i (III). Tomashov (36) framför liknande teorier och menar att hög resistivitet samt hämmad såväl anod- som katodreaktionen ger låg korrosion vid låg vattenhalt och vid mycket hög vattenhalt försvåras syretillförseln, vilket innebär låg korrosion.

Korrosionsprocessens anodiska delreaktion

I ett försök att "bena ut" vattenhaltens inverkan på korrosionsprocessen är det lämpligt att börja med anodreaktionen. Tomashov (36) redovisar anodiska polarisationskurvor för rent järn i både sandig och lerig jord. I **figur 4** visas polarisationskurvor (elektrodpotentialen, E som funktion av strömtätheten, i) för rent järn i sandig respektive lerig jord. I **figur 5** visas samma kurvor som i figur 4, men nu med E som funktion av $\log i$.

Av figurerna framgår att den anodiska polarisationen vid en viss strömtäthet, i , ökar med minskande vattenhalt. Den anodiska polarisationen visar sig också följa Tafels ekvation, **figur 5**, med Tafellutningen $b = 60$ mV:

$$n = a + b \cdot \log i$$

där

n = polarisation, V

a = konstant, V

b = Tafellutning, V

i = strömtäthet, A/m²

Den anodiska reaktionen gynnas alltså av hög vattenhalt och hämmas således av låg vattenhalt.

Tomashov (36) tar också upp att anodreaktionen kan hämmas av att ett skikt bildas på metallytan bestående av järnets korrosionsprodukter och jordpartiklar hopcementerade till en fast massa.

Vid fältundersökningar av kolstål vid Korrosionsinstitutet har det noterats att det bildas ett tjockt "rostpansar" på metallytan vid exponering i sand eller i sandfyllning. Rostpansaret består av korrosionsprodukter och sandkorn hopkittade till en hård och tjock massa på kolstålsytan. Förekomst av "rostpansar" på kolstålsytor vid fältexponeringar har också rapporterats av Hildebrand och Schwenk (49). Det finns all anledning att återkomma till rostpansarets funktion längre fram i rapporten.

Wranglén (48) tillskriver andelen vätt metallyta betydelse för korrosionsprocessen. Vätt metallyta är ett ytterst svårtolkat begrepp som dock har stora likheter med begreppet vättid inom den atmosfäriska korrosionen. Andelen vätt yta måste strängt taget vara omöjligt att experimentellt bestämma.

Antagligen blir heller inte metallytan vätt likformigt utan på vissa partier av metallytan är ytan betydligt blötare och åter andra partier är företrädesvis torra. Det kan tänkas att den värsta korrosionen uppstår på den "blöta" metallytan. Här kan tilläggas att jordluften i en verklig jordprofil är alltid vattenmättad eller nästan vattenmättad. Vattenångans partialtryck är 93-100% av mätnadstrycket, dvs RF 93-100% (50). Om vatteninnehållet i jordluften - utkondenserad på metallytan - ensamt kan underhålla korrosionen är oklart.

Både Tomashov och Wranglén menar att hög resistivitet vid låg vattenhalt hämmar korrosionen. Jordresistiviteten är en jordparameter som alltid förs fram vid diskussion och bedömning av korrosion i jord. I fältundersökningar har - så vitt bekant - inga övertygande samband erhållits mellan jordresistivitet och korrosionshastighet på provplåtar.

I undersökningen av Murray och Moran (44) erhöles samma korrosionsströmtäthet för kolstål vid lika vattenkvot i både lera och i "sandy loam" (finkorning jord innehållande lera, silt och sand), trots nio gånger högre resistivitet i lera än i "sandy loam". Vid vattenkvoten 23 mass-% var jordresistiviteterna 17 $\Omega \cdot m$ i leran och 150 $\Omega \cdot m$ i sandy loam. För sandy loam sjönk resistiviteten med vattenkvoten: 230 $\Omega \cdot m$ vid 20 mass-% och 400 $\Omega \cdot m$ vid 15 mass-%.

I likhet med pH-värdet är det antagligen så att den intressanta resistiviteten är resistiviteten på metallytan och inte någon bulkanalys av resistiviteten. Det gäller i första hand vid korrosion på provplåtar utan inverkan av långa makroceller.

Här bör det nämnas att jordresistiviteten inte mättes i undersökningen (III). Det bör poängteras att det inte är fråga om något förbiseende utan om medveten handling. På goda grunder kan påstås att för en och samma försökscyler, en och samma provjord och med ungefär lika jonstyrka i porvattnet (jonstyrkan i porvattnet påverkas till viss del av korrosionsprocessen) måste jordresistiviteten bestämmas av jordens vattenhalt.

I undersökningen (II) gjordes försök att regelbundet mäta resistiviteten. Avsikten var att använda jordresistiviteten som ett mått på vattenhalt i jorden vid upptorknings- och fuktningsförloppen. I akt och mening att mäta resistiviteten tillverkades "små" instickselektroder. Funktionen hos instickselektroden beskrivs av Camitz (51). Av dessa förförsök framgick att resistiviteten ökade vid upptorkning av jorden och minskade vid fuktning av jorden dvs resistiviteten varierade strängt taget med jordens vattenhalt. Resultaten vid mätningarna med de "små" instickselektrodena jämfördes med mätningar med instickselektrod av ordinär storlek. Vid mätning med "ordinär" instickselektrod framkom att resistiviteten varierade kraftigt både vertikalt i jordprofilen och horisontellt vid en och samma provnivå. Detta är troligen en effekt av olika vattenhalt på olika ställen i provcylindrarna.

Förförsöken visade att det skulle krävas ytterligare arbete för att få fram en pålitlig "liten" elektrod och till yttermera visso verkade det som de utplacerade elektroderna i jorden störde strömningen av vattnet i försökscylindrarna. På dessa grunder avbröts försöken att regelbundet mäta resistiviteten på olika provnivåer i försökscylindrarna. I arbete (III) koncentrerades istället ansträngningarna på att kontrollera och mäta vattenhalten i försökscylindrarna.

Korrosionsprocessens katodiska delreaktion

Katodreaktionen vid korrosionsprocessen består till övervägande del av syrgasreduktion. Själva syrgasreduktionen är beroende av transporthastigheten av syrgas genom jorden fram till metallytan. I det totala reaktionsförloppet kan olika delsteg urskiljas:

- transport av syrgas genom jorden fram till konstruktionen
- transport av syrgas genom "rostpansaret" på metallytan
- adsorption av syremolekyler på metallytan
- laddningsöverföring.

Syrgas kan transporteras i jord genom

- diffusion pga koncentrationsskillnader
- strömning (konvektion).

Både diffusionen och strömningen kan ske i

- vätskefas (porvatten i jorden)
- gasfas (porgas i jorden).

Syretransporten genom strömning kan alltså indelas i:

- luftströmning
- vattenströmning.

Diffusion är den viktigaste transportmekanismen. Diffusion i gasfas dominerar över syretransport via luftströmning (52). Diffusionskoefficienter för syrgas i luft och vatten framgår av **tabell 2**. Av tabellen framgår att diffusionskoefficienten är fyra tiopotenser lägre i vatten än i luft. Man kan härvid konstatera att diffusionen blir mycket snabbare i luft än i vatten och alltså är diffusionen mycket beroende av vattenmättnadsgraden hos jorden.

Vid diffusion i poröst medium har begreppet effektiv diffusionskoefficient införts. Den effektiva diffusionskoefficienten i jord tar hänsyn till porositet, turtuositet och konstruktivitet i jorden. Tortuositeten beskriver vindlingarna mellan porerna i jorden och konstruktiviteten tar hänsyn till hur porernas radie varierar i vindlingarna (54).

$$D_{\text{eff}} = (\varepsilon \cdot \delta \cdot D_0) / \tau^2$$

där

D_{eff} = effektiv diffusionskoefficient, m²/s

ε = porositet

δ = konstruktivitet

τ = tortuositet

D_0 = diffusionskoefficient för diffunderande ämne i ren luft eller i rent vatten, m²/s

Vid Korrosionsinstitutets provningsplats Kramfors (jordart siltig lera) har vattenhalt, vattenmättnadsgrad, luftpermeabilitet (permeabilitetskoefficient för luft) och gasdiffusionskoefficient mätts för olika djup vid tre olika tillfällen, **figur 6 och 7**. I figurerna anges medelvärden: för 1986 från två prov, för 1988 från tre prov och för 1990 från tre eller fyra prov per provnivå. Av figurerna framgår luftpermeabilitetens och gasdiffusionskoefficientens stora variation med vattenmättnadsgraden. Både luftpermeabiliteten och gasdiffusionskoefficienten ökade med minskande vattenmättnadsgrad. Olika beräkningsmetoder för diffusionskoefficientens beroende av vattenmättnadsgraden framgår av arbeten av Collin (Magnusson) och Rasmuson (56, 57).

Ett stort transportmotstånd torde finnas i rostpansaret på metallytan. Tomashov (36) framför teorin att rostpansaret begränsar anodreaktionen, men det är troligare att rostpansaret i första hand begränsar katodreaktionen genom att syrediffusionen försvåras av det kompakta och fuktiga skiktet på metallytan. Uppkomsten av ett rostpansar torde begränsa korrosionen. Att korrosionshastigheten ofta minskar med tiden i sand kan nog tillskrivas tillkomsten av ett rostpansar. Lagg märke till att det inte här är fråga om passivering av metallytan i egentlig mening.

Av försöken i (III) att döma är korrosionen katodiskt reglerad (kontrollerad) från vattenmättnadsgraden ungefär 22 vol-% och fram till vattenmättnad av jorden. Enligt Tomashov (36) är

korrosionen till övervägande del katodiskt reglerad i de allra flesta jordar med undantag för mycket torr jord, där den anodiska regleringen överväger.

Sammanfattningsvis kan konstateras att inverkan av vattenhalten på korrosionshastigheten hos kolstål är komplex och att det råder en dualism mellan tillgången på vatten på metallytan och syretransporten genom jorden, som snabbast möjligt sker i torr jord.

7.2 Groppfrätning

I undersökningen (III) konstaterades kraftig groppfrätning, särskilt vid den optimala vattenhalten 6 mass-%. Vidare noterades att provplåtar, just vid vattenhalten 6 mass-%, hade partier med "metallblankt" utseende och avsaknad av korrosionsprodukter.

Att provplåtarna uppvisade detta utseende måste sammanhånga med bildandet av korrosionsceller på metallytan. I detta fall antagligen en liten (kort) makrocell. Det är vidare troligt att korrosionscellen fungerade som en makroluftningscell.

Områdena med "metallblankt" utseende hade troligen högre vattenhalt än andra partier på provplåtar, kanske beroende på något varierande packningsgrad i jorden. Områden utan korrosionsprodukter har blivit anod i cellen och områdena på metallytan med lägre vattenhalt har följaktligen blivit katod. På grund av korrosionsprocessen har pH-värdet på metallytan med "metallblankt" utseende minskat. Det låga pH-värdet har medfört att Fe^{2+} -jonerna hållits kvar i lösning och inte utfällts som korrosionsprodukter på metallytan. Fe^{2+} -jonerna har sedan transporterats bort från metallytan via migration och diffusion. Järnjoner har därefter utfällts ett stycke bort från metallytan i jorden, där syretillförseln är snabbare och pH-värdet högre. Uppkomsten av en makroluftningscell kan förklara att det anodiska området saknar korrosionsprodukter och att kraftiga angrepp uppstått just där.

Vidare uppstår mikroceller på metallytan av olika anledningar (36). I delrapport (III) konstaterades att groppfrätningshastigheten på kolstål ökade med vattenhalten i följande ordning: lägst groppfrätningshastighet vid låg vattenhalt, högre groppfrätningshastighet vid hög vattenhalt och högst groppfrätningshastighet vid den optimala vattenhalten, 6 mass-%.

Att groppfrätningshastigheten följer detta mönster torde bero på att mikroluftningsceller uppstår. Det faktum att låg groppfrätningshastighet uppmättes i vattenmättad eller nästan vattenmättad jord styrker denna förmodan.

I laboratorieundersökningar av Kuznetsova m fl (58) i sand med olika vattenkvot, 10 mass-% och vattenmättad sand med vattenkvoten 20 mass-%, framkom att korrosionen på kolstål var jämn i vattenmättad jord, men i jord med vattenkvoten 10 mass-% erhöles angrepp mera fläckvis på metallytan med också groppfrätning som följd.

Arpaia m fl (59) sätter groppfrätning på kolstål i sand i samband med luftningsceller. Också tyska undersökningar av Funk m fl (43) och Hildebrand och Schwenk (49) tillskriver mikroceller

uppkomsten av gropfrätning på kolstål i sand.

Vid fältundersökningar vid Korrosionsinstitutet konstaterades att både den jämna korrosionshastigheten och gropfrätningshastigheten på kolstål var högre i sandfyllning än i omgivande naturlig, omgrävd jord (60, 61). Detta faktum samt att gropfrätningshastigheten för kolstål var oväntat hög i sand måste bero på utbildningen av mikroluftningsceller.

Sammanfattningsvis torde gropfrätningen i undersökningen (III) kunna förklaras med uppkomsten av en liten makroluftningscell samt mikroluftningsceller vid den optimala vattenhalten 6 mass-%. Gropfrätningen vid låg vattenhalt kan tillskrivas utbildningen av mikroluftningsceller på metallytan. På grund av långsam syretillförsel blir effekten av mikroluftningsceller liten vid hög vattenhalt.

7.3 Diskussion av övriga iakttagelser vid korrosionsförsöken i vällyftad jord

Lokal höjning av jordens pH-värde

I jorden närmast provplåtarna konstaterades en lokal höjning av jordens pH-värde (III). Korrosionen påverkade således pH-värdet hos jorden i närheten av provplåtarna. Katodreaktionen vid korrosionsprocessen medför en alkalisering av metallytan. Denna alkalisering av metallytan gör det möjligt att bli basiska metallsalter kan utfällas som korrosionsprodukter på metallytan.

Hur pH-värdet på metallytan utvecklas under korrosionsförloppet är mindre känt. I referens (58) citeras arbeten av Lepin' m fl (62, 63). Av referens (58) framgår det att för korrosion av järn i obuffrade, naturligt luftade lösningar med pH-värdet mellan 4 och 10 stabiliserades pH-värdet vid ungefär 7 i en liten vätskevolym omkring järnelektroden. Denna effekt tillskrevs de buffrande egenskaperna hos korrosionsprodukten, järn(III)hydroxid.

Huruvida det skall uppstå lokala pH-effekter måste i hög grad bero på buffertkapaciteten hos jordsystemet fast fas-porvatten. I försöken i (III) hade sanden och provlösningen mycket låg buffertkapacitet.

Dessa pH-effekter som beskrivs i (III) kan inte till fullo förklaras, men att korrosionen påverkar jorden närmast plåtarna är tydligt.

Spridning i korrosionshastighet mellan provplåtar

I undersökningen (III) noterades det, att i de fall man fått en stor spridning i korrosionshastighet hos provplåtarna på en och samma plåtrad, var den mest angripna plåten placerad ytterst i plåtraden.

Det är troligt att transporten av syrgas var snabbast till de ytterst belägna plåtarna och detta medförde en högre korrosionshastighet.

Denna effekt torde inte gå att - åtminstone till övervägande del - tillskriva någon kanteffekt med lösare packad jord närmast väggarna i försökscylindrarna. En annan teori är att den ytterst placerade provplåten har, så att säga, en sida av provplåten fri utan skärmning från de andra plåtarna. De mitterst placerade plåtarna skulle då skämmas ur diffusionssynpunkt av närheten till de andra plåtarna.

7.4 Inverkan av jordens pH-värde på korrosionshastigheten

Av undersökningen (III) framgår att effekten av jordens vattenhalt dominerade klart över effekten av jordens pH-värde för kolstål.

Eftersom korrosionen varierar kraftigt med vattenhalten och att en liten ändring i vattenhalt kan medföra stor skillnad i korrosionshastighet, är det inte lätt att särskilja effekten från jordens pH-värde. Det betyder att den centrala frågan hur stort tillskott försurningen ger till den vanliga korrosionen ovan grundvattennivå är till viss del fortfarande obesvarad.

7.5 Slutord

I föreliggande rapport har framför allt korrosionen i välluftad jord behandlats. Inverkan av jordens vattenhalt på korrosionsprocessen har härvid speciellt beaktats. Detta var nödvändigt för att skapa bättre förståelse för korrosionsförloppen och också för försurningens inverkan på korrosionen samt inte minst för att skapa en grund för fortsatt experimentell verksamhet.

Av undersökningarna framgår att det är korrosionen i välluftad jord ovan grundvattennivå som är av verklig betydelse för tekniska konstruktioner. Det är också för korrosionsförloppen i välluftade jordar som fortsatta forskningsinsatser bör göras.

8 INVERKAN AV LUFTNINGSCELLER PÅ KORROSIONEN

Levlin (64) har i ett intressant arbete undersökt vattenhaltens och försurningens inverkan på luftningsceller på segjärn. I försöken placerades en elektrod - anoden - i lera och en elektrod - katoden - i sand. Cellströmmen mellan elektroderna uppmättes. Anoden i cellen korroderade dels pga effekten från luftningscellen, dels genom egenkorrosion. Katoden i cellen korroderade genom egenkorrosion. Med egenkorrosion menas "vanlig" korrosion på elektroderna utan effekt av luftningscellen. Cellströmmen var ett mått på korrosionen orsakad av luftningscellen. Han undersökte uppkomsten av luftningsceller vid tre olika vattenhalter i jorden, simulerande tre olika grundläggande typfall:

- Korrosion i vattenmättad jord - representerade förhållanden under grundvattennivån.
- Korrosion i torr jord - representerande förhållanden högt ovanför grundvattennivån.
- Korrosion i partiellt torr jord - representerande förhållanden just ovan grundvattennivån.

Levlin kom fram till att inverkan av luftningsceller var mycket liten i speciellt vattenmättad jord, men också i torr jord. I partiellt torr jord var effekten av luftningscellen störst.

I undersökningen framkom att effekten av luftningscellen påverkades av:

- syretillförseln till katoden i cellen
- jordens resistivitet.

Försurning påverkade jordens resistivitet. Resultaten kan för de olika typfallen sammanfattas enligt:

Vattenmättad jord

Mycket liten effekt erhöles av luftningscellen på korrosionen. I detta fall begränsade syretillförseln korrosionen pga luftningscellen. Försurning hade ingen effekt på cellströmmen eftersom cellen inte var resistansstyrd. Båda elektroderna korroderade med jämn korrosion genom egenkorrosion oberoende av varandra.

Torr jord

Liten effekt erhöles av luftningscellen på korrosionen. Cellen var i detta fall resistivt reglerad, dvs korrosion begränsades av resistansen i cellen. Tillsats av vatten minskade resistansen i cellen och cellströmmen ökade. Cellströmmen ökade något mer vid surt "regn". Elektroderna korroderade i huvudsak oberoende av varandra pga egenkorrosion. Elektroden i sand korroderade mer än elektroden i lera.

Partiellt torr jord

I den partiellt torra jorden var effekten av luftningscellen störst och den största försurningseffekten märktes här.

Resultaten från Levlins undersökning är i mycket god samklang med erhållna resultat i delrapport (III). I vattenmättad jord var korrosionen i allmänhet låg. Det värsta angreppet erhöles vid en optimal vattenhalt - oavsett om det gäller korrosionen på provplåtarna i föreliggande undersökning eller korrosionen i Levlins försök (64) med makroluftningcell. I jord med låg vattenhalt minskade korrosionshastigheten, jämfört med vid "optimal" vattenhalt, både vid försöken med provplåtar och vid försöken med luftningsceller.

För korrosion orsakad av luftningsceller gäller att effekten av vattenhalten - som påverkar både syretillförsel och resistivitet - dominerar klart över försurningseffekten.

Den elektriska korrosionskretsen vid makroluftningsceller

Beträffande effekter av luftningsceller på korrosionen har också areaförhållandet katod/anod mycket stor betydelse. Generellt gäller att effekten av luftningscellen ökar med ökande areaförhållande katod/anod. Hur areaförhållandet inverkar mera specifikt på cellströmmen och på korrosionen av anoden har ingående diskuterats för olika typfall av Mansfeld (65).

Vidare bör det tilläggas att flera olika resistanser, förutom jordresistansen där jordresistiviteten inverkar, påverkar effekten av luftningscellen.

I **figur 8** visas ur elektrisk synvinkel en lång makroluftningscell på en rörledning med skyddsbeläggning, t ex en vattenledning. Den drivande spänningen i kretsen är skillnaden i korrosionspotential mellan anod- respektive katodyta. Korrosionspotentialen för kolstål påverkas i sin tur kraftigt av jordens vattenhalt (II, III).

I jord med snabb syretillförsel bildas en katodyta på ett område på röret med en skada i skyddsbeläggningen. Vid ett annat skadeställe i skyddsbeläggningen på röret bildas i jord med långsam syretillförsel en anodyta.

Om man följer strömmens väg i den elektriska kretsen så kan tre resistanser identifieras vid katodytan: utbredningsresistansen, resistansen i skadan i beläggningen "hålresistansen" och den elektrokemiska polarisationen uttryckt som resistans.

Utbredningsresistansen uppstår på grund av strömkoncentrationen i jorden mot skadestället. Utbredningsresistansen och resistansen i skadan i beläggningen beräknas för en cirkulär skada i beläggningen enligt (66):

$$R_{\text{utb}} = \rho / (2 \cdot d)$$

respektive

$$R_{\text{hål}} = (4 \cdot l \cdot \rho) / (\pi \cdot d^2)$$

där

R_{utb} = utbredningsresistans, Ω

$R_{\text{hål}}$ = resistans i skadeställe, Ω

ρ = resistivitet, $\Omega \cdot \text{m}$

d = skadeställets diameter, m

l = skyddsbelägningens tjocklek, m

Om en effektiv makroluftningscell skall uppstå bör skadan i belägningen vid katodytan vara stor i jämförelse med skadan i anodytan. Om så är fallet kan syrgasreduktionen på en större elektrodarea medföra en större korrosionsström. Ett annat skäl är att vid stor katodyta begränsas strömmen inte av utbredningsresistansen och resistansen i skadestället.

Den elektrokemiska polarisationen består väsentligen av:

- aktiveringspolarisation
- koncentrationspolarisation
- resistanspolarisation.

Aktiveringspolarisation beror av kinetiken och reaktionshämmningar för elektrodreaktionerna.

Koncentrationspolarisation beror på transporthämning för ett reagerande ämne vid elektrodytan. Om ingen koncentrationspolarisation skall uppstå krävs att transporten av reagerande ämnen till elektrodytan sker med samma hastighet som de förbrukas i elektrodreaktionen. För en arbetande luftningscell krävs således att transporten av syrgas är tillräckligt snabb till katodytan för att undvika stor koncentrationspolarisation. I jord med långsam syretillförsel blir koncentrationspolarisationen stor och effekten av luftningscellen uteblir eller åtminstone begränsas kraftigt.

Resistanspolarisation innebär att ett skikt eller en beläggning på metallytan ger upphov till ett resistivt spenningsfall.

Två resistanser i rörledningen, nämligen resistansen i själva röret och resistanserna i rörfogarna, inverkar också på den totala resistansen i kretsen. Speciell betydelse har resistansen i rörfogarna. Vid bedömning av resistansen i rörfogarna vid t ex gummiringstättade fogar, måste man också beakta möjligheten att strömmen kan transporteras via mediet på insidan av röret eller på utsidan via jorden.

Vid anodytan kan liknande resistanser identifieras som vid katodytan. Anodytan kan vid makroluftningsceller sakna fasta korrosionsprodukter - anodytan får då ett "metallblankt" utseende.

de. För det fall att inga korrosionsprodukter utfälls på anodytan beror koncentrationspolarisationens storlek av hur snabbt järnjonerna transporteras bort från metallytan. Om däremot fasta korrosionsprodukter fälls ut på anodytan kan det ge upphov till viss resistanspolarisation.

Om skadestället i beläggningen vid anodytan är litet medför detta att metallupplösningen koncentreras till ett litet område och snabb gropfrätning kan uppkomma. Men det betyder också att utbredningsresistansen och resistansen i skadestället i beläggningen ökar i betydelse och kan i vissa fall t o m kontrollera effekten av luftningscellen. Resistiviteten precis vid anodytan påverkar utbredningsresistansen och resistansen i skadestället och har således stor betydelse för effekten av luftningscellen.

Slutligen påverkas den totala resistansen i den elektriska korrosionskretsen av jordresistansen mellan anod- och katodytan.

9 INVERKAN AV RESISTIVITET OCH TOTALACIDITET/TOTAL-ALKALITET PÅ KORROSIONEN

Jordresistivitet

Resistiviteten är en omhuldad jordparameter som alltid förs fram vid diskussion och bedömning av jordens korrosivitet. I allmänhet tillmäts jordresistiviteten en alltför stor betydelse som prognosinstrument vid bedömning av korrosionsrisker i jord. Det är nog så att parametrar som går (åtminstone skenbart) lätt att mäta är övervärderade.

Jordresistiviteten bestäms av en rad faktorer. Nedanstående uppräkningslista är i huvudsak enligt (51, 67):

- konduktiviteten hos jordens fasta fas
- jordvattnets konduktivitet
- porositeten
- vattenhalten
- någon slags strukturfaktor i jorden som tar hänsyn till strukturen hos porssystemet i jorden
- jordvattnets temperatur.

Störst inverkan på resistiviteten har vattenhalten och jonstyrkan hos jordvattnet (51).

Att jordresistiviteten beror av så många parametrar betyder att resistiviteten samvarierar med andra jordparametrar av betydelse för korrosionen, t ex vattenhalten och kloridhalten. Det är därför möjligt att de samband som förs fram mellan resistivitet och korrosivitet är s k samspelseffekter.

Resistiviteten har större betydelse för korrosion orsakad av luftningsceller än korrosion orsakad av s k aggressiv jord på t ex provplåtar.

Tomashov (36) menar att resistiviteten har liten effekt på korrosionen orsakad av mikroceller. För korta makroluftningsceller - hit får man räkna fallet med att en lerklump ligger an mot en rörledning med "dålig" skyddsbeläggning och röret för övrigt ligger i sandfyllning - gäller att effekten av luftningscellen beror lite av jordresistiviteten (36).

Den största effekten av jordresistiviteten på luftningsceller avser långa makroluftningsceller.

Det vore för övrigt högst befogat att göra en kritisk litteraturgranskning avseende effekterna av luftningsceller och resistiviteten på korrosionen i jord. Litteraturgranskningen avseende dessa båda korrosionsorsaker skulle med fördel kunna kombineras i en gemensam undersökning. Traditionellt tillskrivs just luftningsceller och resistiviteten den största betydelsen för jordens korrosivitet.

Totalaciditet/totalalkalitet

Av litteraturgranskningen (2) framgår att sambanden mellan korrosionshastighet och totalaciditet som erhållits bygger på gamla undersökningar från 1930-talet.

I senare fältundersökningar (68) har inget samband erhållits mellan korrosionshastighet avseende jämn korrosion eller gropfrättningshastighet och totalaciditeten. I undersökningen erhöles för övrigt inga samband mellan korrosion och jordparametrar.

10 SLUTSATSER

Av undersökningen framgår följande slutsatser:

- Korrosionshastigheten var för kolstål, zink och koppar i vattenmättad jord strängt taget lika vid ett visst pH-värde oavsett om försurning skedde som svavel-, kväve- eller kombinerad svavel/kväveförsurning.
- För kolstål i vattenmättad jord steg korrosionshastigheten vid $\text{pH} < 5$. Påtaglig korrosionshastighet erhöles först vid pH-värden mindre än ca 4.
- Zinkens korrosionshastighet var hög i hela det undersökta pH-intervallet i vattenmättad jord. För pH-värden mindre än ca 5 steg korrosionshastigheten dramatiskt.
- Koppars korrosionshastighet var mycket låg över lag i vattenmättad jord. Samtliga i undersökningen uppmätta korrosionshastigheter är försumbara för en verklig konstruktions livslängd.
- För bly erhöles skillnad i korrosionshastighet i vattenmättad jord beroende på om jorden var svavelförsurad eller kväve- respektive svavel/kväveförsurad.
- I svavelförsurad vattenmättad jord var korrosionshastigheten för bly låg och ingen pH-effekt märktes på korrosionshastigheten. Vid kväve- eller svavel-/kväveförsurning steg korrosionshastigheten vid $\text{pH} < 5$.
- Korrosionshastigheten för kolstål var mycket högre i välluftad jord än i vattenmättad - eller i nästan vattenmättad jord.
- Inverkan av jordens vattenhalt på korrosionshastigheten för kolstål verkar dominera klart över inverkan av jordens pH-värde. Det är inte lätt att särskilja effekten av pH-värdet eftersom en liten ändring i vattenhalt kan medföra stor skillnad i korrosionshastighet.
- Vid en viss optimal vattenhalt erhöles maximal korrosion för kolstål - både i form av jämn korrosion och gropfrätning.
- För korrosion på segjärn orsakad av luftningsceller dominerade effekten av jordens vattenhalt, vilket i sin tur påverkade både syretillförseln och resistiviteten, klart över effekten av pH-värdet.

TACK!

Ett tack för goda råd i det experimentella arbetet i delundersökning (III) framförs till Jan Lindström, Avdelningen för hydroteknik, Sveriges Lantbruksuniversitet.

11 REFERENSER

- 1 BFRs programgrupp för försurningskorrosion: Försurningens inverkan på konstruktioner i mark och vatten. Förslag till forskningsprogram. G8:1989. Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm 1989.
- 2 Vinka, T-G: Miljöförsurningens inverkan på korrosionen hos konstruktioner i kontakt med jord och vatten. En kunskapssammanställning. Rapport R5:1991. Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm 1991.
- 3 Suzuki, I & Hisamatsu, Y & Masuko, N: Nature of atmospheric rust on iron. *Journal of the Electrochemical Society* 127(1980) s 2210-2215.
- 4 Werner, G & Backlund, A: Förstudie över arkeologiska bronsföremåls korrosion i jord. Stencil. Riksantikvarieämbetet, Stockholm 1990.
- 5 Chadwick, M J & Kuylenstierna, J C I: The relative sensitivity of ecosystems in Europe to acidic depositions. Stockholm Environmental Institute, Stockholm 1990.
- 6 Busch, J: Europas känsligaste områden. *Sveriges Natur*. Årgång 82, nr 2, 1991. s 48-49.
- 7 Mapping critical loads for Europe (J-P Hettelingh, R J Downing & P A M de Smet, eds.). CCE Technical Report No. 1. Coordination center for Effects. National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven 1991.
- 8 Hur mycket svavel tål naturen? Naturvårdsverket informerar. Statens Naturvårdsverk, Solna 1990.
- 9 Brodin, Y-W: Miljömål och belastningsgränser (kapitel 2). I: Effekter av svavel- och kvävebelastning på skogsmark, yt- och grundvatten (Y-W Brodin, red). Rapport 3762. Statens Naturvårdsverk, Solna 1990. s 13-15.
- 10 Staaf, H: Mark (kapitel 4.1). I: Effekter av svavel- och kvävebelastning på skogsmark, yt- och grundvatten (Y-W Brodin, red). Rapport 3762. Statens Naturvårdsverk, Solna 1990. s 35-63.
- 11 Monitor 1981. Försurning av mark och vatten. Statens Naturvårdsverk, Solna 1981.
- 12 Falkengren-Grerup, U: Soil acidification and vegetation changes in deciduous forest in southern Sweden. *Oecologia* 70(1986) s 339-347.
- 13 Falkengren-Grerup, U: Long-term changes in pH of forest soils in southern Sweden. *Environmental Pollution* 43(1987) s 79-90.
- 14 Falkengren-Grerup, U & Linnermark, N & Tyler, G: Changes in acidity and cation pools of south Swedish soils between 1949 and 1985. *Chemosphere* 16(1987) s 2239-2248.

- 15 Falkengren-Grerup, U & Eriksson, H: Changes in soil, vegetation and forest yield between 1947 and 1988 in beech and oak sites of southern Sweden. *Forest Ecology and Management* 38(1990) s 37-53.
- 16 Falkengren-Grerup, U & Tyler, G: Changes in cation pools of the topsoil in south Swedish beech forests between 1979 and 1989. *Scandinavian Journal of Forest Research* 6(1991) s 145-152.
- 17 Hallbäcken, L & Tamm, C O: Changes in soil acidity from 1927 to 1982-1984 in a forest area of south-west Sweden. *Scandinavian Journal of Forest Research* 1(1986) s 219-232.
- 18 Tamm, C O & Hallbäcken, L: Changes in soil acidity in two forest areas with different acid deposition: 1920s to 1980s. *Ambio* 17(1988) s 56-61.
- 19 Stegmann, B: Försurningspåverkan på naturmark i ett 30-års-perspektiv. Skogsprovytor i Stockholms län. Rapport nr 4. Miljövårdsenheten, Länsstyrelsen i Stockholms län. Stockholm 1989.
- 20 Stegmann, B: Försurningspåverkan på mark under 25 år. Miljöfakta i Kronobergs län 1989:1. Länsstyrelsen i Kronobergs län, Växjö 1989.
- 21 Stegmann, B: Försurad skogsmark i Gävleborgs län 1949-1989. Rapport 1990:2. Miljövårdsenheten, Länsstyrelsen i Gävleborgs län, Gävle 1990.
- 22 Stegmann, B: Tillståndet i skogsmark i Gävleborg. Rapport 1991:2. Miljövårdsenheten, Länsstyrelsen i Gävleborgs län, Gävle 1991.
- 23 Gustafsson, J P & Jacks, G & Stegmann, B & Ross, H B: Soil acidity and adsorbed anions in Swedish forest soils - Long-term changes. Kommer att publiceras i *Agriculture, Ecosystems and Environment*, troligen under 1991.
- 24 Trädgårdh, K Fr: Protection against the underground corrosion of steel. Blå-vita serien nr 16. Kungl Vattenfallsstyrelsen, Stockholm 1956.
- 25 Arrhenius, O: The corrosion of steel in soil. *Tekniska skrifter* nr 159, utgivna av Svenska Teknologföreningen. Teknisk Tidskrifts förlag. Stockholm 1956.
- 26 Arrhenius, O: Soils and corrosion. *Bulletin* No. 46. IVAs Korrosionsnämnd, Stockholm 1965. (IVAs Korrosionsnämnd var föregångare till Korrosionsinstitutet).
- 27 Victor, V: Kraftledningsstolpar - korrosion och korrosionsskydd i jord. *Korrosion och Ytskydd*, Årgång 5, Nr 11, 1970. s 40-42.
- 28 Friberg, L & Andersson, A & Johansson, N & Nordberg, G & Skerfving, S: Hälsoeffekter och försurning. Rapport 3823. Statens Naturvårdsverk, Solna 1990.

- 29 Lekander, K: Försurningens inverkan på grundvatten kring konstruktioner i Göteborg. Licentiatuppsats. Geologiska institutionen, Chalmers tekniska högskola/Göteborgs universitet, Göteborg 1990.
- 30 Björkhem, G: Markkemi i Stockholms län. Skogsprovytor i Stockholms län. Rapport nr 5. Miljövårdsenheten, Länsstyrelsen i Stockholms län, Stockholm 1989.
- 31 Hultquist, G: Hydrogen evolution in corrosion of copper in pure water. *Corrosion Science* 26(1986) s 173-177.
- 32 Seo, M & Hultquist, G & Gråsjö, L & Sato, N: Hydrogen evolution kinetics in corrosion of copper, iron and zinc in water. Proc. 10th International congress on metallic corrosion, Madras 1987. Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd., New Dehli 1987. s 481-488.
- 33 Hultquist, G & Chuah, G K & Tan, K L: Comments on hydrogen evolution from the corrosion of pure copper. *Corrosion Science* 29(1989) s 1371-1377.
- 34 Simpson, J P & Schenk, R: Hydrogen evolution from corrosion of pure copper. *Corrosion Science* 27(1987) s 1365-1370.
- 35 Eriksen, T E & Ndalamba, P & Grenthe, I: On the corrosion of copper in pure water. *Corrosion Science* 29(1989) s 1241-1250.
- 36 Tomashov, N D: Theory of corrosion and protection of metals. MacMillan, New York 1966. Kapitel XV.
- 37 Recommendations for the protection of underground cables against corrosion. Chapter II: Ways of identifying corrosion and its causes, Edition 1961. International Telegraph and Telephone Consultative Committee (CCITT). Utges av Publications Service of the ITU, General Secretariat, Genève.
- 38 Grauer, R: Feste Korrosionsprodukte - I. Magnesium, Zink, Cadmium, Blei und Kupfer. *Werkstoffe und Korrosion* 31(1980) s 837-850.
- 39 Sederholm, B & Vinka, T-G: Korrosion på metaller i försurad jord - laboratorie- och fältförsök. Delrapport. KI Rapport 1989:1. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1989.
- 40 Schaschl, E & Marsh, G A: Some new views on soil corrosion. *Materials Protection* 2(1963) No. 11, s 8-17.
- 41 Gupta, S K & Gupta, B K: The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel. *Corrosion Science* 19(1979) s 171-178.
- 42 Eriksson, F: Opublicerad rapport avseende standardiseringsarbete inom ISO, 1984.
- 43 Funk, D & Hildebrand, H & Prinz, W & Schwenk, W: Korrosion und kathodischer Korrosionsschutz von unlegiertem Stahl in Sandböden. *Werkstoffe und Korrosion* 38(1987) s 719-724.

- 44 Murray, J N & Moran, P J: Influence of moisture on corrosion of pipeline steel in soils using in situ impedance spectroscopy. *Corrosion* 45(1989) s 34-43.
- 45 Eriksson, F: Korrosionsprovningmetod för bromsrör. KI Rapport 1978:1. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1977.
- 46 Eriksson, F & Kucera, V: An accelerated corrosion test for brake tubing - Complementary investigation. KI Rapport 1981:5. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1981.
- 47 Eriksson, F & Kucera, V: An accelerated corrosion test for vehicle brake tubing. *Materials Performance* 21(1982) No. 8, s 19-23.
- 48 Wranglén, G: Metallens korrosion och ytskydd. Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967. s 136-137.
- 49 Hildebrand, H & Schwenk, W: Untersuchungen zur Korrosion von unlegiertem Stahl in Erdböden mit und ohne Elementbildung. *Werkstoffe und Korrosion* 29(1978) s 92-97.
- 50 Glinski, J & Stepniewski, W: Soil aeration and its role for plants. CRC Press, Boca Raton, Florida 1985.
- 51 Camitz, G: Korrosionsundersökningar i jord. Bestämning av jordars resistivitet. Bulletin nr 88. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1980.
- 52 Magnusson, M & Rasmuson, A: Transportberäkningar på vitteringsförloppet i gruvavfall. Rapport snv pm 1689, Statens Naturvårdsverk, Solna 1983.
- 53 Armstrong, W: Aeration in higher plants. *Advances in Botanic Research* 7(1979) s 225-332.
- 54 van Brakel, J & Heertjes, P M: Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17(1974) s 1093-1102.
- 55 Edling, P: Soil air. Volume and gas exchange mechanisms. Rapport 151. Avdelningen för lantbrukets hydroteknik. Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala 1986.
- 56 Magnusson, M & Rasmuson, A: Gas diffusion in unsaturated porous media. Rapport snv pm 1843. Statens Naturvårdsverk, Solna 1984.
- 57 Collin, M & Rasmuson, A: Gas diffusion in unsaturated porous media II. Report 3297. Statens Naturvårdsverk, Solna 1987.
- 58 Kuznetsova, E G & Remezkova, L V & Mednikov, A V: Effects of pH on the anodic characteristics of carbon steel in soil containing various amounts of moisture. *Protection of Metals* 24(1988) s 13-19.
- 59 Arpaia, M & Pernice, P & Costantini, A: Mechanisms of steel corrosion in clay and sandy soils. Proc. 2nd International conference on corrosion, CEOCOR. Napoli 1989. s 67-76.

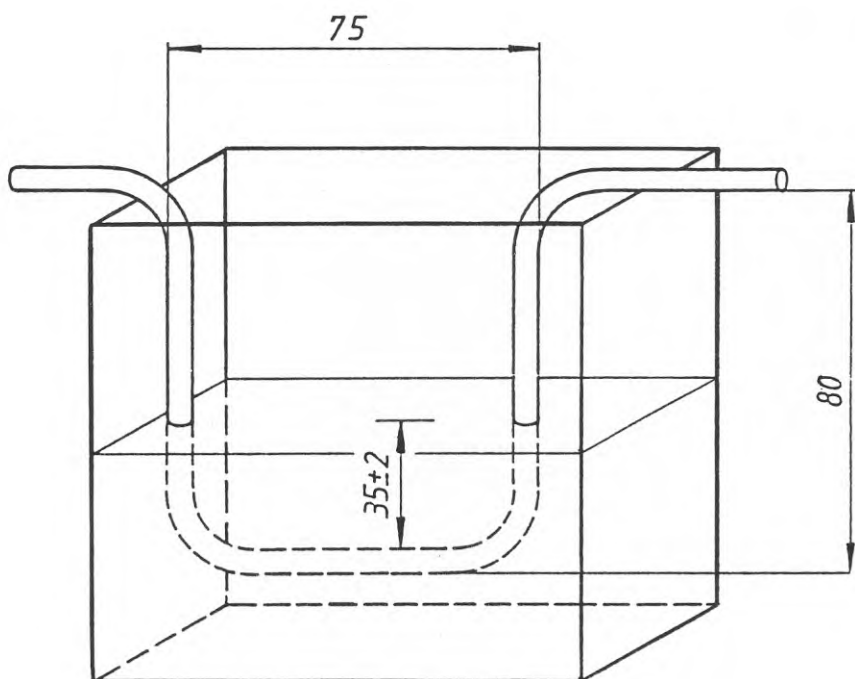
- 60 Camitz, G & Vinka, T-G: Corrosion of steel and metal-coated steel in Swedish soils - effects of soil parameters. I: Effects of soil characteristics on corrosion. ASTM STP 1013 (V Chaker & J D Palmer, Eds.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1988. s 37-53.
- 61 Camitz, G & Vinka, T-G: Influence of some soil parameters on the corrosion of steel in Swedish soils. Proc. 2nd International conference on corrosion, CEOCOR. Napoli 1989. s 77-90.
- 62 Lepin' L K & Vaivade, A Ya. Zhurnal Fizicheskoi Khimii 28(1954) s 435.
- 63 Lepin' L K & Vaivade, A Ya & Oms, Z F. Zhurnal Fizicheskoi Khimii 29(1955) s 350.
- 64 Levlin, E: Corrosion of underground structures due to acidification: laboratory investigation. British Corrosion Journal 26(1991) s 63-66.
- 65 Mansfeld, F: Area relationships in galvanic corrosion. Corrosion 27(1971) s 436-442.
- 66 von Baeckmann, W & Schwenk, W & Prinz, W: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes. Dritte Auflage. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989.
- 67 Laurent, G: Resistivitet hos berg och jord i Sverige. TELE nr 2 1968 s 1-19.
- 68 Penhale, H R: Corrosion of mild steel plates in some New Zealand soils, after 20 years. New Zealand Journal of Science 27(1984) s 57-68.

TABELL 1. Kritiska belastningsgränser och -riktvärden samt aktuell belastning för svavel och kväve för Sverige (9).

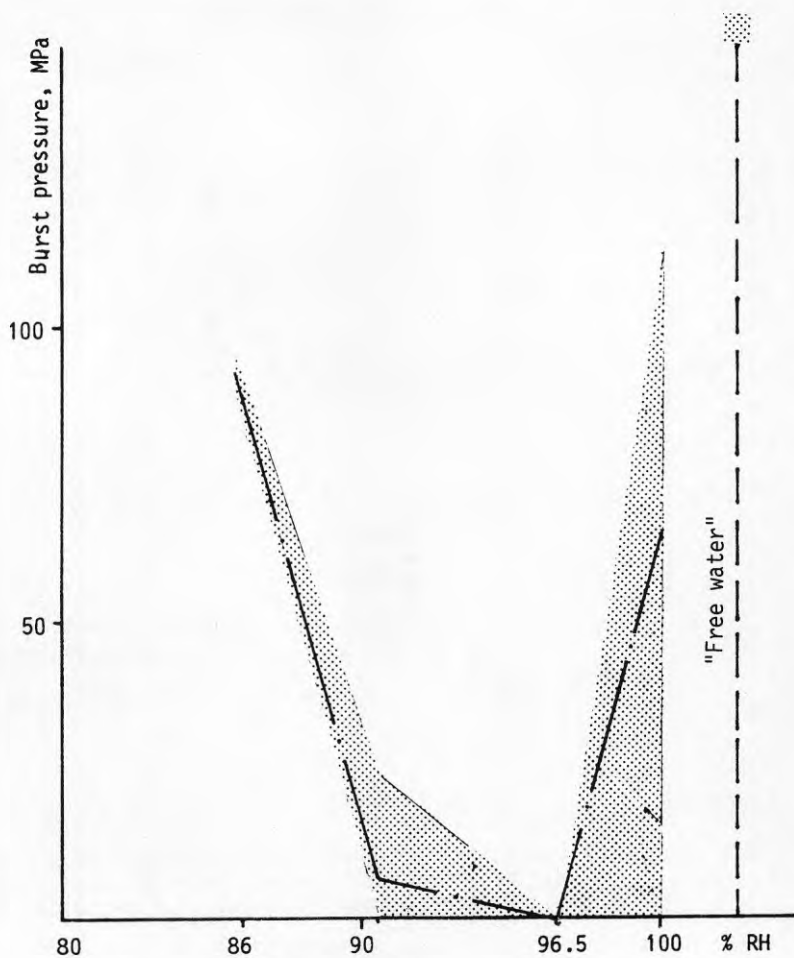
	Svavel kg/ha år	Kväve kg/ha år
Kritisk belastning	3-8	5-15
Belastningsriktvärde		
Götaland	5	10
Svealand	5	8
Norrländ	3	6
Aktuell belastning	3-25	3-25

TABELL 2. Diffusionskoefficienter för syrgas i luft och vatten vid olika temperaturer (53).

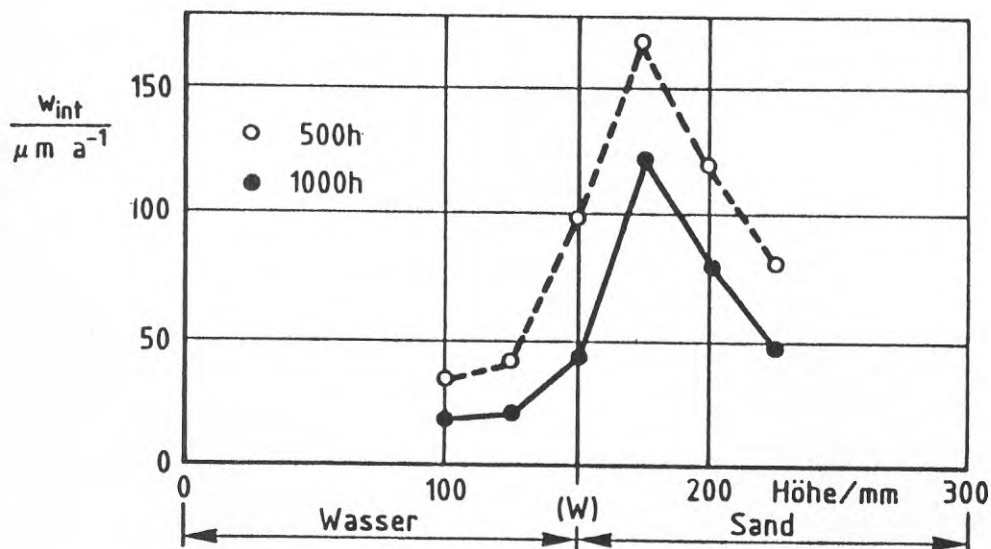
Temperatur °C	Diffusions- koefficient i luft m ² /s	Diffusions- koefficient i vatten m ² /s
0	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$0,99 \cdot 10^{-9}$
10	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-9}$
20	$2,01 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-9}$



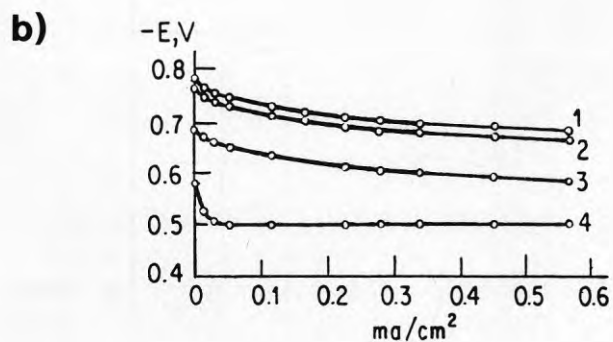
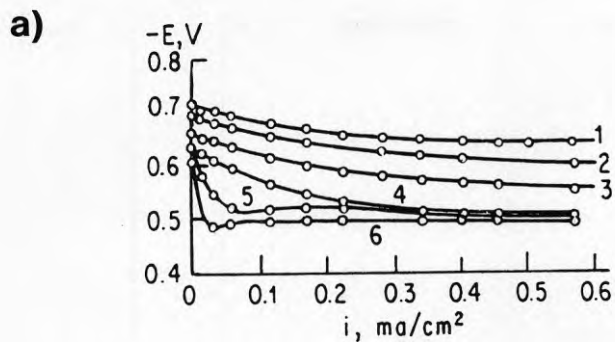
FIGUR 1. Korrosionsprovning av U-formade bromsrör i sand-/lera-blandning. I provkärlet, som fylldes till hälften med jord, placerades sex bromsrör. Figur ur (42).



FIGUR 2. Sprängtryck för bromsrör av kolstål som exponerats i sand-/lerblandning i provkammare med olika relativ fuktighet i luften vid 35°C under 14 dygn. Det prickade fältet i diagrammet anger intervallet för högsta och lägsta sprängtryck för sex bromsrör som exponerats i samma provkärl. Figur ur (42).



FIGUR 3. Korrosionshastigheten för kolstål som exponerats på olika provnivåer i sand under 500 respektive 1000 timmar. Sanden fuktades med vattenledningsvatten genom kapillär stigning. "Grundvattennivån" i provkärnen hölls konstant under försökens gång på höjden 150 mm. Figur ur (43).



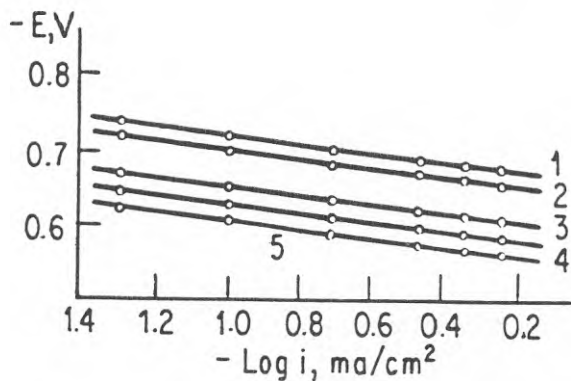
FIGUR 4. Anodiska polarisationskurvor för rent järn i jord med olika vattenkvot.

- a) Sandig jord
b) Lerig jord

Vattenkvot i jorden:

- 1) 20%
2) 15%
3) 10%
4) 5%
5) 2,5%
6) Lufttorkad jord

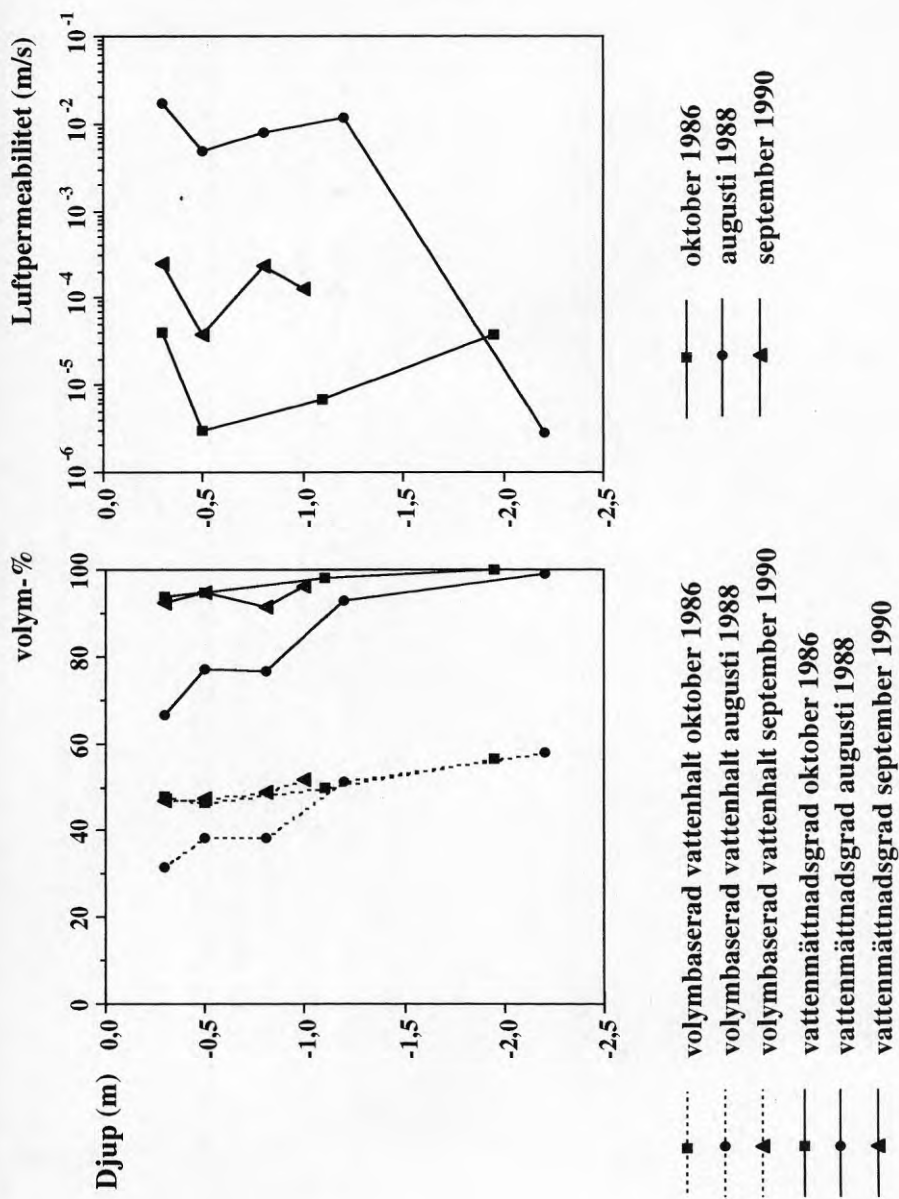
Vätskan tillsattes jorden som 10% NaCl-lösning.
Figurer ur (36).



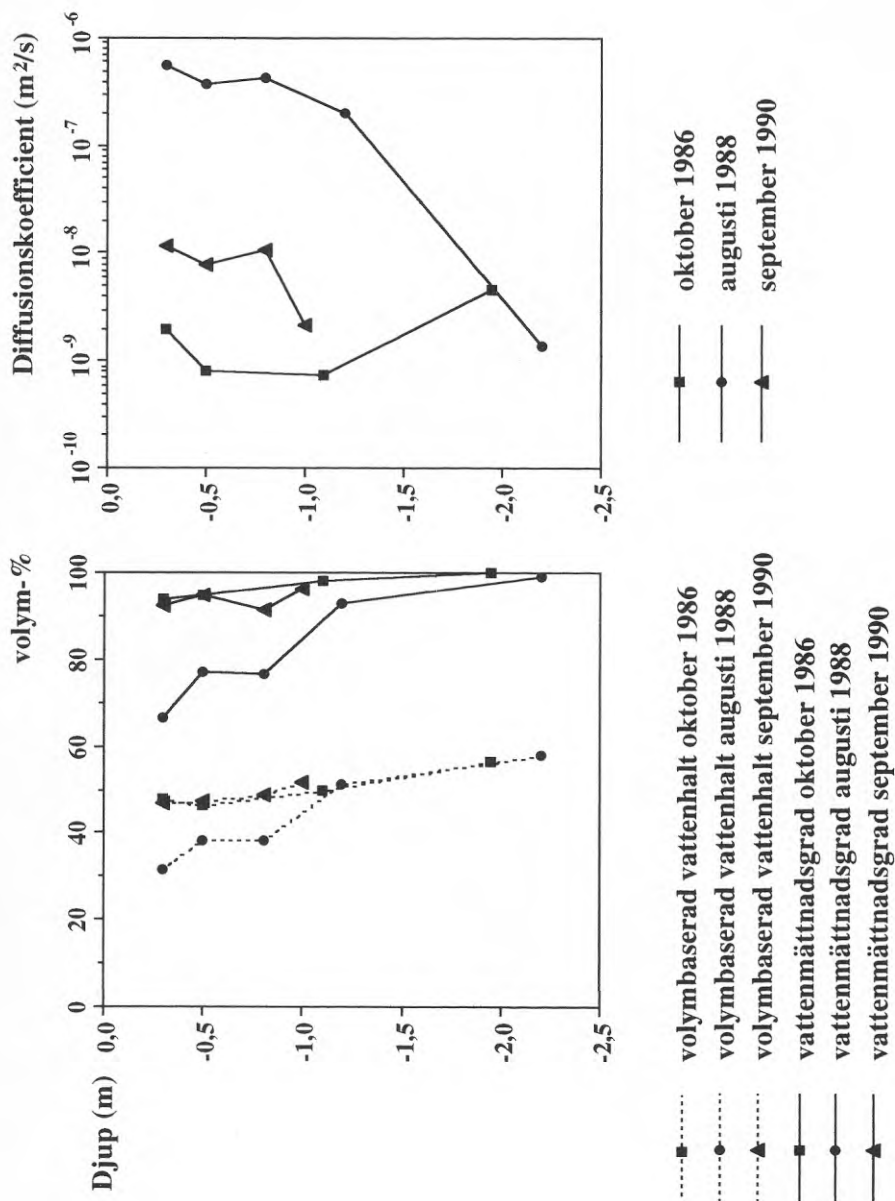
Anodic Polarization Curves for an Iron Electrode in Moist Sandy and Clayey Soils, in Semilogarithmic Coordinates.

- (1) clayey soil with 20% moisture; (2) clayey soil with 15% moisture;
 (3) sandy soil with 15% moisture; (4) clayey soil with 10% moisture;
 (5) sandy soil with 10% moisture.

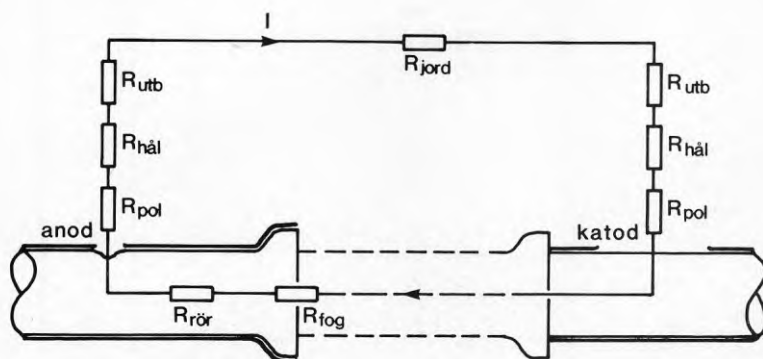
FIGUR 5. Anodiska polarisationskurvor för rent järn i sandiga och leriga jordar med olika vattenkvot. Figur ur (36).



FIGUR 6. Uppmätt vattenhalt, vattenmättnadsgrad och luftpermeabilitet vid tre tillfällen för olika djup vid Korrosionsinstitutets provningsplats i Kramfors. Jorden är omgrävd och jordarten är siltig lera.



FIGUR 7. Uppmätt gasdiffusionskoefficient i jord vid tre tillfällen för olika djup vid Korrosionsinstitutets provningsplats i Kramfors. Jorden är omgrävd och jordarten är siltig lera.



FIGUR 8. Elektrisk krets för lång makroluftningscell på rörledning med skyddsbeläggning, t ex vattenledning.

Teckenförklaring:

R_{utb} = utbredningsresistans

$R_{hål}$ = resistans i hål i skyddsbeläggning

R_{pol} = elektrokemisk polarisation uttryckt som resistans

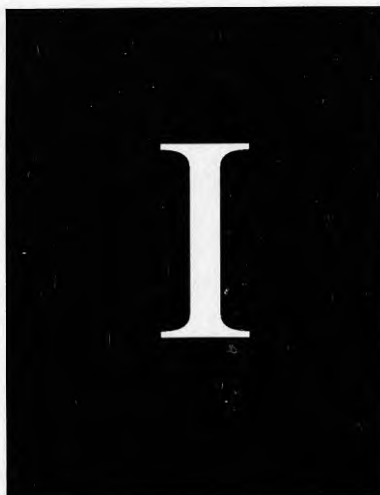
R_{fog} = resistans över rörfogar

$R_{rör}$ = resistans i röret

R_{jord} = resistans i jord

**KORROSION PÅ METALLER I VATTENMÄTTADE JORDAR
MED OLIKA SURHETSGRAD**

**Bror Sederholm
Tor-Gunnar Vinka**



SAMMANFATTNING

Avsikten är att undersökningen skall leda till bättre förståelse av grundläggande samband mellan korrosionen och markförsurningen. Dessa kan sedan användas som underlag för bedömning av markförsurningens inverkan på korrosionen hos olika material.

Vid denna laboratorieundersökning har försurningspåverkad korrosion simulerats i artificiellt svavel-, kväve- respektive svavel/kväveförsurade vattenmättade jordar. Försöken påminner om de korrosionsförhållanden som förekommer i naturlig jord under grundvattenytan. Undersökningen har omfattat exponering av fyra viktiga konstruktionsmaterial: kolstål, zink, koppar och bly.

Undersökningarna i försurad jord på laboratorium har givit följande resultat:

- Korrosionshastigheterna hos kolstål ökade signifikant i både svavel-, kväve- och svavel/kväveförsurad jord med sjunkande pH-värde i jorden. Ökningen av korrosionshastigheten hos stål var liten i pH-intervallet 5-7. I pH-intervallet 4-5 var ökningen påtaglig och i intervallet 3-4 steg korrosionshastigheten drastiskt.
- Zinkens korrosionshastighet i det undersökta pH-intervallet var hög och ökade påtagligt med sjunkande pH-värde både i svavel-, kväve- och svavel/kväveförsurad jord.
- Koppars korrosionshastighet i det undersökta pH-intervallet var låg och ökade något med sjunkande pH-värde både i svavel-, kväve- och svavel/kväveförsurad jord.
- Korrosionshastigheten hos kolstål, zink respektive koppar var lika vid de undersökta pH-värdena oavsett om försurningen åstadkommit med svavelsyra, salpetersyra eller blandning av svavelsyra/salpetersyra.
- Korrosionshastigheten för bly steg avsevärt vid $\text{pH} < 5$ vid kväve- eller svavel/kväveförsurning medan i princip ingen inverkan av pH kunde konstateras vid svavelförsurning. Korrosionshårdigheten hos bly är beroende av om jorden är svavelförsurad eller kväveförsurad.

INNEHÅLL

1	BAKGRUND	4
2	SYFTE	5
3	EXPERIMENTELL TEKNIK	6
3.1	Försöksuppläggning	6
3.2	Provmaterial	6
3.3	Försöksjord	6
3.4	Provberedning av försöksjord	6
3.5	Bestämning av korrosionshastighet	7
3.6	Bestämning av jordparametrar	7
4	RESULTAT	8
5	DISKUSSION	9
5.1	Svavelförsurade jordar	9
5.1.1	pH-värdets inverkan på korrosionshastig- heten	9
5.1.2	Totalaciditetens inverkan på korrosions- hastigheten	10
5.2	Kväveförsurade jordar	11
5.2.1	pH-värdets inverkan på korrosionshastig- heten	11
5.2.2	Totalaciditetens inverkan på korrosions- hastigheten	11
5.3	Svavel/kväveförsurade jordar	11
5.3.1	pH-värdets inverkan på korrosionshårdig- heten	11
5.3.2	Totalaciditetens inverkan på korrosions- hastigheten	12
5.4	Jämförelse av korrosionshastigheten mellan svavel-, kväve- och svavel/kväve- försurade jordar	12
6	SLUTSATSER	13
7	REFERENSER	15
	TABELL 1 - 7	16-17
	FIGUR 1 - 20	18-27

1 BAKGRUND

Markens förmåga att motstå försurning orsakad av deposition av svavel- och kväveföreningar är olika stor i olika regioner eftersom berggrunden och jordlagren har skiftande kemiska och fysikaliska egenskaper. Att stora delar av Sverige drabbas hårt av försurningen beror på att vår berggrund består av äldre, kalkfattiga bergarter, främst granit och gnejs, som är mycket svårvittrade (1).

Utifrån hittills utförda korrosionsundersökningar i fält kan man konstatera att det är svårt att urskilja inverkan av enskilda parametrar på korrosionen. I dagsläget vet man inte hur stor inverkan specifika försurningsparametrar har i förhållande till andra faktorer som inverkar på korrosionen. Det är sålunda viktigt att söka renodla försöken så att enbart den försurningsbetingade korrosionen kan särskiljas.

Delresultat från undersökningen har tidigare rapporterats (2). Föreliggande rapport har i huvudsak tidigare publicerats på engelska (3).

2 SYFTE

Syftet med undersökningen är att genom systematiska försök klarlägga hur markförsurningen påverkar korrosionen av tekniskt betydelsefulla material i jorden. Undersökningen avses leda till framtagande av grundläggande samband mellan korrosion och markförsurning, som därefter kan användas som underlag för en bedömning av markförsurningens inverkan på korrosionen hos olika material.

3 EXPERIMENTELL TEKNIK

3.1 Försöksuppläggning

Markförsurningens inverkan på olika metallers korrosionshastighet undersöktes i åtta försöksserier. Dessa försök avser att simulera förhållanden under grundvattennivån i en verklig jordprofil. Försöken utfördes sålunda i vattenmättade svavel-, kväve- och svavel/kväveförsurade jordar.

3.2 Provmaterial

Som provmaterial användes provplåtar av kolstål, zink, koppar och bly. Provplåtarnas storlek var 50 x 25 mm. Dessa rengjordes och avfettades noggrant i etanol och ångavfettades i triklor-etylen innan exponering. Den kemiska sammansättningen hos metallerna anges i TAB 1-4.

3.3 Försöksjord

I varje försöksserie användes två olika provjordar (TAB 5):

1. Provjord A: 94 mass-% urtvättad kvartssand med varierande kornstorlek och 6 mass-% kaolinlera.
2. Provjord B: 100 mass-% kaolinlera.

Den kemiska sammansättningen hos kaolinleran framgår av TAB 6. Kaolinleran, vars huvudbeståndsdel är lermineralet kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), är uppbyggd av alternerande skikt av Si-O tetraëdrar och Al-O-OH oktaedrar och är således ett s k två-skiktsmineral, FIG 1. Kaolinet är en vittringsprodukt från kalifältspat och förekommer i mindre mängd i de flesta jordar i Sverige (4). Katjonbyteskapaciteten är låg och den specifika ytan hos kaoliniten är liten jämfört med andra mineraler, TAB 7. Låg katjonbyteskapacitet (CEC) och liten specifik yta innebär att kaolinleran har låg buffertkapacitet jämfört med andra lermineraler och att den därmed är enkel att surgöra artificiellt.

3.4 Provberedning av försöksjord

I de olika försöksserierna användes försökskärl med en volym av 500 respektive 1000 ml som fylldes med provjord. Provjordarnas pH-värden varierades i pH-intervallet 3-7. Provjordar framställdes genom att en konstant mängd syra (svavelsyra, salpetersyra eller en blandning av svavelsyra och salpetersyra) och avjoniserat vatten tillsattes jorden under omröring. Eftersträvat pH-värde injusterades med natriumhydroxid.

Vid svavelförsurning av provjord A (ungefärlig massa 2 kg) tillsattes 12 ml 0,5 M svavelsyra. Den tillsatta mängden natriumhydroxid varierade mellan 0 och 25 ml beroende på vilket pH-värde som eftersträvades. Vid försurning av provjord B (ungefärlig massa 1,2 kg) tillsattes 45 ml 0,5 M svavelsyra och mängden natriumhydroxid varierade mellan 0 och 25 ml.

Vid kväveförsurning av provjord A (ungefärlig massa 8,0 kg) tillsattes 20 ml 0,5 M salpetersyra. Den tillsatta mängden natriumhydroxid varierade mellan 0 och 200 ml. Vid försurning av provjord B (ungefärlig massa 5,0 kg) var mängden salpetersyra 60 ml och mängden natriumhydroxid varierade mellan 0 och 860 ml.

Vid svavel/kväveförsurning av provjordarna tillsattes en blandning av 0,5 M svavelsyra och 0,5 M salpetersyra i volymförhållandet 3:2. Till provjord A (ungefärlig massa 8,0 kg) tillsattes 30 ml syrablandning. Den tillsatta mängden natriumhydroxid varierade mellan 0 och 390 ml. Vid försurning av provjord B (ungefärlig massa 5,0 kg) tillsattes 70 ml av den nämnda syrablandningen och mängden natriumhydroxid varierade mellan 0 och 1125 ml.

3.5 Bestämning av korrosionshastighet

I varje försökskärl exponerades tre plåtar stående i vertikalt läge, FIG 2. Provpåtarna exponerades under två månader i försöksjorden. Korrosionshastigheterna bestämdes som massförlust sedan de uppkomna korrosionsprodukterna avlägsnats genom betning.

Kolstålets korrosionsprodukter avlägsnades genom upprepad betning i Clarkes lösning (20 g/l Sb_2O_3 och 60 g/l $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i konc. HCl) vid rumstemperatur eller i konc. HCl och avjoniserat vatten i volymförhållandet 1:1 med tillsats av 3,5 g/l hexametylentetraamin vid rumstemperatur.

Zinkens korrosionsprodukter avlägsnades genom upprepad betning i kromsyralösning (200 g/l CrO_3 och 1 g/l BaCrO_4 i avjoniserat vatten) vid 80°C.

Koppars korrosionsprodukter avlägsnades genom upprepad betning i 10 vol-% svavelsyra och blyets korrosionsprodukter avlägsnades genom upprepad betning i ammoniumacetatlösning (250 g/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ i avjoniserat vatten) vid rumstemperatur.

3.6 Bestämning av jordparametrar

pH-värdet hos provjordarna bestämdes med kombinationselektrod. På grund av de höga vattenhaltarna i jordarna var det möjligt att mäta pH-värdet direkt i jorden (5). Det uppmätta pH-värdet motsvarar således $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$.

Jordens resistivitet mättes med hjälp av en instickselektrod enligt en metodik som används vid korrosionsundersökningar i jord (4).

Jordarnas totalaciditet bestämdes genom titrering med natriumhydroxid som tillsattes under kraftig omröring till dess pH-värdet 7 uppnåddes (5).

Vattenhalten hos provjordarna bestämdes genom att en mindre mängd (10-20 g) av jorden torkades i en värmeugn (24 h, 105°C). Den vid torkningen avgivna vattenmängden fastställdes.

4 RESULTAT

Inverkan av de olika försurade försöksjordarnas pH-värde på korrosionshastigheterna hos kolstål, zink, koppar och bly redovisas i FIG 3-6. Här redovisas korrosionshastigheten som medelvärde från tre provplåtar. Spridningen i korrosionshastighet mellan plåtarna var mycket liten.

Sambandet mellan olika svavel- resp kväveförsurade jordars I FIG 11-18 visas sambandet mellan olika försurade jordars totalaciditet och korrosionshastigheterna hos kolstål, zink, koppar och bly.

Generellt kan sägas att det inte förekom någon gropfrätning på provplåtar som exponerats i lera. Däremot konstaterades små frätgropar på kolstål - men inte på de andra metallerna - som hade exponerats i sand.

5 DISKUSSION

5.1 Svavelförsurade jordar

5.1.1 pH-värdets inverkan på korrosionshastigheten

Av de erhållna resultaten i FIG 3-6 framgår att det finns ett tydligt samband mellan korrosionshastigheten hos kolstål, zink respektive koppar och jordarnas pH-värden. Ett sådant samband föreligger däremot inte mellan bly korrosionshastighet och provjordarnas pH-värde.

Av resultaten i FIG 3-6 framgår också att korrosionshastigheten hos kolstål, zink och koppar ökade signifikant med sjunkande pH-värde i jorden. Ökningen av korrosionshastigheten hos kolstål var låg i pH-intervallet 5-7. I pH-intervallet 4-5 var ökningen påtaglig och i intervallet 3-4 steg korrosionshastigheten drastiskt.

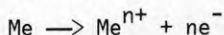
Zinkens korrosionshastighet ökade påtagligt med sjunkande pH-värde i jorden i hela det undersökta pH-intervallet.

Det skall poängteras att den uppmätta korrosionshastigheten hos koppar var mycket låg och ökningen i korrosionshastigheten vid minskande pH-värden var liten i absoluta tal.

För bly kunde konstateras en viss ökning i korrosionshastighet vid pH-värden understigande 4, för högre pH-värden var korrosionshastigheten relativt konstant. I sulfathaltiga miljöer passiveras bly genom att blyulfat ($PbSO_4$) bildas på metallytan. Potential-pH- diagram för bly-sulfatsystemet framgår av FIG 19. Av diagrammet framgår att blyulfat är stabilt i sur miljö. Blykorrosionen var låg, omkring $1 \mu\text{m}/\text{år}$, i hela det uppmätta pH-intervallet. Den låga korrosionshastigheten tyder på att blyet är passiverat av blyulfat. Att inte korrosionshastigheten ändras med sjunkande pH-värde beror sannolikt på nämnda passivering.

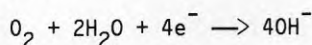
En möjlig förklaring till korrosionshastigheternas pH-beroende hos kolstål och zink är den inverkan som pH-värdet kan ha på de elektrokemiska reaktioner som gör sig gällande vid korrosionsprocessen. Vid korrosion av en metall sker två grundläggande elektrokemiska reaktioner - oxidation på anodytorna och reduktion på katodytorna.

Anodreaktionen kan uttryckas som:

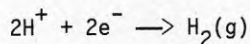


där Me = metall och är antingen Fe, Zn, Cu eller Pb.

Katodprocessen utgörs vanligen av reduktion av löst syrgas enligt:



eller av vätgasutveckling enligt:



Den förstnämnda reaktionen dominerar i neutrala miljöer medan i sura miljöer är vätgasutveckling den dominerande katodprocessen.

Vid korrosion av t ex kolstål kan båda katodreaktionerna pågå samtidigt. Vid pH-värden > ca 4 brukar dock syrgasreduktionen vara den dominerande processen. Med sjunkande pH-värde ökar hastigheten för den vätgasutvecklande katodreaktionen.

För kolstål vid lågt pH-värde, ca 4, ger vätgasutveckling ett markant tillskott till katodreaktionen och därmed till korrosionen. Kinetiken för vätgasutveckling på stål är gynnsam. Väteöverspänningen är ett mått på den kinetiska reaktionshämningen för vätgasutveckling och är relativt låg för kolstål.

I en undersökning av Higginson och White (9) har kolstål exponerats i syntetiskt gruvvatten med olika pH-värden. I det ena fallet exponerades kolstål i luftat vatten (syrehalten ungefär 6 mg/l och i det andra fallet i icke luftat vatten (syrehalten mindre än 0,1 mg/l). Resultat från undersökningen framgår av FIG 20. Man kan konstatera att korrosionshastigheten är mycket högre i luftat vatten än i icke luftat vatten. Korrosionshastigheten ökar dramatiskt vid pH 4 för båda fallen. För luftat vatten ger vätgasutvecklingen ett kraftigt bidrag till katodreaktionen vid pH < 4. Detsamma gäller för icke luftat vatten. För icke luftat vatten är korrosionshastigheten låg för pH > 4. Korrosionen är i detta fall proportionell mot den låga syrehalten. För både luftat vatten och icke luftat vatten gäller att korrosionshastigheten är konstant i pH-intervall 4-7.

För zink är väteöverspänningen högre än för stål. Det är därför troligt att effekten av vätgasutveckling som katodreaktion blir mindre för zink än för kolstål. När en färsk zinkyta utsätts för luftens syre bildas en tunn skyddsfilm av bl a basiskt zinkkarbonat $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. Biestek och Niemic (11) anger att tjockleken på skyddsfilmen är ca 10-20 nm. De anser vidare att bildningen av och stabiliteten hos skyddsfilmen till stor del beror på miljöns pH. Exponering i sura miljöer ökar sålunda upplösningen av zink och därmed korrosionshastigheten.

För koppar och bly är syrgasreduktionen den enda katodreaktion som är av betydelse under ifrågavarande förhållanden. För bly är vätgasutvecklingen så starkt kinetiskt hämmad att den saknar praktisk betydelse.

5.1.2 Totalaciditetens inverkan på korrosionshastigheterna

Provjordarnas totalaciditet avsatt mot korrosionshastigheterna hos kolstål, zink, koppar och bly redovisas i FIG 11-18. Av figurerna framgår att korrosionshastigheterna hos kolstål, zink och koppar ökar med ökad totalaciditet i jordarna. Detta gäller dock inte för bly.

5.2 Kväveförsurade jordar

5.2.1 pH-värdets inverkan på korrosionshastigheten i jordar

Av de erhållna resultaten i FIG 3-10 framgår att det finns ett tydligt samband mellan korrosionshastigheten hos kolstål, zink, koppar samt bly och provjordarnas pH-värde.

Av resultaten i FIG 3-10 framgår klart att korrosionshastigheten hos samtliga metaller ökade med sjunkande pH-värde. Korrosionshastigheten var något högre för samtliga metaller som exponerats i provjordar innehållande lera istället för sand. Ökningen av korrosionshastigheten hos samtliga metaller var låg i pH-intervallet 5-6. I pH-intervallet 4-5 var ökningen påtaglig och i intervallet 3-4 steg korrosionshastigheten markant.

Vid en jämförelse av de uppmätta korrosionshastigheterna hos de olika metallerna som antingen svavel- eller kväveförsurats visade resultaten att korrosionshastigheten hos bly ökade drastiskt vid exponering i kväveförsurade jordar. När det gällde korrosionshastigheterna hos kolstål, zink och koppar, som exponerats i kväveförsurade jordar, var dessa oförändrade jämfört med exponering i svavelförsurade jordar.

För bly kunde sålunda konstateras en kraftig ökning i korrosionshastighet vid pH-värde understigande 4, för högre pH-värden var korrosionshastigheten relativt konstant. I miljöer innehållande nitratjoner bildar bly dock lättlösliga korrosionsprodukter på metallytan. Dessa korrosionsprodukter bildar inte passiverande beläggningar.

5.2.2 Totalaciditetens inverkan på korrosionshastigheterna

Provjordarnas totalaciditet avsatt mot korrosionshastigheterna hos kolstål, zink, koppar och bly redovisas i FIG 11-18. Av figurerna framgår att korrosionshastigheterna hos samtliga undersökta metaller ökar med ökad totalaciditet i jordarna.

5.3 Svavel/kväveförsurade jordar

5.3.1 pH-värdets inverkan på korrosionshastigheten

Av de erhållna resultaten i FIG 3-10 framgår att det finns ett tydligt samband mellan korrosionshastigheten hos zink, koppar respektive bly och provjordarnas pH-värde. För kolstål finns ett tydligt samband enbart mellan korrosionshastigheten och sandjordarnas pH-värde. Ett sådant samband tycks däremot inte föreligga mellan kolstålets korrosionshastighet och lerjordarnas pH-värde.

Av resultaten i FIG 3-10 framgår klart att korrosionshastigheten hos zink, koppar, bly och kolstål som exponerats i sandjordar ökade med sjunkande pH-värde. Korrosionshastigheten var något högre för samtliga metaller som exponerats i provjordar innehållande lera istället för sand. Ökningen av korrosionshastigheten hos zink, koppar, bly och kolstål i sand var låg i pH-intervallet 5-6. I pH-intervallet 4-5 var ökningen påtaglig

och i intervallet 3-4 steg korrosionshastigheten markant. För kolstål som exponerats i lera med svavel/kväveförsurning erhålls ett svårförklarigt minimum vid ca pH 4,5, FIG 3 och 4.

De uppmätta korrosionshastigheterna hos de olika metallerna i svavel/kväveförsurade jordar var jämförbara med korrosionshastigheten i kväveförsurade jordar. Sålunda ökade korrosionshastigheten hos bly drastiskt vid exponering i svavel/kväveförsurade jordar jämfört med svavelförsurade jordar. När det gäller korrosionshastigheterna hos zink, koppar och kolstål i sandjord, som exponerats i svavel/kväveförsurade jordar, var dessa oförändrade jämfört med exponering i svavel- och kväveförsurade jordar.

5.3.2 Totalaciditetens inverkan på korrosionshastigheten

Provjordarnas totalaciditet avsatt mot korrosionshastigheterna hos kolstål, zink, koppar och bly redovisas i FIG 11-18. Av figurerna framgår att korrosionshastigheterna hos zink, koppar, bly och kolstål som exponerats i sand ökar med ökad totalaciditet i jordarna. Detta gällde dock inte för kolstål i lerjordar.

5.4 Jämförelse av korrosionshastighet mellan svavel-, kväve- och svavel/kväveförsurade jordar

För kolstål, zink och koppar är korrosionshastigheten praktiskt taget lika vid lika pH-värde oavsett om jorden försurats med svavelsyra, salpetersyra eller svavelsyra/salpetersyra, FIG 3-8.

För bly är korrosionshastigheten däremot avsevärt högre i kväve- och svavel/kväveförsurad jord än i svavelförsurad jord vid lika pH-värde, FIG 9-10.

6 SLUTSATSER

Av undersökningarna i vattenmättad jord med olika surhetsgrad framkom följande slutsatser:

Svavelförsurad jord

- Korrosionshastigheterna hos kolstål ökade signifikant med sjunkande pH-värde i jorden. Ökningen av korrosionshastigheten hos stål var låg i pH-intervallet 5-7. I pH-intervallet 4-5 var ökningen påtaglig och i intervallet 3-4 steg korrosionshastigheten drastiskt.
- Zinkens korrosionshastighet i det undersökta pH-intervallet var hög och ökade påtagligt med sjunkande pH-värde i jorden.
- Koppars korrosionshastighet var låg men ökade med sjunkande pH-värde i jorden.
- För bly konstaterades i princip ingen inverkan av pH förutom en viss ökning i korrosionshastighet vid pH-värden understigande 4. Sambandet mellan blyets korrosionshastighet och jordens pH-värde var inte lika påtaglig som för de andra metallerna.
- En ökad totalaciditet hos jordarna resulterade i en ökning av korrosionshastigheterna hos kolstål, zink och koppar.

Kväve- och svavel/kväveförsurad jord

- Korrosionshastigheterna hos kolstål, zink samt bly ökade signifikant med sjunkande pH-värde i jorden. Ökningen av korrosionshastigheterna hos de olika metallerna var låg i pH-intervallet 5-6. I pH-intervallet 4-5 var ökningen påtaglig och i intervallet 3-4 steg korrosionshastigheten drastiskt.
- Koppars korrosionshastighet var låg men ökade påtagligt med sjunkande pH-värde i jorden.
- Korrosionshastigheterna hos de olika metallerna var något högre i lerjordar jämfört med sandjordar.
- Korrosionshastigheten hos bly var mycket högre i kväve- och svavel/kväveförsurade jordar än i svavelförsurade jordar.
- En ökad totalaciditet hos jordarna resulterade i en ökning av korrosionshastigheten hos kolstål, zink, koppar och bly.

Jämförelse av försurningstypens inverkan på korrosionshastigheten

- Korrosionshastigheten hos kolstål, zink respektive koppar var i princip lika vid de undersökta pH-värdena oavsett om försurningen åstadkommit med svavelsyra, salpetersyra eller blandning svavelsyra/salpetersyra.
- Korrosionshastigheten för bly steg avsevärt vid $\text{pH} < 5$ vid kväve eller svavel/kväveförsurning medan i princip ingen inverkan av pH kunde konstateras vid svavelförsurning. Korrosionshårdigheten hos bly är således beroende av om jorden är svavelförsurad eller kväveförsurad.

7 REFERENSER

1. Försurning i dag och i morgon. Jordbruksdepartementet, Kommittén Miljö '82, Stockholm 1982.
2. Sederholm, B & Vinka, T-G: Korrosion på metaller i försurad jord - laboratorie- och fältförsök. Delrapport. KI Rapport 1989:1. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1989.
3. Sederholm, B & Vinka, T-G: Corrosion of metals in acid soil. Laboratory exposure. Progress report. I: Effects of water and soil acidification on corrosion (V. Kucera, ed.). Miljörapport 1990:9. Nordiska Ministerrådet, Köpenhamn 1990. s 150 - 169.
4. Troedsson, T & Nykvist, N: Marklära och markvård. Almqvist & Wiksell, Stockholm 1973.
5. Camitz, G: Korrosionsundersökningar i jord. Anvisningar för bestämning av jordars pH-värde. Bulletin nr 89. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1980.
6. Camitz, G: Korrosionsundersökningar i jord. Anvisningar för bestämning av jordars resistivitet. Bulletin nr 88. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1980.
7. Carré, G: Jordkorrosion - orsaker och mätmetoder. Bulletin nr 83. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1977.
8. Talme, O & Almén, K-E: Jordartsanalys. Laboratorieanvisningar, del 1. Kvartärgeologiska institutionen, Stockholms universitet, Stockholm 1975.
9. Higginson, A & White, R T: The corrosivity of a synthetic mine water. Corrosion & Coatings South Africa, August 1984 s 10-27.
10. Delahay, P, Pourbaix, M & Rysselberghe, P: Potential-pH diagram of lead and its applications to the study of lead corrosion and to the lead storage battery. Journal of the Electrochemical Society 98(1951) s 57-64.
11. Biestek, T & Niemic, J: Corrosion products on zinc in natural and artificial corrosive environments. Przegląd Instytut Mechaniki Precyzyjnej 14(1966) no 2, s 38-47.

TABELL 1. Kemisk sammansättning hos kolstål SS 1312 (mass-%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0,050	0,16	0,25	0,011	0,024	0,06	0,10	0,19

TABELL 2. Kemisk sammansättning hos zink (mass-%).

Fe	Pb	Cu	Sn	Cd	Ti	Al
0,0071	0,0032	0,0009	<0,0005	<0,0005	<0,001	<0,001

TABELL 3. Kemisk sammansättning hos koppar SS 5014-04 (mass-%).

Cu	Zn	Pb	Sn	P	Ni	Ag	Fe
99,91	0,018	0,008	0,012	0,028	0,007	0,005	0,003

TABELL 4. Kemisk sammansättning hos bly (mass-%).

Cu	Sn	Ag	Bi	Fe
0,13	0,07	0,023	0,008	0,006

TABELL 5. Kornstorleksfördelning och sammansättning av provjord A och B.

Sand A = Fylesand 18, Sand B = Fylesand 30,
Sand C = Fylesand 65 (Fyleverken Industrimineralberedning AB).

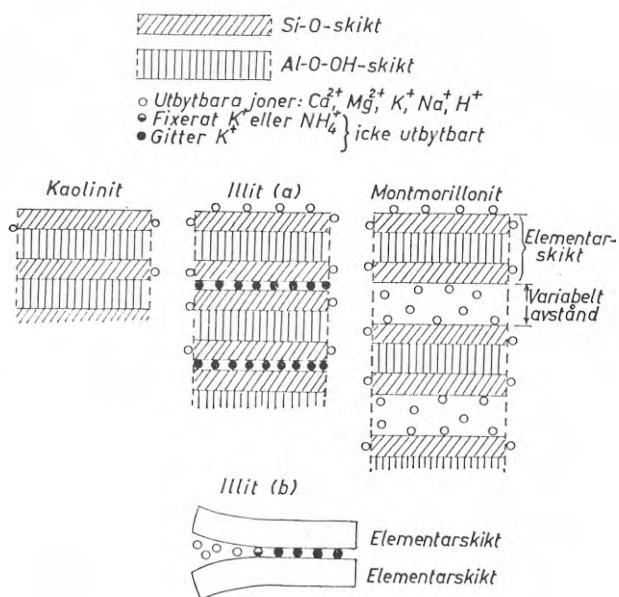
	Sand A	Sand B	Sand C	Kaolinlera
Medelkornstorlek (mm)	0,18	0,30	0,65	-
Jord A (mass-%)	56	13	25	6
Jord B (mass-%)	0	0	0	100

TABELL 6. Kemisk sammansättning av kaolinlera (mass-%).
(Kaolinpulver, Fyleverken Industrimineralberedning AB).

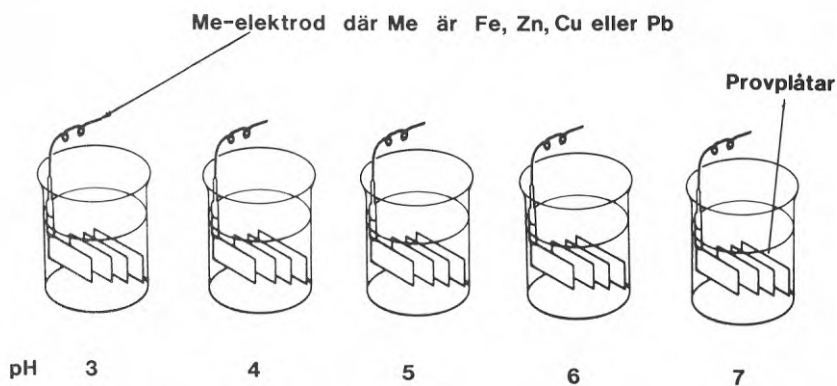
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
64,7	1,3	30,5	0,30	0,50	0,14	1,2	1,2

TABELL 7. Lermineralers katjonbyteskapacitet (CEC) och specifika yta (8).

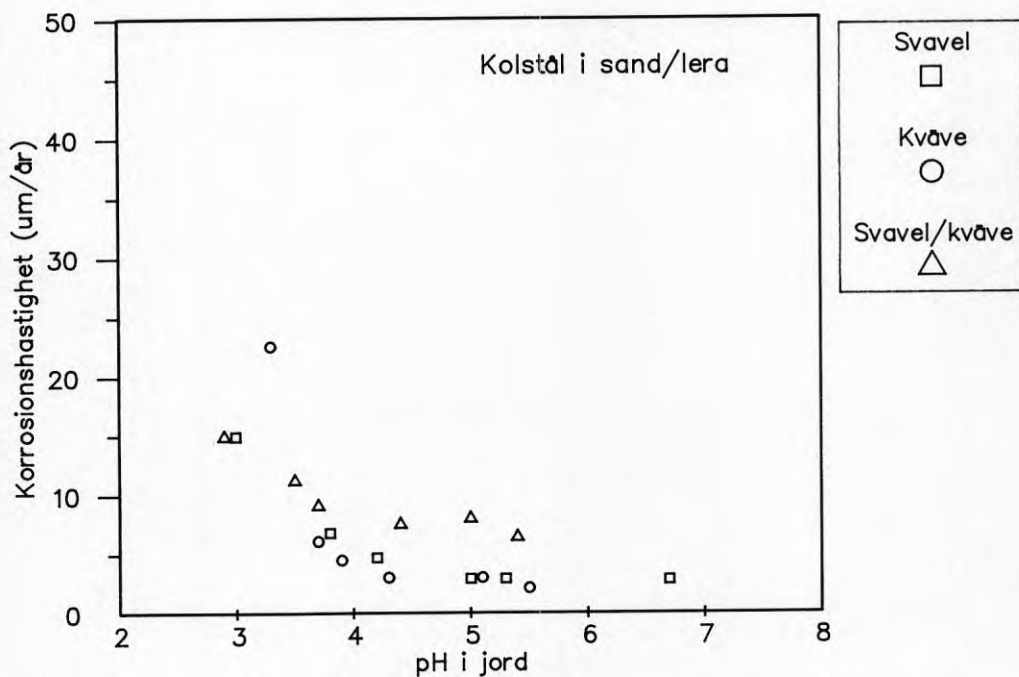
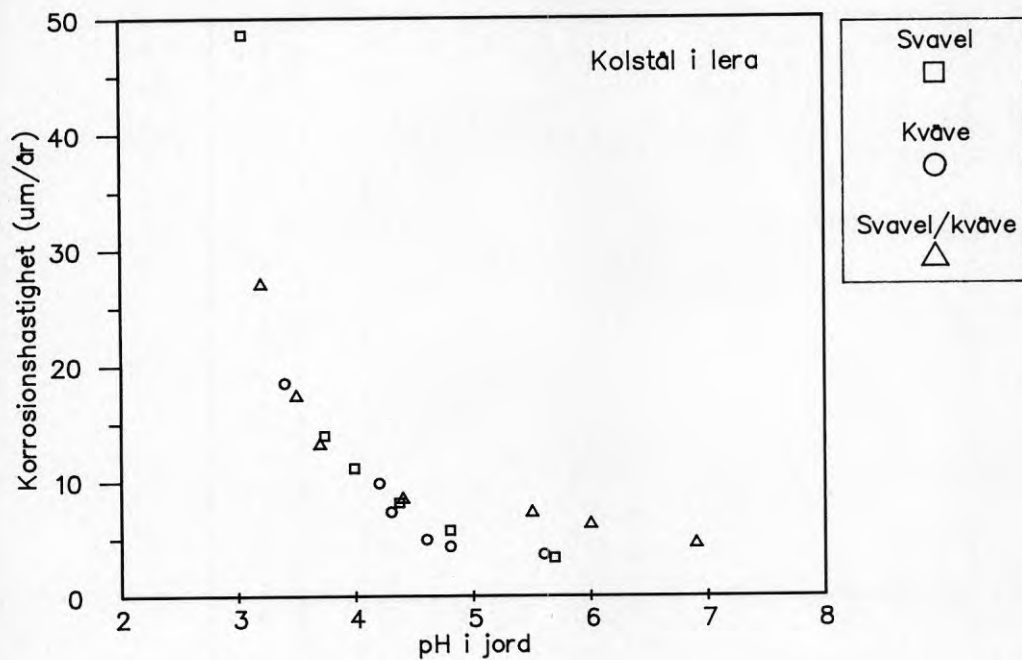
Lermineral	CEC mekv/100 g	Specifik yta m ² /g
Kaolinit och klorit	3 - 15	15 - 20
Illit	30 - 40	100 - 150
Vermikulit	100 - 150	600 - 700
Montmorillonit	80 - 150	700 - 800



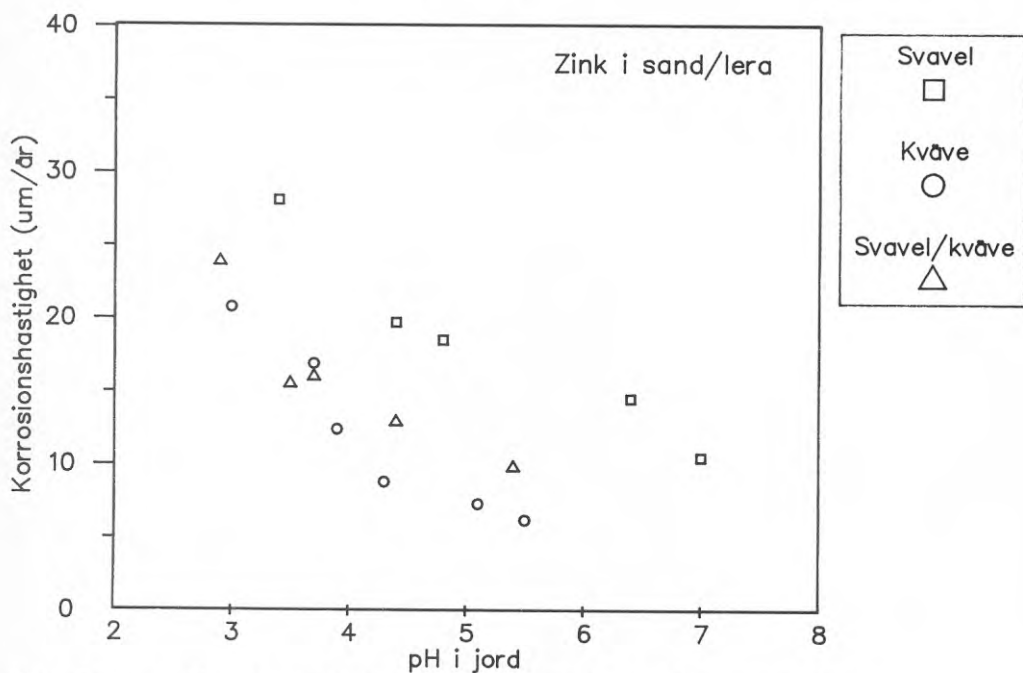
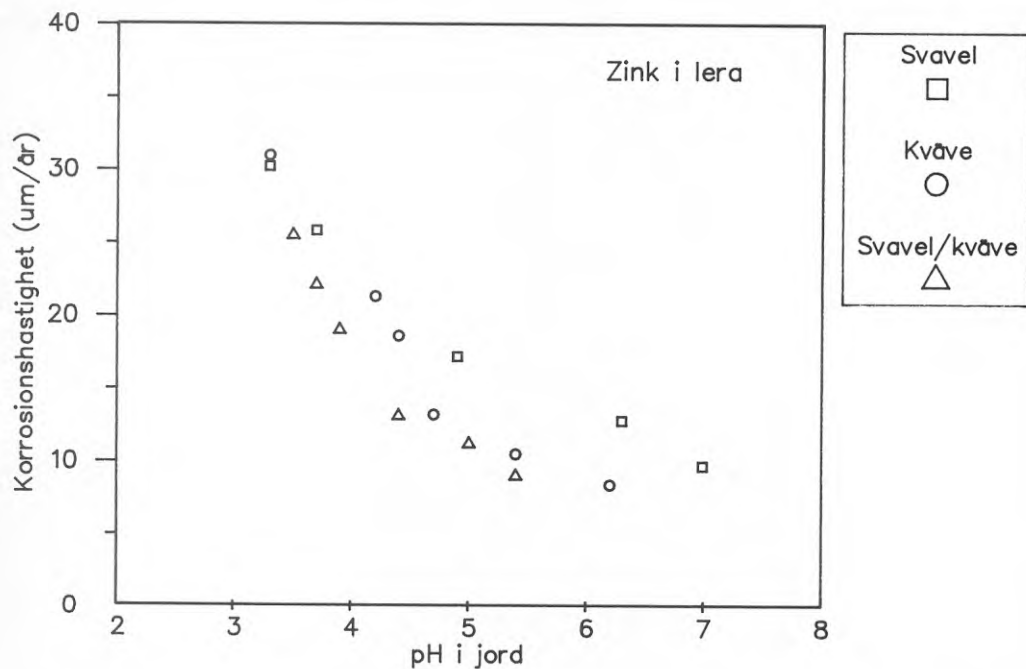
FIGUR 1. Schematisk framställning av strukturen hos kaolinit, illit och montmorillonit (8).



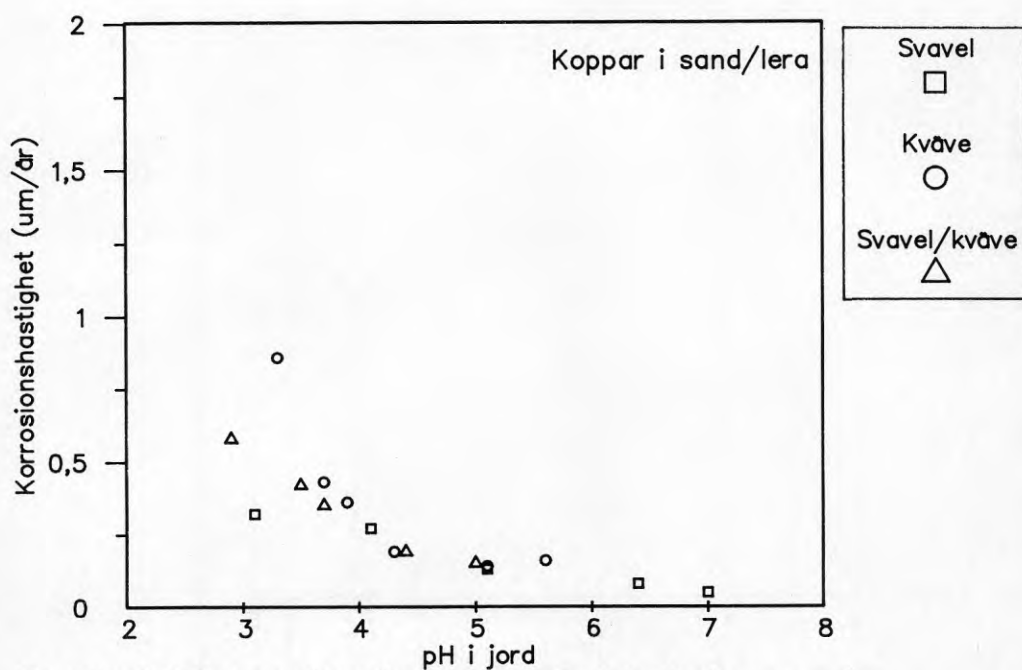
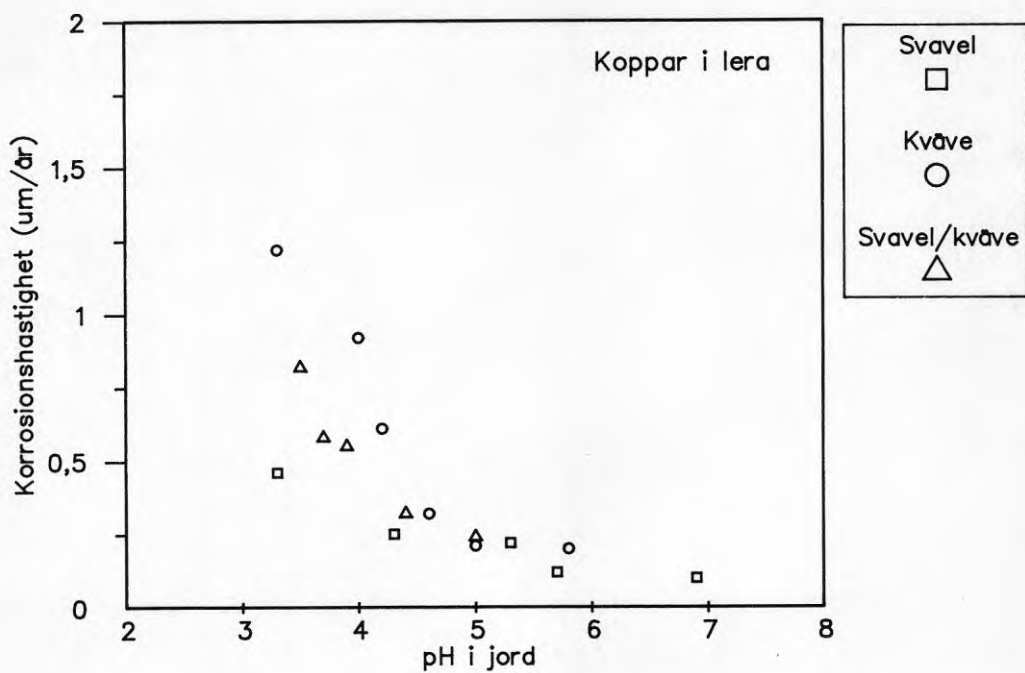
FIGUR 2. Skiss över försöksupställningen.



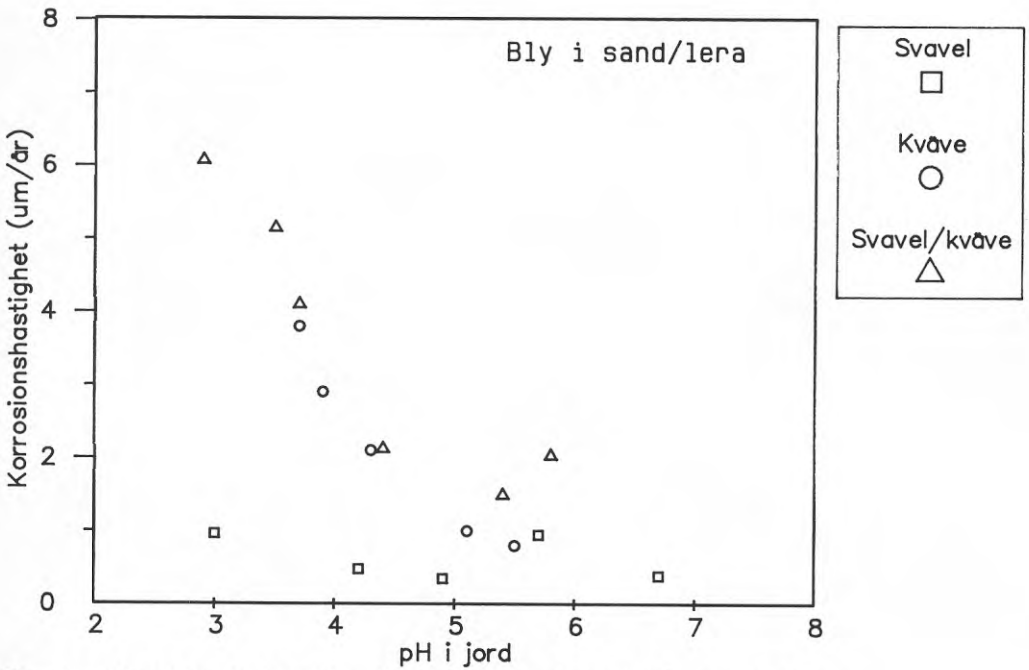
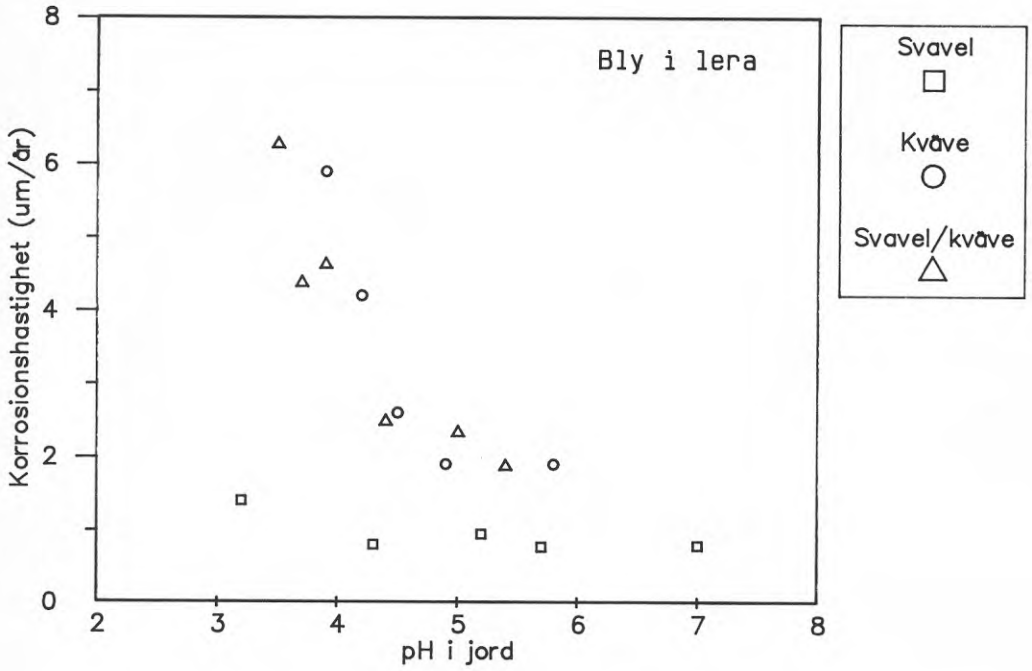
Figur 3 och 4. Kolstålets korrosionshastighet efter 2 månaders exponering som funktion av pH-värdet.



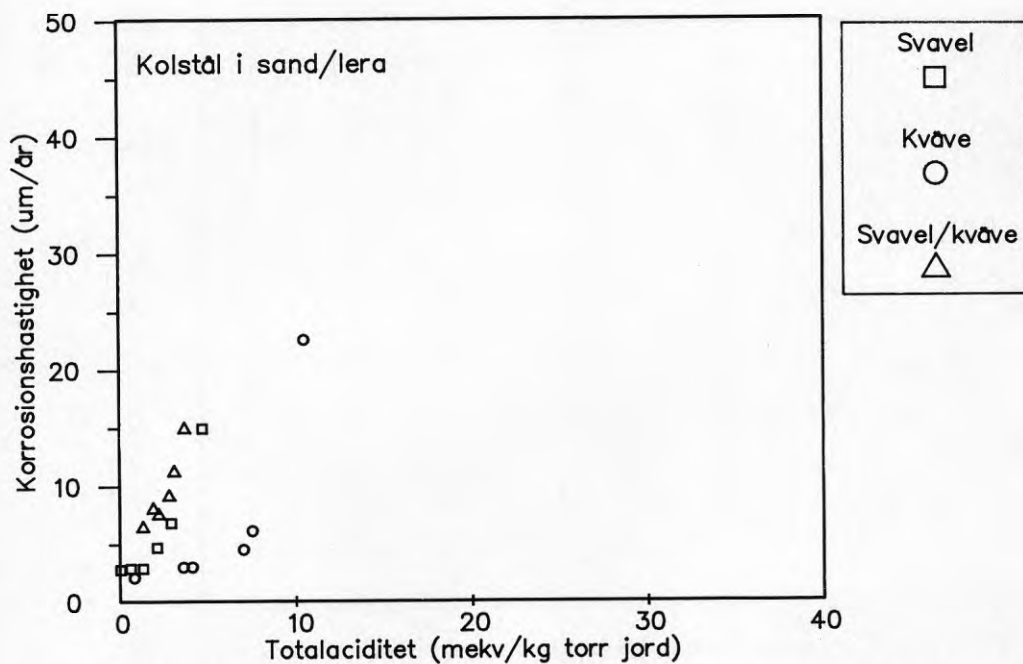
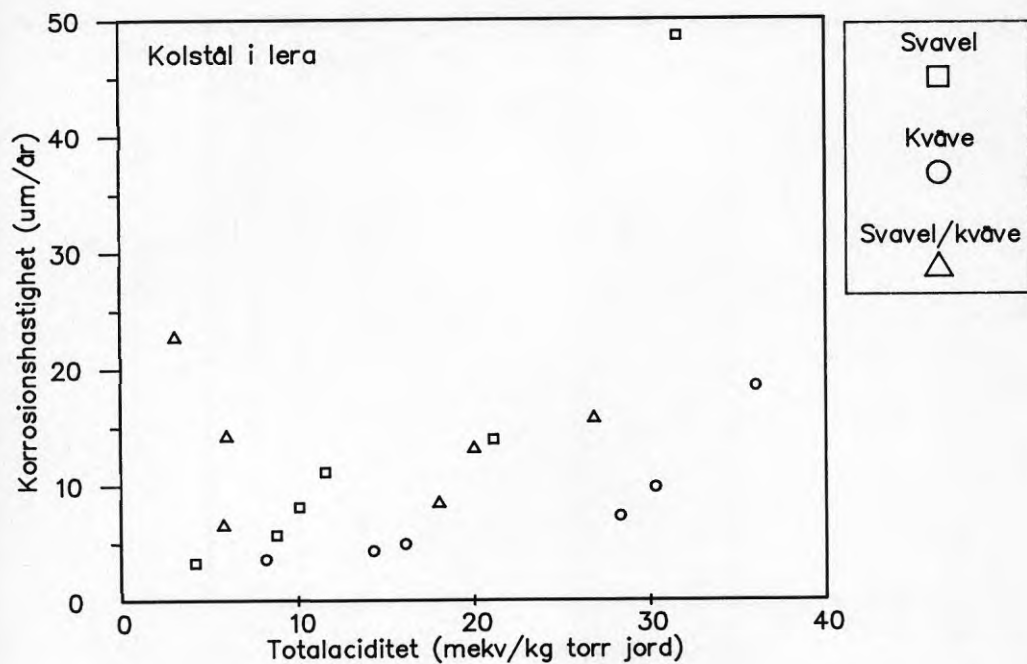
Figur 5 och 6. Zinkens korrosionshastighet efter två månaders exponering i försurad jord som funktion av pH-värdet.



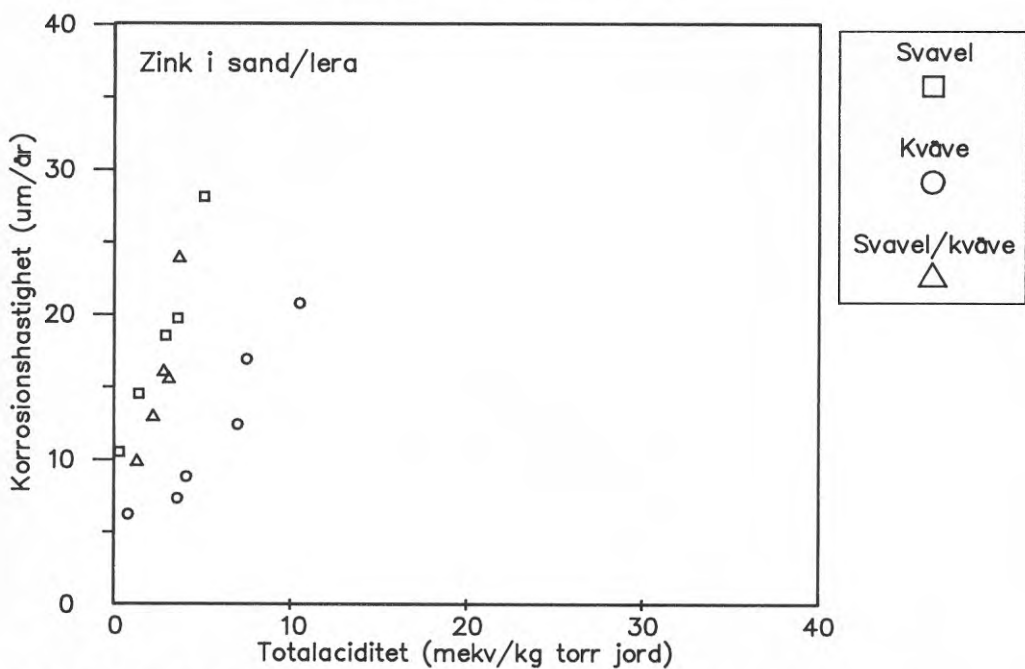
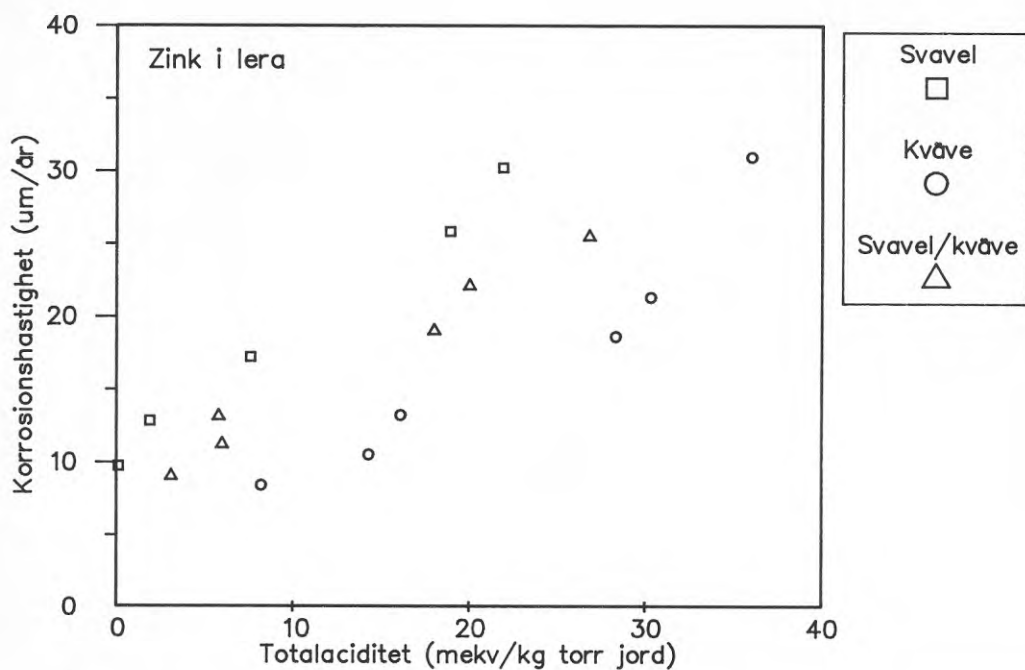
Figur 7 och 8. Koppars korrosionshastighet efter två månaders exponering i försurad jord som funktion av pH-värdet.



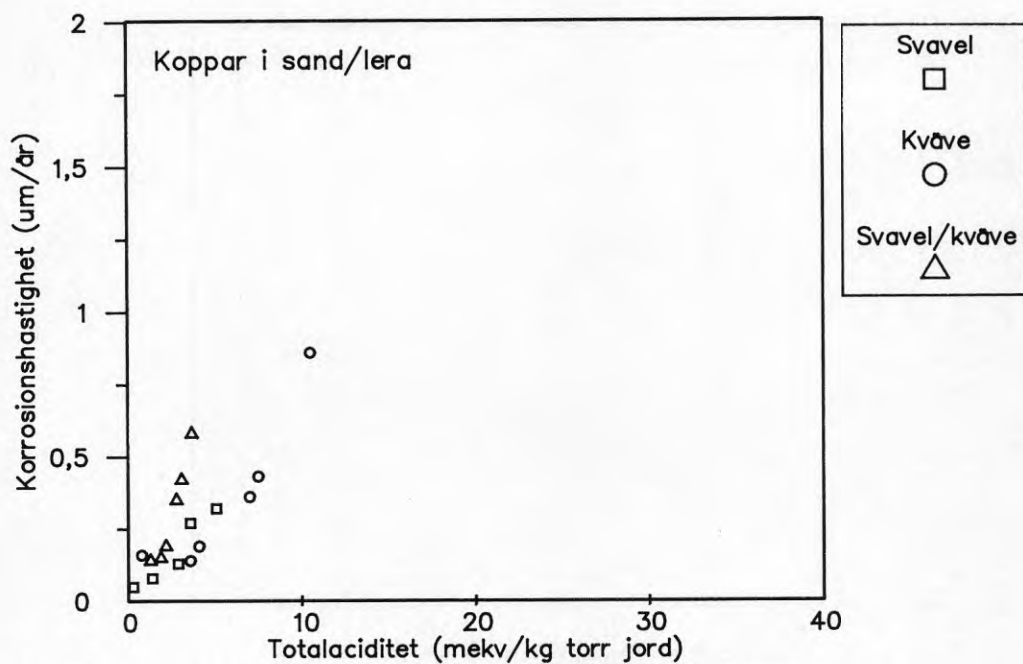
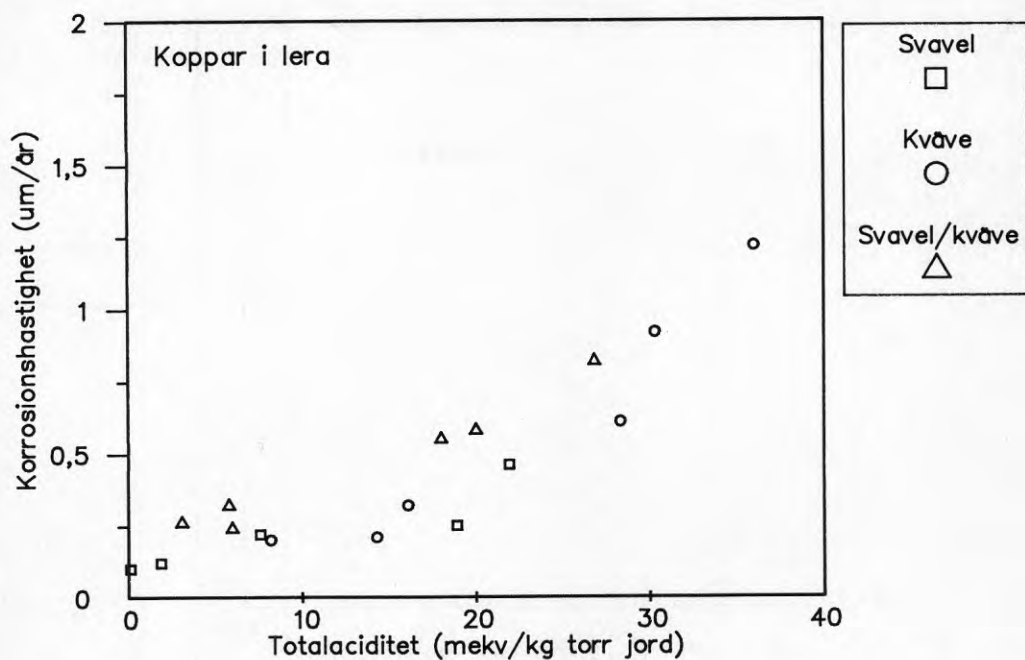
Figur 9 och 10. Blyets korrosionshastighet efter två månaders exponering i försurad jord som funktion av pH-värdet.



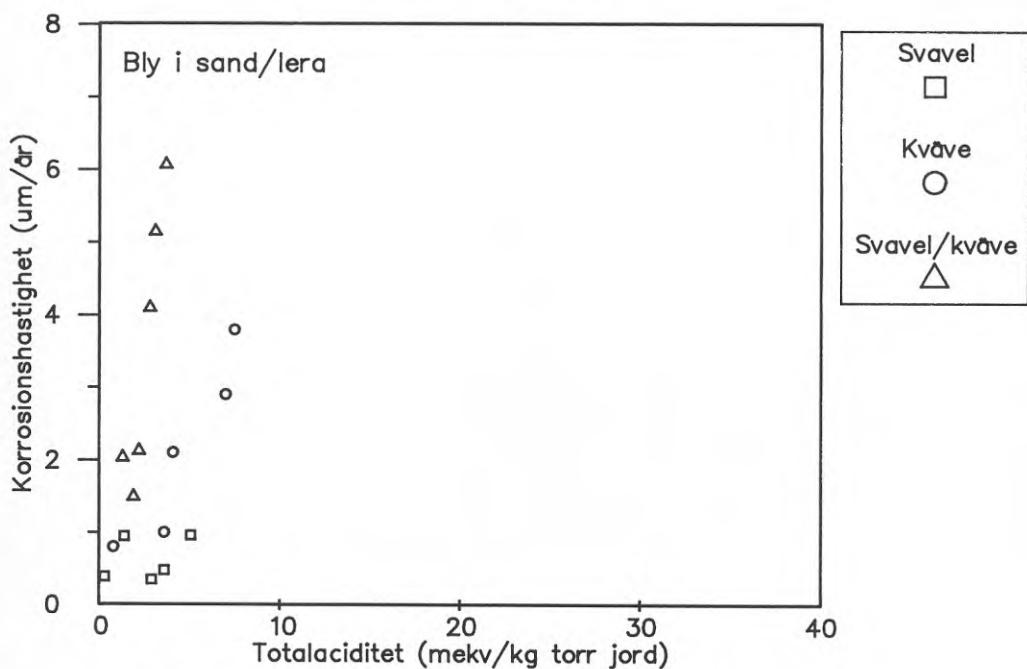
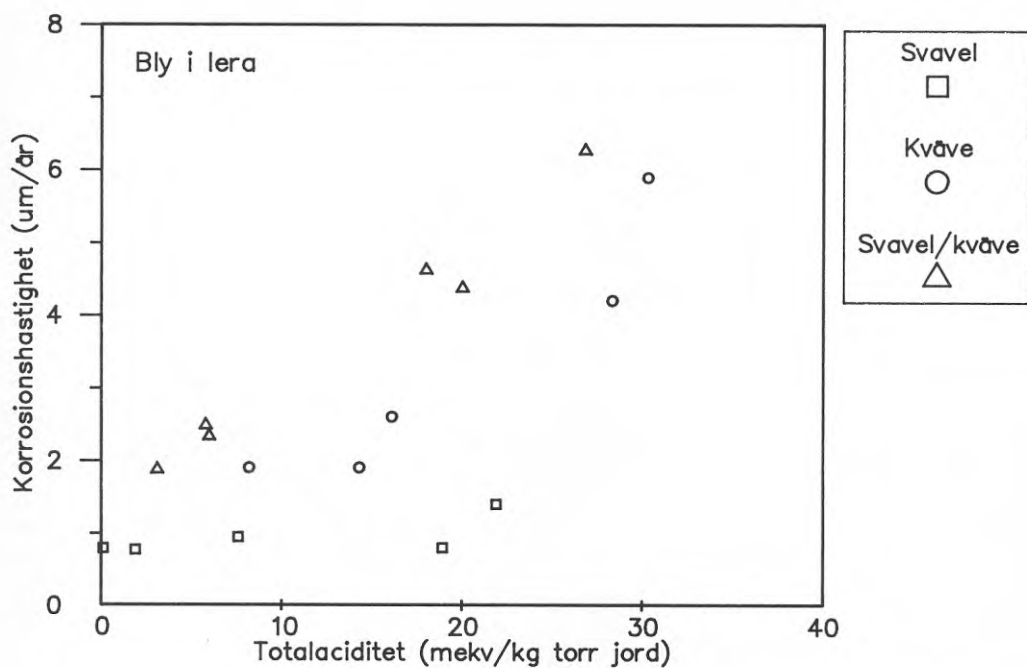
Figur 11 och 12. Kolstålets korrosionshastighet efter två månaders exponering i försurade jordar som funktion av totalaciditeten.



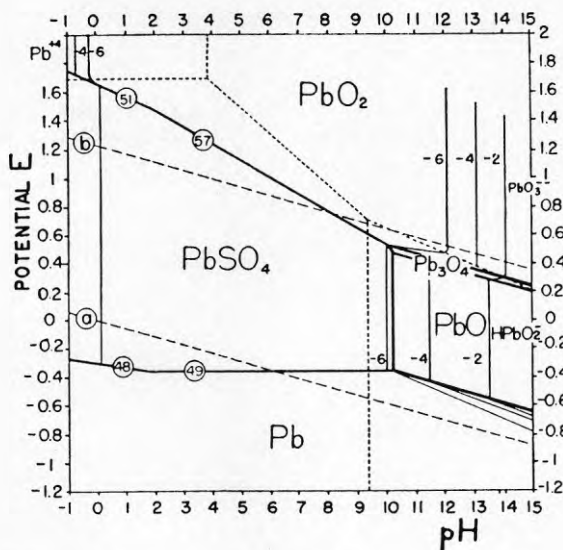
Figur 13 och 14. Zinkens korrosionshastighet efter två månaders exponering i försurade jordar som funktion av totalaciditeten.



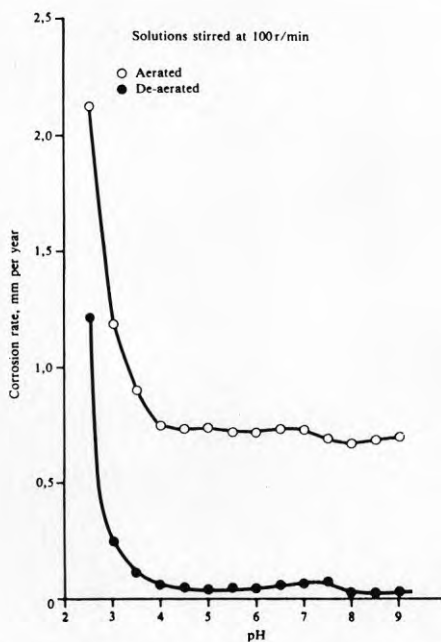
Figur 15 och 16. Koppars korrosionshastighet efter två månaders exponering i försurade jordar som funktion av totalaciditeten.



Figur 17 Och 18. Blyets korrosionshastighet efter två månaders exponering i försurade jordar som funktion av totalaciditeten.



FIGUR 19. Potential-pH diagram för bly i sulfatlösning vid 25°C. Totala sulfataktiviteten = 1 mol/l (10).



FIGUR 20. Inverkan av pH-värde på korrosionshastigheten hos kolstål i dels luftat vatten, dels i icke luftat vatten (9).

KORROSION PÅ KOLSTÅL I ICKE VATTENMÄTTADE
JORDAR MED OLIKA SURHETSGRAD - METODUTVECKLING

Bror Sederholm



III

SAMMANFATTNING

I föreliggande undersökning har provplåtar av kolstål exponerats i välluftade och svavelförsurade jordar. Jordarna har försurats på varierande sätt i sex olika försöksserier.

Undersökningarna visar att det är svårt att fastställa inverkan av den försurningsbetingade korrosionen för kolstål. Detta beror på svårigheter att erhålla homogena förhållanden i de välluftade jordarna. Undersökningarna har också visat att korrosionsförloppet i välluftade jordar är mycket komplicerat vid förhållanden med fuktning-upptorkning.

Korrosionshastigheten är mycket (10-20 gånger) högre i jordar med upptorknings- och fuktning-förlopp än i vattenmättade jordar.

Mätning av korrosionspotential ger en god indikation på vattenhalten vid förhållanden med fuktning-torkning av jorden.

I välluftade jordar dominerade effekten av vattenhalten på korrosionspotentialen hos kolstål över effekten av jordens pH-värde. En lägre vattenhalt ger mer positiv (ädlare) korrosionspotential.

I vattenmättade jord märks däremot en pH effekt på korrosionspotentialen; den blir något mer positiv (ädlare) vid lägre pH-värden.

Vid fortsatta försök bör jordarna fuktas på annat sätt t ex genom att jordarna får suga upp vätska genom kapillär stigning.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	BAKGRUND	4
2	SYFTE	5
3	EXPERIMENTELL TEKNIK	6
3.1	Allmänt	6
3.2	Försöksjord och försurningssätt	6
3.3	Provmaterial och förbehandling	10
3.4	Mätning av korrosionspotential	10
3.5	Bestämning av korrosionshastighet ..	11
3.6	Bestämning av jordens pH-värde	11
4	RESULTAT	12
5	DISKUSSION	13
6	SLUTSATSER	16
7	REFERENSER	17
FIGUR 1 - 13	18 - 24

1 BAKGRUND

Vid Korrosionsinstitutet pågår ett projekt "Grundläggande undersökningar av olika försurningsparametrars inverkan på korrosion i jord" som finansierats av Byggeforskningsrådet.

Projektet innefattar två delmoment: laboratorieundersökning av olika metaller i artificiellt försurad jord och fältexponering av metaller i försurad jord. Laboratorieförsöken omfattar exponering i vattenmättad respektive icke vattenmättad jord.

Vid fältexponeringar varierar förhållanden ofta på ett svårdefinierbart och okontrollerat sätt. Det kan därför vara fördelaktigt att utföra korrosionsundersökningar på laboratorium som modellförsök. Laboratorieförsök kan bättre styras och kontrolleras.

I föreliggande rapport redovisas resultaten från laboratorieundersökningarna som avser att simulera förhållanden över grundvattennivån i en verklig jordprofil.

Laboratorieundersökningarna, som avser förhållanden under grundvattenytan, har tidigare redovisats (1,2).

2 SYFTE

Syftet med undersökningen var att utveckla en försöksmetodik för att söka klarlägga inverkan av försurningsgraden på korrosionshastigheten hos kolstål i välluftade jordar.

3 EXPERIMENTELL TEKNIK

3.1 Allmänt

Laboratorieförsöken som redovisas i denna rapport avser modellförsök i välluftad jord. Med syfte att utveckla en undersökningsmetodik har sex olika försöksserier utförts för att undersöka korrosionen hos kolstål i jord med olika försurningsgrad.

Provplåtar exponerades i speciella cylindriska försökskäril av plexiglas med höjden 160 mm och diametern 120 mm, FIG 1. I kärlets botten fanns ett finmaskigt nät av rostfritt stål som enbart släppte igenom partiklar mindre än 20 µm.

3.2 Försöksjord och försurningssätt

Som provjord har blandningar av kvartssand med olika kornstorleksfördelning använts (Fylesand, Fyleverken Industrimineralberedning AB), TAB 1. I TAB 2 visas provjordarnas sammansättning vid de olika försöksserierna.

TABELL 1. Provjordarnas medelkornstorlek.

Provjord	Sand A	Sand B	Sand C	Kaolinlera
Fylesand	65	30	18	Kaolinpulver
Medel- kornstorlek, mm	0,65	0,30	0,18	-

I **TAB 2** visas provjordarnas sammansättning vid de olika försöksserierna.

TABELL 2. Provjordarnas sammansättning vid olika försöksserier.

Försöksserie	Sand A mass-%	Sand B mass-%	Sand C mass-%	Kaolinlera mass-%
1	58	15	27	0
2	58	15	27	0
3	58	15	27	0
4	58	15	27	0
5	56	13	25	6
6	0	0	100	0

I försöksserierna avsågs att skapa lika luftningsbetingelser i jorden genom olika cykler fuktning-upptorkning. Med jämna mellanrum fuktades jorden med sur provlösning, påminnande om sur nederbörd under verkliga, naturliga förhållanden.

I undersökningen utfördes sex olika försöksserier med varierande försurningssätt av jorden. Försöksserie 1 utgör ett förförsök. Försöksserie 2-4 påbörjades vid samma tidpunkt, där serie 4 är en upprepning av serie 1. Vid försöksserierna 1-5 fuktades alla försökscylindrar med en konstant volym provlösning var tredje eller femte dag.

I försöksserie 6 frångicks detta förvaringssätt. I denna serie användes den uppmätta korrosionspotentialen hos kolstålet som indikator på vattenhalten i försöksjordarna. Jordarna fuktades nu - individuellt för varje försökscylinder - när korrosionspotentialen började stiga.

Försöksserie 1

Provjordarna (massa torr jord 4 kg) försurades genom att en konstant mängd provlösning (2000 ml) med ett bestämt pH-värde (3, 5 eller 7) tillsattes under omrörning. Provlösningen innehöll en konstant mängd svavelsyra och avjoniserat vatten. Eftersträvat pH-värde har injusterats med natriumhydroxid, **TAB 3**.

Under exponeringen fuktades provjordarna var femte dag med samma provlösning som användes vid framställningen av provjordarna. Volymen provlösning som tillsattes var femte dag var 100 ml.

TABELL 3. Tillsatser vid framställning av 4 liter provlösningen med ett bestämt pH-värde.

pH i provlösning	H ₂ O ml	0,5 M H ₂ SO ₄ ml	0,1 M NaOH ml
3	4000	5	0
5	4000	5	47
7	4000	5	51

Försökserie 2

Provjordarna (massa torr jord 4 kg) framställdes genom att en konstant mängd svavelsyra och avjoniserat vatten tillsattes jorden under omrörning. Eftersträvat pH-värde injusterades med tillsats av 0,1 M natriumhydroxidlösning till den fuktiga jorden under noggrann omrörning, **TAB 4**. pH-värdet uppmättes direkt i jorden pga den höga vattenhalten (3). Det uppmätta pH-värdet motsvarar pH(H₂O).

Under exponeringen fuktades provjordarna var femte dag med 200 ml avjoniserat vatten.

TABELL 4. Tillsatser vid framställning av svavelförsurad jord och bestämning av pH-värdet i jorden efter tillsatserna men före exponering av provplåtar.

pH i jord före exponering	H ₂ O ml	0,5 M H ₂ SO ₄ ml	0,1 M NaOH ml
3	1000	5	-
5	1000	5	70
7	1000	5	100

Försöksserie 3

Provjordarna (massa torr jord 4 kg) försurades på likadant sätt som vid försöksserie 1. Därefter torkades den försurade jorden i en värmeugn (24 h, 105 °C). Provjordarna fuktades sedan genom att tillsätta 500 ml provlösning med ett bestämt pH-värde (pH 3, 5 eller 7).

Under exponeringen fuktades provjordarna var femte dag med 200 ml provlösning med ett bestämt pH-värde, **TAB 3**.

Försöksserie 4

Försöksserie 4 är en upprepning av försöksserie 1. Provjordarna (massa torr jord 3 kg) försurades genom tillsats av 1000 ml provlösning med ett visst bestämt pH-värde (3, 5 eller 7), **TAB 3**.

Under exponeringen fuktades provjordarna var femte dag med 200 ml provlösning. Jordarna fuktades med samma provlösning som användes vid framställning av provjordar, **TAB 3**.

Försöksserie 5

Provjordarna (massa torr jord 3 kg) försurades på likadant sätt som vid försöksserie 2, **TAB 5**.

Under exponeringen (försökskärlen övertäckta med plastfolie) fuktades provjordarna med 200 ml provlösning med ett bestämt pH-värde (3, 5 eller 7) var tredje dag, **TAB 3**.

TABELL 5. Tillsatser vid framställning av svavelförsurad jord och bestämning av pH-värdet i jorden efter tillsatserna men före exponering av provplåtar.

pH i jord före exponering	H ₂ O ml	0,5 M H ₂ SO ₄ ml	0,1 M NaOH ml
2,5	700	8	-
5	700	8	80
6,9	700	8	110

Försöksserie 6

Provjordarna (massa torr jord 3 kg) försurades på likadant sätt som vid försöksserie 2, **TAB 6**.

Under exponeringen fuktades provjordarna med 200 ml provlösning med ett bestämt pH-värde (3, 5 eller 7) när korrosionspotentialen började stiga, **TAB 3**.

TABELL 6. Tillsatser vid framställning av svavelförsurad jord och bestämning av pH-värdet i jorden efter tillsatserna men före exponering av provplåtar.

pH i jord före exponering	H ₂ O ml	0,5 M H ₂ SO ₄ ml	0,1 M NaOH ml
2,2	700	10	-
5	700	10	110
6,9	700	10	125

3.3 Provmaterial och förbehandling

I varje försökskärl exponerades tre eller fyra provplåtar med storleken 50 x 25 mm stående i vertikalt läge. Plåtarna exponerades i ca en månad i provjordarna. Före exponering rengjordes och avfettades plåtarna noggrant i etanol och ångavfettades därefter i trikloretylen.

Den kemiska sammansättningen hos provplåtarna framgår av **TAB 7**.

TABELL 7. Kolstålets, SS 1312, kemiska sammansättning (mass-%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0,050	0,16	0,25	0,011	0,024	0,06	0,010	0,019

3.4 Mätning av korrosionspotential

Vid alla försöksserier mättes korrosionspotentialen, dvs den korroderande provplåtens elektrodpotential, på en elektrod som tillverkades av samma material och med lika

stor area som de exponerade provplåtarna. En mätelektrod placerades i varje försökskärl på samma nivå som provplåtarna och stålets korrosionspotential mättes därefter relativt en referenselektrod, typ mättad kalomelektrod (SCE) (Radiometer K 401). Korrosionspotentialerna uppmättes regelbundet under försökets gång.

3.5 Bestämning av korrosionshastighet

Efter varje exponering bestämdes provplåtarnas korrosionshastighet uttryckt som massförlust. Massförlusten bestämdes genom att avlägsna kolstålets korrosionsprodukter genom upprepad betning antingen i Clarkes lösning (20 g/l Sb_2O_3 och 60 g/l $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i konc. HCl) vid rumstemperatur eller i konc. HCl och avjoniserat vatten i volymförhållandet 1:1 med tillsats av 3,5 g/l hexametylentetraamin vid rumstemperatur.

3.6 Bestämning av jordens pH-värde

Försöksjordarnas pH-värden ($\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$) bestämdes genom att en mindre mängd jord ca 10 g uttogs från varje försöksjord och avjoniserat vatten tillsattes i massproportionen 1:2,5. Dubbelprov av jorden togs från samma nivå som provplåtarna och medelvärdet av bestämningarna redovisas.

4 RESULTAT

I FIG 2-7 (försöksserie 1-6) redovisas inverkan av jordens pH-värde mot korrosionshastigheten hos kolstål. Ingen nämnvärd gropfrätning kunde iakttagas på provplåtarna.

I FIG 8-13 (försöksserie 1-6) redovisas hur kolstålets korrosionspotential varierade under exponeringstiden i olika välluftade och försurade jordar.

5 DISKUSSION

Försöksserie 1-4

Av försöksserierna 1-4 framgår det att kolstålets korrosionshastighet är mycket hög och att den varierade osystematiskt med jordens pH-värde, FIG 2-5. Det framgår vidare att spridningen i korrosionshastighet mellan olika provplåtar i ett och samma försökskärl var stor. En trolig orsak till den stora spridningen i korrosionshastighet mellan olika provplåtar är svårigheter att erhålla homogena förhållanden i de välluftade och svavelförsurade jordarna.

Korrosionspotentialerna i försöksserie 1-4 varierade med tiden och beskriver typiska sågtandskurvor; korrosionspotentialen stiger mot mer positiva värden ju torrare jorden blir och sjunker återigen vid fuktning, FIG 8-11.

Av korrosionspotentialmätningarna framgår vidare - korrosionspotentialerna blev mera negativa och korrosionspotentialkurvan blev betydligt mera fintandad - att jord som försurats till pH 3 har betydligt längre upptorkningstid jämfört med jordar som försurats till pH-värdet 5 eller 7. Det är tydligt att svavelsyran i provlösningen med det lägsta pH-värdet utövar en hygroskopisk effekt på provjorden.

Det kan alltså konstateras att mätning av korrosionspotentialen ger en god indikation av förhållandena vid fuktning-upptorkning.

Försöksserie 5

Massförlusterna som erhållits vid försöksserie 5 (försökskärlen övertäckta med plastfolie) visar att kolstålets korrosionshastighet är mycket låg, FIG 5.

Ett tydligt samband mellan korrosionshastigheten och jordens pH-värde kunde konstateras. Korrosionshastigheten ökar med sjunkande pH-värde i jorden i likhet med tidigare undersökningar i vattenmättad jord (1,2). Korrosionshastigheterna som erhöles vid försöksserie 5 är jämförbara med de uppmätta korrosionshastigheter som tidigare erhållits för kolstål i vattenmättade svavelförsurade jordar (1,2).

Korrosionspotentialerna vid försöksserie 5 är relativt konstant (kurvan saknar tandning) för ett visst pH-värde under hela exponeringstiden men varierar med jordens pH-värde. De korrosionspotentialer som uppmättes här är helt jämförbara med de korrosionspotentialer som tidigare uppmätts för kolstål i vattenmättade svavelförsurade

jordar (1). I enlighet med den föregående undersökningen ger ett lägre pH-värde i jorden en något mer positivt (ädlare) korrosionspotential.

Sammantaget kan konstateras att jorden i försöksserie 5 måste ha varit i det närmaste vattenmättad pga tillsats av kaolinlera till försöksjordarna och övertäckning av försöksjordarna med plastfolie.

Försöksserie 6

Vid försöksserie 6 eftersträvades det att skapa mer homogena förhållanden i den välluftade och svavelförsurade jorden. Därför valdes en försöksjord bestående av enbart sand C, **TAB 1 och 2**.

Korrosionshastigheten för kolstål är mycket hög i försöksserien, **FIG 7**. Det framgår vidare att spridningen i korrosionshastighet mellan olika provplåtar i samma försökskärl är mindre jämfört med försöksserierna 1-4. Ett svagt samband mellan korrosionshastigheten och jordens pH-värde kunde konstateras; korrosionshastigheten ökade något med sjunkande pH-värde i jorden.

Korrosionspotentialerna vid försöksserie 6 varierade med jordens pH-värde och med exponeringstiden, **FIG 13**. Genom att jordarna fuktades när korrosionspotentialen för kolstålet började stiga mot mera positiva värden så minskades de kraftiga förändringarna i korrosionspotential under försökets gång. Detta innebar att effekterna från den ojämna upptorkningshastigheten på kolstålets korrosionshastighet kunde delvis minskas.

Korrosionshastighet

Det kan konstateras att korrosionshastigheten är 10-20 gånger högre i jordar som torkat upp och fuktats än i nästan vattenmättade jordar.

Eftersom spridningen i korrosionshastighet mellan provplåtar varit så stor är det inte möjligt att särskilja någon pH effekt på korrosionshastigheten.

Korrosionspotential

Det framgår av undersökningen att jordens vattenhalt har mycket stor inverkan på korrosionspotentialen. Korrosionspotentialen minskar t ex omedelbart med upp till 200 mV vid fuktning av jorden.

I försöksserie 1-4 uppmättes den mest negativa korrosionspotentialen för kolstål i den suraste jorden. Den "fintandade" korrosionspotentialkurvan visar att vatten-

halten varierade mycket lite i jordarna med lägsta pH-värde. Effekten av den låga vattenhalten överskuggar här helt effekten av det låga pH-värdet.

I välluftad jord dominerade effekten av vattenhalten på korrosionspotentialen klart över effekten av pH-värdet.

I vattentätt jord märks däremot en pH effekt på korrosionspotentialen; den blir något mer positiv (ädlare) vid lägre pH-värde.

Försöksmetodik

Samtliga hittills utförda försurningsförsök visar att det är mycket svårt att erhålla homogena förhållanden i den välluftade och svavelförsurade jorden. Undersökningarna har visat att korrosionsförloppet är mycket komplicerat vid förhållanden med fuktning-upptorkning. Det är tydligt att vätskeströmningen inte sker homogent i försökscylindrarna vid vätsketillsats, vilket innebär att vattenhalten varierar vid provplåtarna. Detta medför i sin tur att syretransporthastigheten fram till provplåtarna varierade. Upptorkningsförloppet torde heller inte ske homogent i försökscylindrarna.

För att minska skillnaden i luftning i jordarna bör dessa fuktas på ett annat sätt, t ex genom att låta provjordarna genom kapillärkrafter suga upp vätska med ett bestämt pH-värde, så att mera homogena förhållanden kan erhållas runt provplåtarna. Vattenhalten i provjordarna bör på detta sätt kunna kontrolleras.

I ett så komplicerat system som råder vid cykeln fuktning-upptorkning är det intressant att söka mäta korrosionens ögonblicksvärde. Massförlustmätningar ger ett slags medelvärde av korrosionen under hela exponeringen. Korrosionshastighetsbestämningen som massförlust bör kompletteras med speciella mätsonder som bygger på mätning av polarisationsresistans.

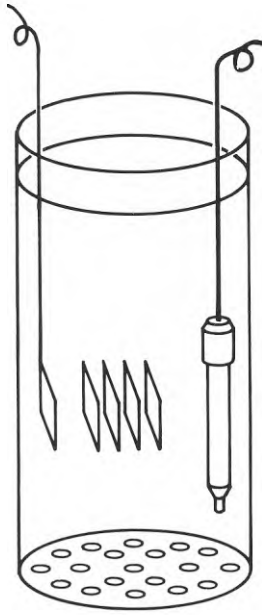
6 SLUTSATSER

Av undersökningarna i välluftade och svavelförsurade jordar på laboratorium kan följande slutsatser dras:

- Hittills utförda försök visar att det är svårt att erhålla homogena förhållanden i välluftade och svavelförsurade jordar.
- Upptorkningshastigheten i provjordarna beror bl a på jordens surhetsgrad. Jord som försurats till pH 3 har betydligt längre upptorkningstid än jordar med pH-värdet 5 eller 7.
- Vid låg vattenhalt och med fuktnings- och upptorkningsförlopp av provjordarna var kolstålets korrosionshastighet hög. Korrosionshastigheten var 10-20 gånger högre i välluftade jordar än i vattenmättade jordar. Spridningen i korrosionshastighet mellan olika provplåtar i ett och samma försökskärl var dock stor.
- Vid hög vattenhalt var kolstålets korrosionshastighet låg. Ett tydligt samband mellan korrosionshastigheten och jordens pH-värde kunde konstateras.
- I välluftade jordar dominerade effekten av vattenhalten på korrosionspotentialen klart över effekten av jordens pH-värde.
- I vattenmättad jord påverkas korrosionspotentialen av jordens surhetsgrad. Ett lägre pH-värde gav något mer positiv korrosionspotential.
- Mätning av korrosionspotential ger en god indikation på vattenhalten vid förhållanden med fuktning-upptorkning av jorden.
- För att kunna fastställa inverkan av den försurningsbetingade korrosionen på olika metaller i välluftade jordar måste man ändra på undersökningsmetodiken, för att försöka skapa mera homogena förhållanden i provjordarna.

7 REFERENSER

- 1 Sederholm, B & Vinka, T-G: Korrosion på metaller i försurad jord. Laboratorie- och fältförsök. Delrapport. KI Rapport 1989:1. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1989.
- 2 Sederholm, B & Vinka, T-G: Corrosion of metals in acid soil. Laboratory exposure. Progress report. I: Effects of water and soil acidification on corrosion (V. Kucera, ed.). Miljörapport 1990:9. Nordiska Ministerrådet, Köpenhamn 1990. s. 150-169.
- 3 Camitz, G: Korrosionsundersökningar i jord. Anvisningar för bestämning av jordars pH-värde. Bulletin nr 89. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1980.



FIGUR 1. Placering av provplåtar och mätsonder i försökscylinder.

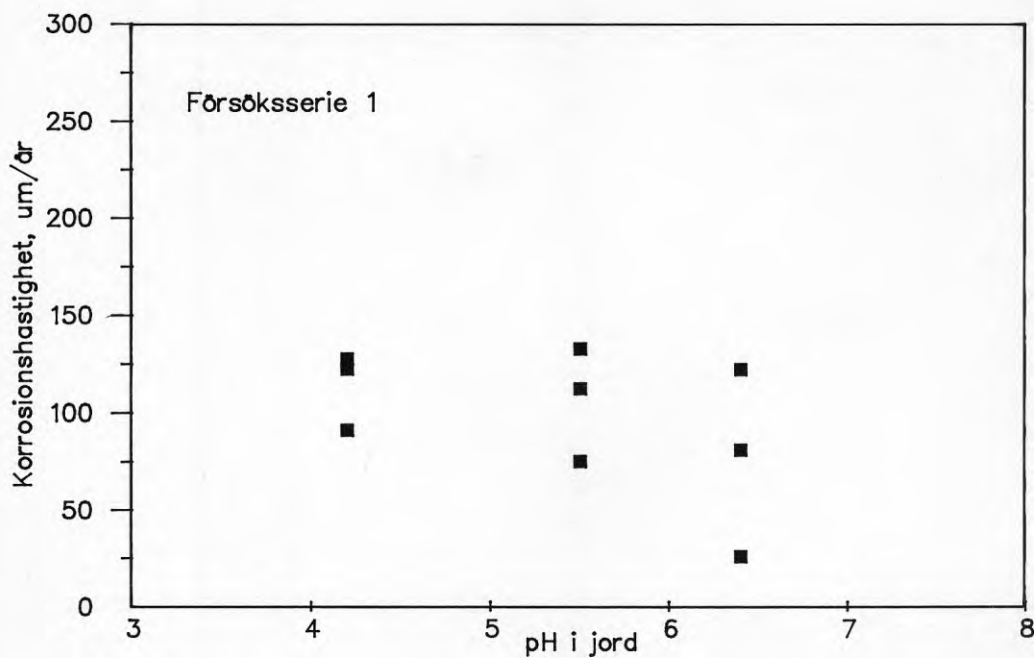


FIG 2. Kolstålets korrosionshastighet efter en månads exponering i svavelförsurad jord som funktion av pH-värdet.

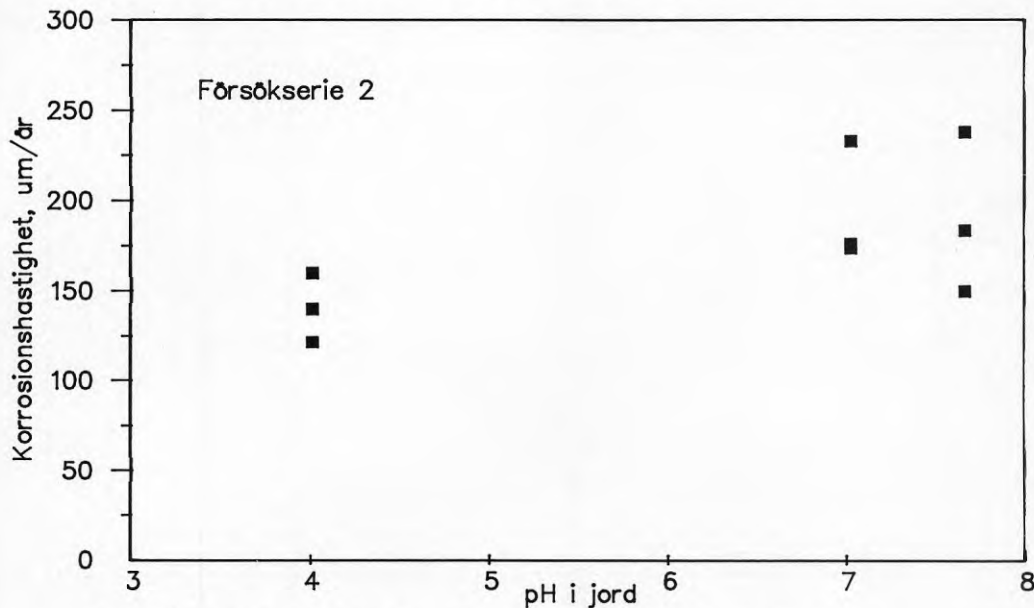


FIG 3. Kolstålets korrosionshastighet efter en månads exponering i svavelförsurad jord som funktion av pH-värdet.

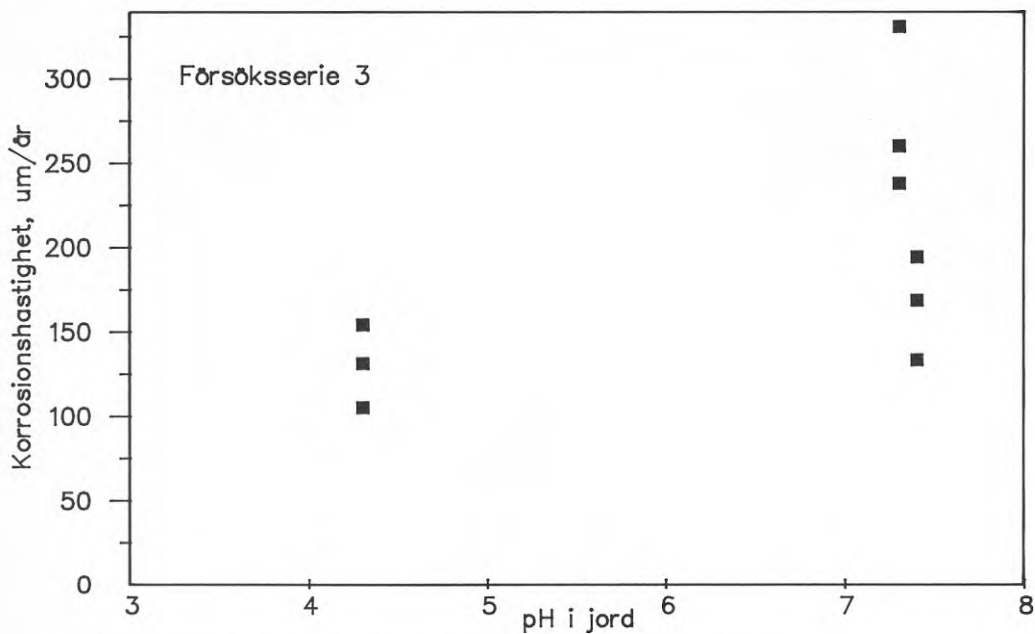


FIG 4. Kolstålets korrosionshastighet efter en månads exponering i svavelförsurad jord som funktion av pH-värdet.

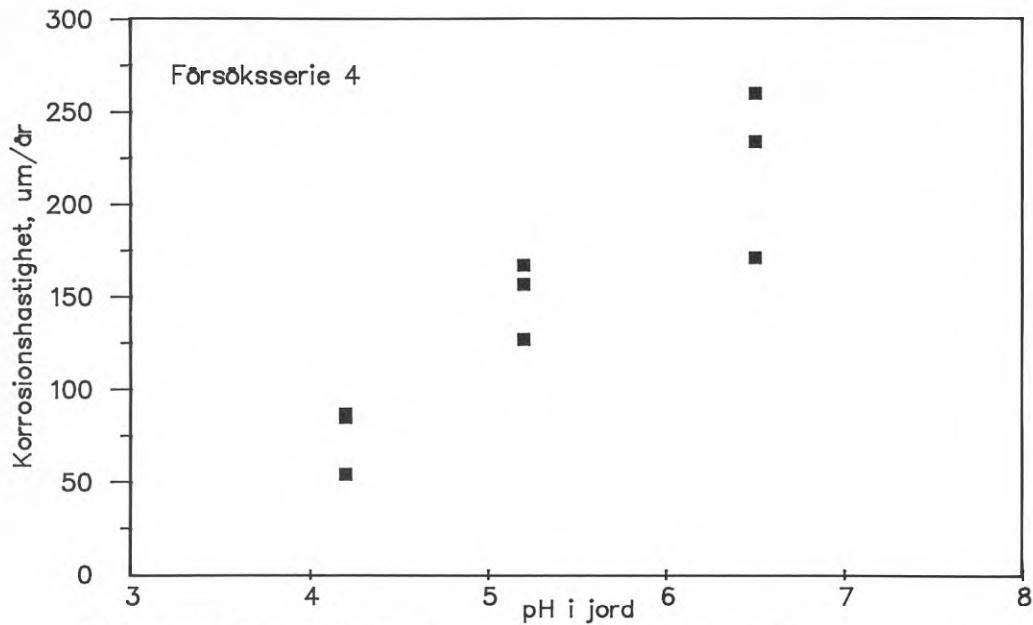


FIG 5. Kolstålets korrosionshastighet efter en månads exponering i svavelförsurad jord som funktion av pH-värdet.

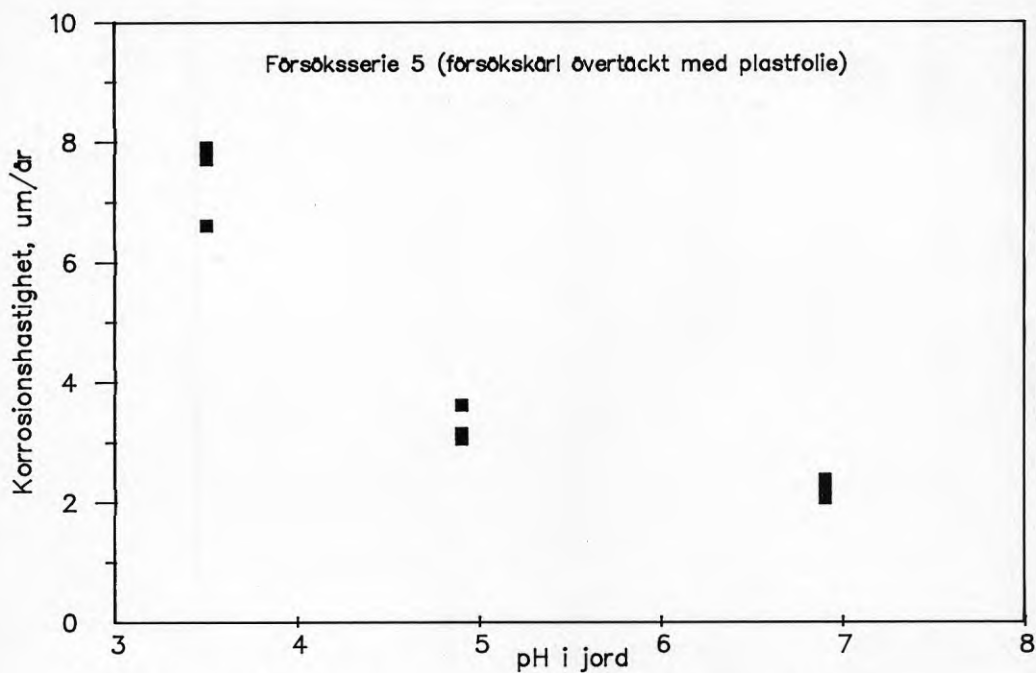


FIG 6. Kolstålets korrosionshastighet efter en månads exponering i svavelförsurad jord som funktion av pH-värdet.

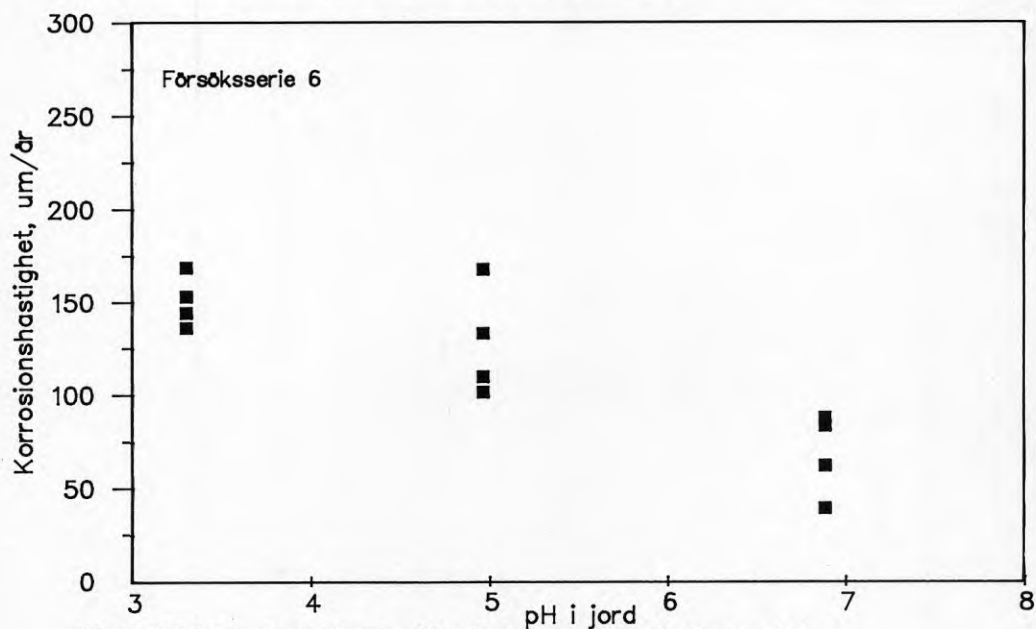


FIG 7. Kolstålets korrosionshastighet efter en månads exponering i svavelförsurad jord som funktion av pH-värdet.

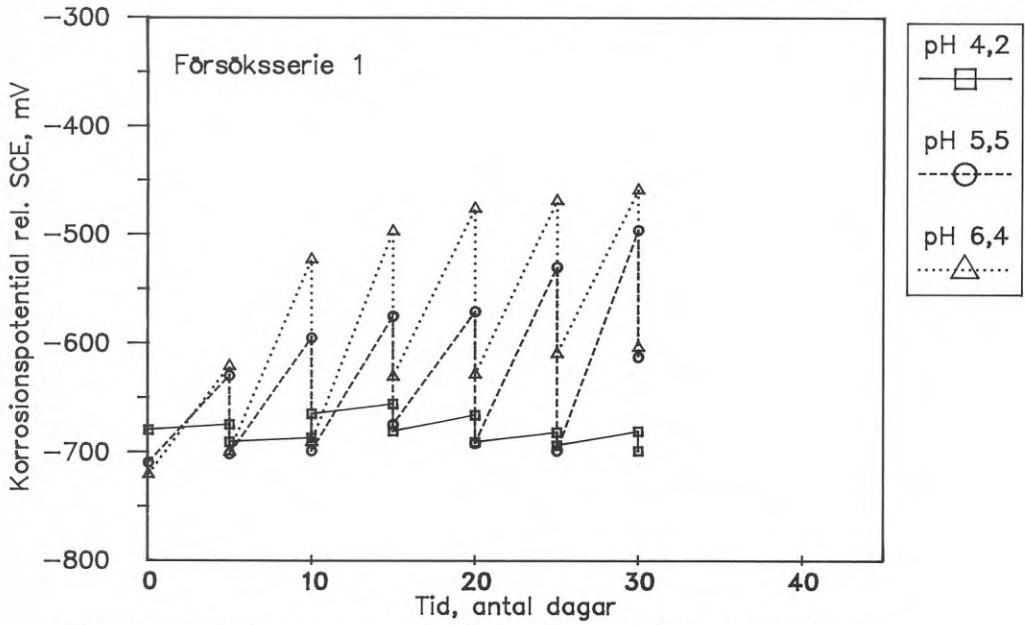


FIG 8. Kolstålets korrosionspotential i svavelförsurad jord som funktion av exponeringstiden och pH-värdet.

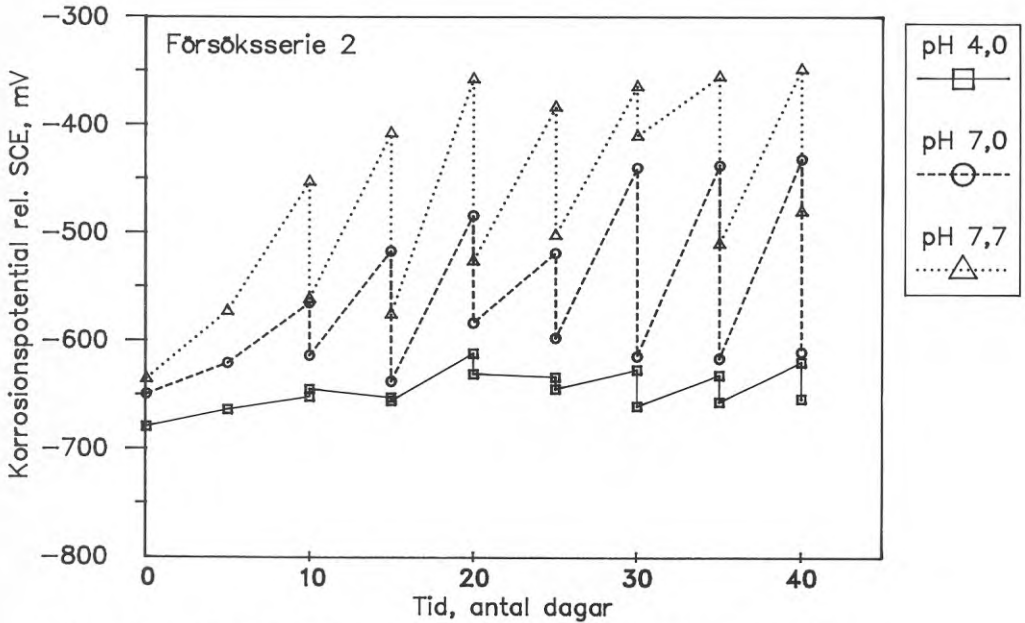


FIG 9. Kolstålets korrosionspotential i svavelförsurad jord som funktion av exponeringstiden och pH-värdet.

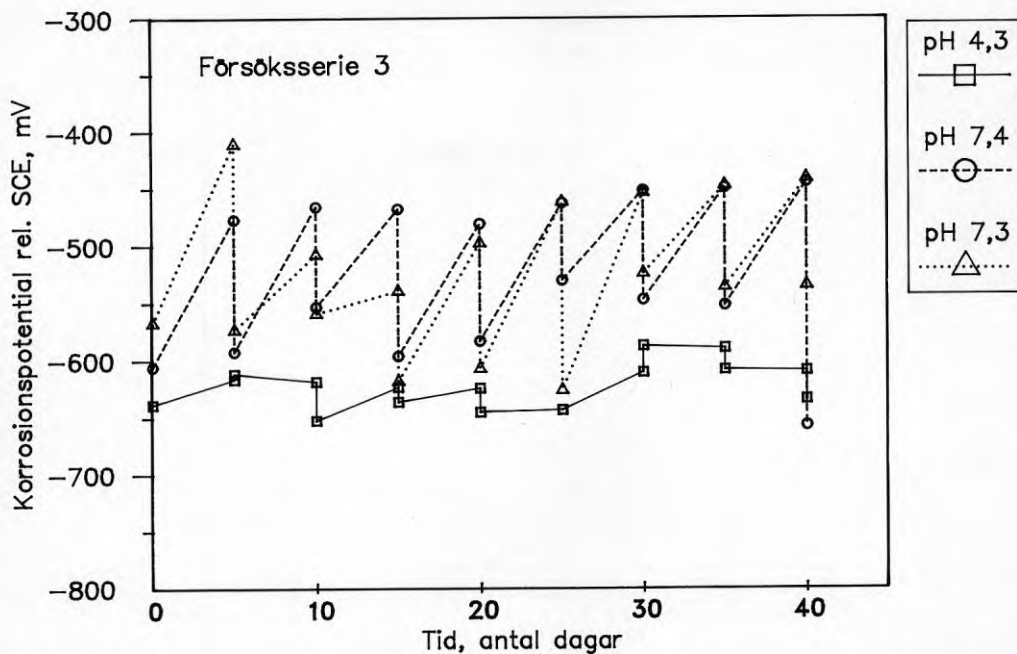


FIG 10. Kolstålets korrosionspotential i svavelförsurad jord som funktion av exponeringstiden och pH-värdet.

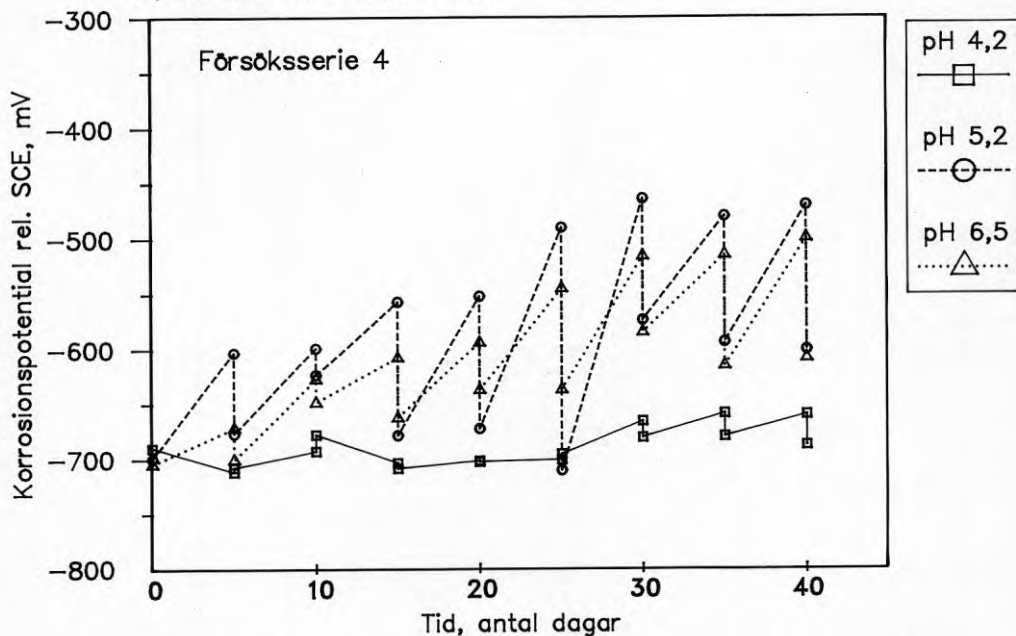


FIG 11. Kolstålets korrosionspotential i svavelförsurad jord som funktion av exponeringstiden och pH-värdet.

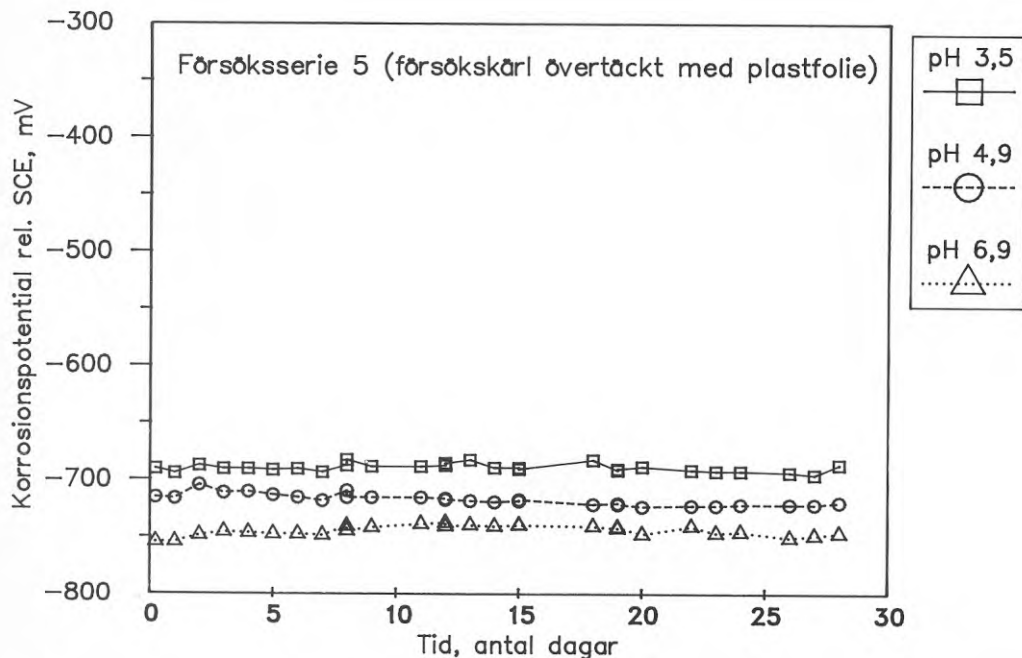


FIG 12. Kolstålets korrosionspotential i svavelförsurad jord som funktion av exponeringstid och pH-värdet.

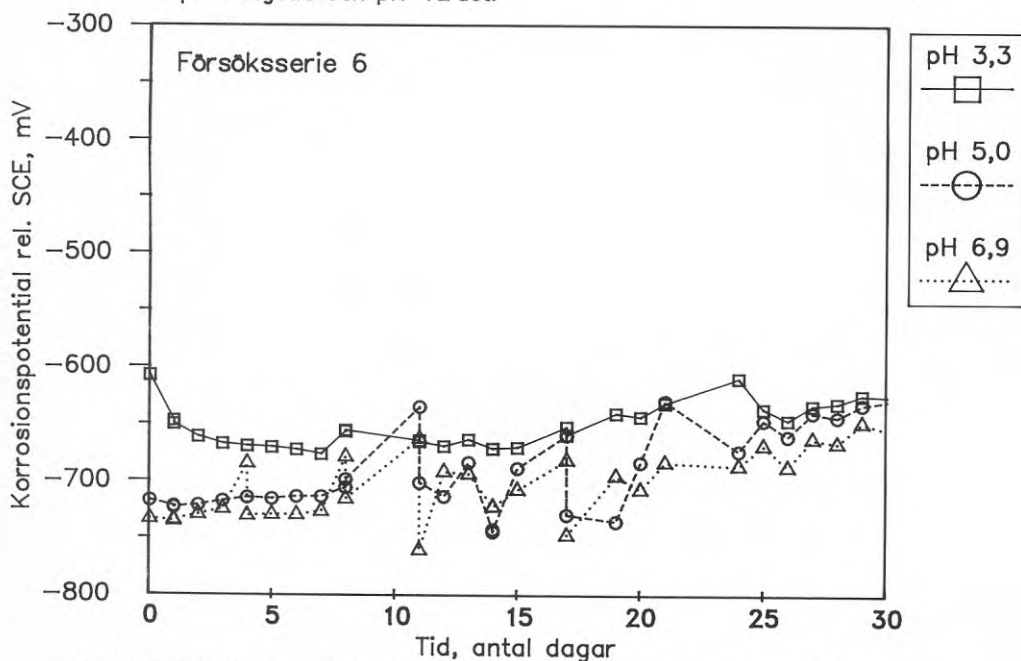


FIG 13. Kolstålets korrosionspotential i svavelförsurad jord som funktion av exponeringstid och pH-värdet.

KORROSION PÅ KOLSTÅL I JORDAR MED OLIKA
SURHETSGRAD OCH VATTENHALT

Torgerd Svenson



SAMMANFATTNING

Syftet med undersökningen var dels att undersöka försurningens inverkan på korrosionshastigheten hos kolstål i jord med olika vattenhalt och dels att jämföra olika metoder för mätning av korrosionshastighet. Metoderna som användes var massförlustbestämning och bestämning av den momentana korrosionshastigheten med polarisationsresistansmetoden.

Vid undersökningen framkom att inverkan av jordens vattenhalt på korrosionshastigheten verkar dominera klart över inverkan av jordens pH-värde.

I jord med hög vattenhalt (högre än ca 10 mass-%) korroderade kolstål med låg jämn korrosion och låg gropfrätningshastighet. Vid vattenhalten ca 6 mass-% erhöles maximal korrosion med mycket hög jämn korrosion och mycket hög gropfrätningshastighet. I jord med låg vattenhalt (lägre än ca 4 mass-%) korroderade kolstål med ganska hög jämn korrosion och påtaglig gropfrätning. Det finns således en vattenhalt där blandningen luft/vatten är optimal och ger maximal korrosion.

I jorden närmast kring provplåtarna noterades en kraftig lokal höjning av jordens pH-värde.

Korrosionshastigheten uppmätt med linjär polarisationsteknik med speciell s k LPR-sond gav resultat som var i rätt storleksordning jämfört med massförlustbestämd korrosion.

Korrosionspotentialen hos kolstål påverkas till övervägande del av jordens vattenhalt och till mindre del av jordens pH-värde.

INNEHÅLL

1	BAKGRUND	4
2	SYFTE	5
3	MÄTNING AV KORROSIONSHASTIGHET	6
3.1	Massförlustmätningar	6
3.2	Polarisationsresistansmetoden	6
4	EXPERIMENTELLT ARBETE	10
4.1	Allmänt	10
4.2	Försöksjord och provlösning	11
4.3	Material och förbehandling	11
4.4	Elektrod för mätning av korrosionspotential	11
4.5	LPR-sond	11
4.6	Provplacering	12
5	UTFÖRDA MÄTNINGAR	14
5.1	pH-mätning i yttre kärl	14
5.2	Korrosionspotential	14
5.3	LPR-sond	14
5.4	Bestämning av jordens pH-värde och pH-värde hos vätskan i cylindrarna	14
5.5	Bestämning av vattenhalt i jord	14
5.6	Bestämning av jordens porositet och vattenmättnadsgrad	15
5.7	Betning av provplåtar	16
5.8	Bestämning av maximifrätdjup, gropfrätningsfaktor och mest angripen area	16
6	RESULTAT	17
6.1	pH-mätningar i yttre kärlet	17
6.2	Vattenhaltsprofil	17
6.3	Porositet i jorden	17
6.4	pH-profil i jorden och uppmätta pH-värden	17
6.5	Korrosion hos provplåtarna	17
6.6	Korrosionshastighet uppmätt med LPR-sond	18
6.7	Korrosionspotential	18
7	DISKUSSION	19
8	SLUTSATSER	22
9	TILLKÄNNAGIVANDE	23
10	REFERENSER	24
TABELL	1-4	25 - 31
FIGUR	1-27	32 - 59

1 BAKGRUND

Det finns flera faktorer som påverkar korrosionshastigheten hos jordförlagda metallkonstruktioner. Då korrosionen orsakar stora kostnader är det av intresse att undersöka vilka parametrar som styr korrosionen. I samband med den pågående markförsurningen är det speciellt viktigt att undersöka olika försurningsparametrars inverkan på korrosionen. I detta examensarbete undersöktes pH-värdets och vattenhaltens inverkan på korrosionshastigheten hos kolstål i laboratoriemiljö.

Detta examensarbete i Korrosionslära vid Institutionen för Teknisk elektrokemi och korrosionslära, KTH utfördes under våren 1991 vid Korrosionsinstitutet med Bror Sederholm och Tor-Gunnar Vinka som handledare.

2 SYFTE

Syftet med undersökningen var dels att undersöka försurningens inverkan på korrosionshastigheten hos kolstål i jord med olika vattenhalt och dels att jämföra olika metoder för mätning av korrosionshastighet. Metoderna som användes var massförlustbestämning och bestämning av den momentana korrosionshastigheten med polarisationsresistansmetoden.

3 MÄTNING AV KORROSIONSHASTIGHET

3.1 Massförlustmätningar

Vid massförlustmätningar exponeras provkroppar t ex plåtar i ett korrosionsmedium en viss tid. Plåtarna vägs före exponeringen och vid exponerings slut rengörs plåtarna från korrosionsprodukter genom betning varefter plåtarna vägs på nytt och massminskningen beräknas. Korrosionshastigheten anges som massminskning per exponerad area och exponeringstid och brukar anges i enheten $g/(m^2 \cdot \text{år})$. Den erhållna korrosionshastigheten kan omräknas till medelfrättdjup:

$$w = 1000 \cdot v / \rho$$

där

w = korrosionshastighet (medelfrättdjup), $\mu m/\text{år}$

v = korrosionshastighet, $g/(m^2 \cdot \text{år})$

ρ = densitet hos metallen, kg/m^3

Massförlustbestämning av korrosionshastigheten ger ett genomsnittligt värde för hela exponeringstiden.

3.2 Polariseringsresistansmetoden

Polariseringsresistansmetoden är en elektrokemisk metod för mätning av den momentana korrosionshastigheten avseende jämn korrosion. Mätningarna kan ske kontinuerligt och metoden kan därför användas vid korrosionsövervakning.

Polariseringsresistansen R_p definieras:

$$R_p = dE/di \text{ vid } E = E_{\text{korr}}$$

där

R_p = polariseringsresistans, $\Omega \cdot m^2$

E = elektrodpotential, V

i = strömtäthet, A/m^2

E_{korr} = korrosionspotential, V

R_p är alltså polariseringskurvens (E som funktion av i) lutning i i^p punkten $E = E_{\text{korr}}$ där den yttre, pålagda strömtätheten $i = 0$.

För praktisk tillämpning används en mindre strikt definition av

polarisationsresistensen:

$$R_p = \Delta E / \Delta i$$

R_p mäts nu som polarisationskurvans lutning i närheten av korrosionspotentialen där kurvan (E som funktion av i) är approximativt linjär. Detta förfaringsätt brukar kallas linjär polarisationsteknik. Mellan polarisationsresistansen R_p och korrosionsströmtätheten råder sambandet:

$$i_{\text{korrr}} = B / R_p$$

B är en konstant:

$$B = (b_a \cdot b_k) / (2.303 \cdot (b_a + b_k))$$

där

$$i_{\text{korrr}} = \text{korrosionsströmtäthet, A/m}^2$$

$$B = \text{konstant ("B-faktorn"), V}$$

$$b_a = \text{anodisk Tafellutning, V}$$

$$b_k = \text{katodisk Tafellutning, V}$$

Korrosionsströmtätheten omräknas till korrosionshastighet med hjälp av Faradays lag:

$$v = m / (A \cdot t) = (i \cdot M \cdot p) / (z \cdot F)$$

där

$$v = \text{korrosionshastighet, g/(m}^2 \cdot \text{s)}$$

$$m = \text{omsatt massa (dvs massminskningen), g}$$

$$A = \text{elektrodarea, m}^2$$

$$t = \text{exponeringstid, s}$$

$$i = \text{strömtäthet, A/m}^2$$

$$M = \text{molmassa, g/mol (för järn är } M = 55.85 \text{ g/mol)}$$

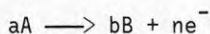
$$p = \text{strömutflytt, ofta antages 100\% strömutflytt dvs } p = 1$$

$$z = \text{kvoten mellan stökiometrisk koefficient för jonen } e^- \text{ och stökiometrisk koefficient för det omsatta ämnet}$$

$$F = \text{Faradays konstant, } 96485 \text{ As/mol}$$

Vid beräkning av korrosionshastighet avses hur snabbt ett ämne

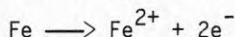
A förbrukas enligt:



För denna generella oxidationsreaktion blir:

$$z = n/a$$

Anodreaktionen vid korrosion av järn skrivs:



I detta fall blir $z = 2$.

Kommersiella mätsonder s k LPR-sonder bygger på den linjära polarisationstekniken (från engelskan: LPR = Linear Polarization Resistance, "linjär polarisationsresistans"). LPR-sonder finns i två utföranden med antingen två eller tre elektroder. I två-elektrod varianten exponeras två elektroder av samma material och med lika stor area i en elektrolyt. Vid mätning läggs en låg konstant spänning (20 mV) mellan elektroderna och strömmen mäts. Sedan växlar man polaritet och strömmen mäts igen. I detta fall blir $\Delta E = 10$ mV eftersom det antags att den pålagda spänningen 20 mV fördelas symmetriskt på de båda elektroderna och att vardera elektroderna polariseras lika mycket (10 mV). Medelvärde av de två strömmätningarna ger Δi (1-4). Med polarisation menas elektrodpotentialens avvikelse vid strömbelastning från korrosionspotentialen:

$$\eta = E(i) - E_{\text{kor}}^0$$

där

$$\eta = \text{polarisation, V}$$

$E(i)$ = elektrodpotential vid en viss strömtäthet i , V

Vid lägre konduktivitet i elektrolyten används tre-elektrod systemet som består av arbetelektrod, motelektrod och referenselektrod, **figur 1**. Elektroderna är av samma material och vid mätningen matas en så stor ström mellan arbetelektroden och motelektroden så att arbetelektroden polariseras 10 mV. Polarisationen bestäms genom att spänningen mellan arbetelektroden och referenselektroden mäts. Två mätningar genomförs så att arbetelektroden polariseras 10 mV både i positiv (anodisk) och negativ (katodisk) riktning. ΔE blir alltså 10 mV och medelvärde av strömmätningarna användes som Δi (1-3).

Ett problem vid användningen av polarisationsresistansmetoden är att uppskatta värdet hos Tafellutningarna b_a och b_k . Konstanten B som innefattar b_a och b_k kan uppskattas på olika sätt (1):

- bestämning av Tafellinjernas lutning från polarisationskurvan (E som funktion av $\log i$)

- användning av värden från litteraturen
- teoretiska uppskattningar
- användning av speciella datoriserade mätmetoder för beräkning av b_a och b_k
- kalibrering av korrosionshastigheten uppmätt med polarisationsresistansmetoden mot massförlustbestämd korrosionshastighet

Bestämning av Tafellutningarna från polarisationskurvan blir i allmänhet osäkra.

I denna undersökning användes värdena:

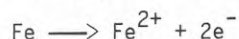
$$b_a = 40 \text{ mV}$$

$$b_k = 120 \text{ mV}$$

Vilket ger

$$B = 13.0 \text{ mV}$$

Tafellutningen $b_a = 40 \text{ mV}$ svarar mot mekanismen enligt Bockris m fl (5) för reaktionen



Den katodiska Tafellutningen $b_k = 120 \text{ mV}$ innebär att katodreaktionen (syrgasreduktion) sker vid aktiveringspolarisation.

Valet av $B = 13.0 \text{ mV}$ stämmer ganska väl överens med värdet $B = 11.2 \text{ mV}$ som Kasahara och Kajiyama (6) erhållit vid kalibrering av polarisationsresistansmätningar mot massförlustmätningar för kolstål i jord.

Vid beräkningar av korrosionshastigheten med MultiCorr-instrumentet (CgrrOcean as) används för kolstål $z = 2$ och densiteten 7860 kg/m^3 .

Polarisationsresistansmetoden avser bestämning av korrosionshastigheten för jämn korrosion. Gropfrätningstendensen "pitting index" anses gå att uppskatta vid användning av LPR-sonder från strömmätningarna. Om olika strömvärden erhålls vid polarisering av arbetselektroden i anodisk (positiv) riktning och i katodisk (negativ) riktning anses det indikera en ökad gropfrätningstendens enligt:

$$\text{Pitting index} = i_{\text{anodisk}} / i_{\text{katodisk}}$$

4 EXPERIMENTELLT ARBETE

4.1 Allmänt

Provplåtar av kolstål och LPR-sonder exponerades i kvartssand i cylindrar av plexiglas under 48 dygn. I botten på provcylindrarna fanns ett finmaskigt nät av rostfritt stål som enbart släppte igenom partiklar mindre än 20 µm. Cylindrarna hade måtten:

Höjd = 330 mm

Diameter = 110 mm

Fuktning av jorden i provcylindrarna skedde underifrån genom kapillär stigning av provlösningen från ett yttre kärl. Cylindrarna ställdes i ett rektangulärt yttre kärl med måtten:

Höjd = 120 mm

Bredd = 300 mm

Längd = 400 mm

Det yttre kärlet fylldes sedan till en höjd av 75 mm med provlösning. Det yttre kärlet täcktes över med plastfolie för att minska avdunstningen. Volymen provlösning i kärlet hölls konstant under försökets gång.

Två stycken provcylindrar placerades i varje kärl med provlösning med ett visst pH-värde. pH-värdena i de yttre kärnen var 3, 5 respektive 7. Sammantaget användes tre stycken kärl med två cylindrar stående i vardera kärlet och totalt fanns det alltså sex stycken provcylindrar. I den ena provcylindern placerades provplåtar och i den andra cylindern en LPR-sond, **figur 2**.

Följande beteckningar används för att särskilja de olika provcylindrarna:

Typ av försök	pH-värde i yttre kärl	Beteckning yttre kärl	Beteckning cylinder
Provplåtar LPR-sond	3	1	1.1 1.2
Provplåtar LPR-sond	5	2	2.1 2.2
Provplåtar LPR-sond	7	3	3.1 3.2

4.2 Försöksjord och provlösning

Jorden som användes vid försöken var kvartssand (Fylesand 65, Fyleverken Industrimineralberedning AB) med en kornstorleksfördelning enligt figur 3.

Provlösningen framställdes genom att avjoniserat vatten surgjordes till pH 3 med hjälp av 0.5 M H_2SO_4 . För att få lösningar med pH 5 och pH 7 tillsattes 0.1²M NaOH i olika mängd. Halten sulfatjoner var alltså konstant oberoende av pH-värdet i lösningen.

4.3 Material och förbehandling

Kolstål, SS 1312, användes som provmaterial med sammansättningen (mass-%):

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0.050	0.16	0.25	0.011	0.024	0.06	0.10	0.019

Provplåtarnas storlek var 25 x 25 mm dvs den exponerade arean var alltså 1250 mm². Provplåtarna avfettades noga i trikloretylen; först fem minuter i ultraljudsbad sedan två minuter i kall trikloretylen och därefter ångavfettning. De sista två momenten upprepades tre gånger.

4.4 Elektrod för mätning av korrosionspotential

En kolstålelektrod med lika area som provplåtarna och av samma material avfettades på samma sätt som provplåtarna och förseddes med mätkabel.

4.5 LPR-sond

Korrosionens ögonblicksvärde mättes med en LPR-sond (LPR Triple B, CorroOcean as), enligt tre-elektrodmotoden med arbetselektrod, motelektrod och referenselektrod. Samtliga elektroder är tillverkade av kolstål enligt tysk standard St 52-3N med sammansättningen (mass-%):

C	Si	Mn	P	S	V
0.7	0.34	0.99	0.016	0.013	0.07

Ytterhöljet är tillverkat av rostfritt stål, enligt amerikansk standard AISI 316 L, med sammansättningen (mass-%):

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.022	0.42	1.42	0.026	0.006	16.74	2.02	11.08

Vid mätning av korrosionshastigheten användes ett speciellt mätinstrument (MultiCorr, CorrOcean as) med inbyggd enhet för automatisk dataregistrering. Upplösningen hos instrumentet var 1 $\mu\text{m}/\text{år}$.

På provcylindrarna avsedda för mätning med LPR-sond fanns ett hål på sidan vid provnivå B. LPR-sonden försågs med en gummiringstättning och trycktes in och LPR-sondens mätyta placerades ca 30 mm från provcylinderns inneryta, **figur 4**.

4.6 Provplacering

Genom orienterande förförsök bestämdes den kapillära stighöjden hos sanden i provcylindrarna och därefter valdes tre provnivåer med varierande vattenhalt:

Nivå	A	Jord med hög vattenhalt (nedre nivån)
	B	Mellersta provnivån
	C	Jord med låg vattenhalt (övre nivån)

I varje cylinder placerades provplåtar, elektrod med kabel för mätning av korrosionspotential vertikalt på varje provnivå samt en referenselektrod av typ mättad kalomelelektrod (SCE) (Radiometer K 401). I tre av cylindrarna placerades LPR-sonden på nivå B, **figur 5**.

Av nedanstående tabell framgår placeringen av provplåtar och olika mätsonder.

Provnivå	Cylindrar med provplåtar	Cylindrar med LPR-sond
A	<ul style="list-style-type: none"> * Elektrod med kabel. * Referens-elektrodens mätspets mynnar på denna nivå. * Fyra stycken provplåtar. 	<ul style="list-style-type: none"> * Elektrod med kabel. * Referens-elektrodens mätspets mynnar på denna nivå.
B	<ul style="list-style-type: none"> * Elektrod med kabel. * Fyra stycken provplåtar. 	<ul style="list-style-type: none"> * Elektrod med kabel. * Fyra stycken provplåtar. * LPR-sond.
C	<ul style="list-style-type: none"> * Elektrod med kabel. * Fyra stycken provplåtar. 	<ul style="list-style-type: none"> * Elektrod med kabel.

De enskilda plåtarnas placering i provcylindrarna framgår av **figur 6, 7 och 8**. Provcylindrarna packades omsorgsfullt med ca 4 kg torr sand till höjden 230 mm. Cylindrarna ställdes sedan ned i respektive yttre kärl med provlösning. Cylindrarna med försöksjorden exponerades utan övertäckning för inomhusatmosfär vid rumstemperatur.

5 UTFÖRDA MÄTNINGAR

5.1 pH-mätning i yttre kärn

pH-värdet i lösningarna i de yttre kärnen mättes regelbundet en gång per dygn under försökets gång med kombinationselektrod (ORION Ross electrode 81-04). Vätskenivån hölls konstant och vid behov tillfördes ny lösning.

5.2 Korrosionspotential

Med korrosionspotential avses den korroderade plåtens elektrod-potential dvs potentialskillnaden mellan plåten och en referenselektrod. Två gånger per dygn mättes korrosionspotentialen för varje nivå och cylinder. Medelvärden av dessa två mätvärden redovisas.

5.3 LPR-sond

Två gånger per dygn mättes korrosionshastigheten i de tre cylindrarna där LPR-sonderna var placerade. Ett medelvärde av dessa värden räknades fram och redovisas. Under hela exponeringen mättes korrosionshastigheten kontinuerligt med en timmes mellanrum i cylinder 1.2. Detta gjordes för att närmare undersöka variationer i korrosionshastigheten under försökets gång.

5.4 Bestämning av jordens pH-värde och pH-värde hos vätskan i cylindrarna

Då försöken avbröts mättes pH-värdet $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ i jorden på olika nivåer i cylindrarna. Dubbelprov togs från 8 st nivåer. 10 g fuktig jord vägdes upp och till detta tillsattes 25 ml avjoniserat vatten, dvs massförhållandet jord-vatten 1:2.5. Proven skakades 18 - 24 timmar innan pH-värdet mättes med kombinationselektrod i vätskan över den sedimenterade jorden.

pH-värdet mättes också på oexponerad sand i sitt leveranstillstånd. I detta fall skakades 10 g torr jord med 25 ml avjoniserat vatten.

Vid försökets avslutning mättes också pH-värdet hos den vätska som rann ut ur cylindrarnas botten vid provtagningen av jorden.

5.5 Bestämning av vattenhalt i jord

Då försöken avbröts mättes vattenhalten i jorden på olika nivåer (dubbelprov från 8 st nivåer). 50 g jord vägdes upp och torkades vid 105 °C i 24 h. Bestämningen avser således vattenhalt (massa vatten per massa fuktig jord och inte vattenkvot (massa vatten per massa torr jord)).

5.6 Bestämning av jordens porositet och vattenmättnadsgrad

Porositeten hos jorden beräknas enligt:

$$\varepsilon = 100 \cdot (1 - (\rho_d / \rho_s))$$

där

$$\varepsilon = \text{porositet, vol-\%}$$

$$\rho_d = \text{torrdensitet (torr skrymdensitet), kg/m}^3$$

$$\rho_s = \text{kompaktdensitet, kg/m}^3$$

Jordens skrymdensitet bestämdes genom att en trätt placerades ovanför en cylinder med noggrant uppmätt volym. Sand fylldes på i trätten medan botten hölls för och sedan fick sanden fritt falla ned i cylindern. Överskottet av sanden skrapades av och därefter vägdes cylindern med jorden.

Vid beräkningarna användes kompaktdensiteten för kvarts 2650 kg/m³ (7).

Den massrelaterade vattenhalten kan omräknas till vattenkvot enligt:

$$w = (100 \cdot v) / (100 - v)$$

där

$$w = \text{vattenkvot, mass-\%}$$

$$v = \text{vattenhalt, mass-\%}$$

Volymbaserad vattenhalt beräknas utgående från vattenkvoten enligt:

$$\Phi = (\rho_d / \rho_w) \cdot w$$

där

$$\Phi = \text{vattenhalt, vol-\%}$$

$$\rho_w = \text{vattens densitet, kg/m}^3$$

Här används värdet 1000 kg/m³ för provlösningarnas densitet.

Vattenmättnadsgraden beräknas från vattenhalten och porositeten enligt:

$$S = 100 \cdot \Phi / \varepsilon$$

där

$$S = \text{vattenmättnadsgrad, vol-\%}$$

5.7 Betning av provplåtar

Då försöken avbrutits betades provplåtarna i Clarkes lösning (20 g/l Sb_2O_3 och 60 g/l $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ i koncentrerad HCl) vid rumstemperatur med upprepade betning 4 x 5 minuter. Vid beräkning av medelfrättdjup användes densiteten 7860 kg/m^3 .

5.8 Bestämning av maximifrättdjup, gropfrättningsfaktor och mest angripen area

För att bestämma gropfrättningsfaktorn och maximifrättdjup på plåtarna, uppmättes största frättdjup med mikroskop. Sedan bestämdes maximifrättdjupet enligt formeln:

Maximifrättdjup = Uppmätt frättdjup + Medelfrättdjup

Gropfrättningsfaktorn definieras:

$$F = P_{\max} / P_{\text{med}}$$

där F = gropfrättningsfaktor

P_{\max} = maximifrättdjup, μm

P_{med} = medelfrättdjup, μm

Provplåtarnas ytor analyserades med bildanalysator (EPOC System AB). Analysen avser arean av det "metallblanka" området på provplåtarnas båda sidor.

6 RESULTAT

6.1 pH-mätning i yttre kär1

I **figur 9** visas hur pH-värdet varierar i vätskan i de yttre kär1en under försökets gång. I kär1 3 med högsta pH-värdet och den lägsta buffertkapaciteten hos provlösningarna har pH-värdet sjunkit under exponeringens gång. Detta torde vara en effekt av kontakten med luftens koldioxid.

6.2 Vattenhaltsprofil

I **figur 10 a, b och c** visas vattenhaltens variation mot höjden för de olika cylindrarna. Av figurerna framgår att vattenmättnad av jorden erhållits vid vattenhalten ungefär 20 mass-%, vilket motsvarar vattenkvoten 25 mass-%.

6.3 Porositet i jorden

Sandens torrdensitet är 1500 kg/m^3 (medelvärdet för 20 bestämningar är 1504 kg/m^3 med standardavvikelsen 33 kg/m^3).

Medelporositeten hos sanden blir alltså 43 vol-%. Porositeten varierar i försökscylindrarna beroende på packningsgraden. Den bestämda porositeten avser packning av torr sand.

Vattenhalten 20 mass-% motsvarar volymbaserad vattenhalt på 38 vol-%. Vattenhalten 38 vol-% innebär en vattenmättnadsgrad på 88 vol-%, räknat på porositeten 43 vol-%. I vattenmättad jord är $S = 100 \text{ vol-%}$. Anledningen till att den beräknade vattenmättnadsgraden blir lägre än 100 vol-%, måste bero på att porositeten i bottnen på cylindrarna är lägre än 43 vol-% pga högre packningsgrad.

6.4 pH-profil i jorden och uppmätta pH-värden

I **figur 11 a, b och c** visas pH-värdet i förhållande till höjden hos cylindrarna och i förhållande till vattenhalten i de olika cylindrarna i **figur 12 a, b och c**. I **tabell 1** visas pH-värdet hos den utrunna vätskan från cylindrarna.

pH(H_2O) hos oexponerad sand (se kap 5.4) är 5.9 (medelvärdet av sex mätningar är 5.93 med standardavvikelsen 0.29).

6.5 Korrosion hos provplåtar

Provplåtarnas utseende efter exponeringen visas i **figur 13 a, b och c**. För att visa variationen mellan plåtarnas korrosionshastighet och gropfrätningshastighet anges samtliga erhållna värden i **tabell 2**. I tabellen anges också vattenhalt och pH-värde (resultat från båda dubbelproven) för de nivåer där provplåtarna fanns placerade. Korrosionshastigheten visas också som funktion av vattenhalten (medelvärdet av de båda proverna) i **figur 14** och som funktion av pH-värdet (medelvärdet av de båda proverna) i **figur 15**.

Maximifrättdjupet som funktion av vattenhalten för de olika kärlen redovisas i **figur 16 a, b och c** och maximifrättdjup mot pH-värdet i jorden finns redovisade i **figur 17**.

Den procentuella andelen av arean som angripits kraftigast med "metallblankt" utseende utan synliga korrosionsprodukter finns redovisad i **tabell 3**. Som framgår av tabellen är det i vissa fall en skillnad mellan uppmätt area på provplåtarnas ömse sidor.

6.6 Korrosionshastighet uppmätt med LPR-sond

I **figur 18** visas korrosionshastighetens variation under exponeringens gång. En analys av mätdata framgår av **tabell 4**. I tabellen anges för cylinder 1.2 erhållna värden både vid mätningar två gånger per dygn (60 mätpunkter) och vid mätningar en gång per timme (909 mätpunkter).

Uppmätt korrosionshastighet kan med fördel anges som intervallet mellan nedre och övre kvartil dvs de 50 % mittersta mätvärdena:

Cylinder nr	Korrosionshastighet $\mu\text{m}/\text{år}$
1.2	14 - 17
2.2	6 - 8
3.2	9 - 13

Mycket dåligt överrensstämmelse erhöles mellan uppmätt "pitting index" (gropfrätningstendensen) och den faktiska gropfrätningen hos provplåtarna. Mätningar av "pitting index" bör därför användas med stor försiktighet.

6.7 Korrosionspotential

I **figur 19 a och b, 20 a och b, och 21 a och b** visas korrosionspotentialernas variation i samtliga cylindrar under försökets gång.

7 DISKUSSION

Vattenhalt i jorden

För vissa av cylindrarna har man fått en viss skillnad i vattenhalt mellan de två cylindrarna som stått i samma yttre kärl. Detta kan bero på att jorden av naturliga skäl kan ha blivit något ojämnt packad i cylindrarna vid försökets start. Vidare kan man förmoda att sandens partikelfördelning i sandsäcken inte var helt homogen efter transporten.

En iakttagelse som gjordes var att avdunstningen av provlösning var något högre i kärl 3 än i de övriga kärlen. Detta kan möjligtvis bero på att vattenupptagningen var högre i de andra kärlen på grund av den hygroskopiska effekten från svavelsyran.

pH-profil i jorden

För cylinder 1.1 och 1.2 respektive 2.1 och 2.2. är det uppmätta pH-värdet i jorden längst ned i cylindrarna ca en enhet högre än avsett (dvs pH 3 i cylindrarna 1.1 och 1.2 och pH 5 i cylindrarna 2.1 och 2.2). Den avsedda pH-sänkningen har alltså inte åstadkommit i dessa cylindrar.

Man kan vidare notera en kraftig lokal pH höjning på de nivåer där provplåtarna har varit placerade. Höjningen verkar ha varit störst på de nivåer med den högsta korrosionshastigheten. Det är att märka att provtagningen av jorden inte skedde intill plåtarna utan provet avser en bulkanalys för en viss provnivå. Det är tydligt att korrosionen påverkar jordens pH-värde ett stycke bort från provplåtarna. Det skall dock konstateras att systemets (jord-vätska) buffertkapacitet är mycket låg varför pH-ändringar lätt kan ske.

Korrosion hos provplåtar

Provplåtar som placerats på nivå A har korroderat med låg jämn korrosion och låg gropfrättningshastighet. Denna nivå har haft den högsta vattenhalten; jorden är nästan vattenmättad. På en viss nivå med vattenhalten ungefär 6 mass-% har mycket hög jämn korrosion och mycket kraftig gropfrätning uppstått. Vattenhalten 6 mass-% motsvarar vattenkvoten 6.4 mass-% och volymbaserad vattenhalt på 10 vol-%. Vattenmättnadsgraden blir således 22 vol-%.

Provplåtar som placerats ovanför denna nivå har korroderat med ganska hög jämn korrosion och påtaglig gropfrätning, men inte lika påtaglig som vid vattenhalten 6 mass-%. Kring just vattenhalten 6 mass-% verkar man ha fått ett maximum i korrosionshastighet. Jämför man maximifrättdjupet med vattenhalten finner man även här ett maximum vid vattenhalten ca 6 mass-%.

Korrosionens beroende av vattenhalten kan sammanfattas enligt följande:

Hög vattenhalt	* Låg jämn korrosion * Låg gropfrätningshastighet
Vattenhalt ca 6 mass-%	* Mycket hög jämn korrosion * Mycket kraftig gropfrätning
Låg vattenhalt	* Ganska hög jämn korrosion * Påtaglig gropfrätning

Inverkan av jordens vattenhalt verkar dominera klart över inverkan från jordens pH-värde.

Vid vattenhalten 6 mass-% erhöles på provplåtarna stora partier utan korrosionsprodukter men med kraftigt angrepp, **tabell 3**.

I de fall där man fått en stor spridning i korrosionshastigheten hos provplåtar placerade på samma nivå fann man att de mest angripna plåtarna var placerade ytterst i provraden. Det är troligen så att till de ytterst belägna plåtarna är transporten av syrgas genom jorden snabbast och korrosionshastigheten blir därför högre.

De erhållna resultaten stämmer väl med teorier beskrivna av Wranglén (8). Korrosionen har ett tydligt maximum vid en optimal vattenhalt, **figur 22**. Vid stigande vattenhalt ökar korrosionen på grund av ökad vätt yta och minskad resistivitet till ett maximum varefter korrosionen minskar eftersom syretillförseln försvåras vid högre vattenhalt.

Korrosionens beroende av vattenhalten har också undersökts av Gupta och Gupta (9). De fann vid laboratorieexponering av kolstål i olika jordarter med olika vattenkvot under 6 månader att maximal korrosionshastighet erhöles vid vattenmättnadsgraden ungefär 65 vol-% oberoende av jordart, **figur 23 och 24**. Korrosion är vidare låg i jord med låg och hög vattenkvot.

Det kan konstateras att maximal korrosion i föreliggande undersökning erhöles vid betydligt lägre vattenmättnadsgrad än vad fallet var vid undersökningen av Gupta och Gupta. Murray och Moran (10) framför teorin att jorden vid Gupta och Guptas undersökning var mycket löst packad vid försökets start och att det därför åtgick "för mycket" vatten vid fuktning av jorden. Murray och Moran stöder sitt antaganden på att erforderlig vattenkvot var mycket hög (för sand 40 mass-%, lerig sand 46 mass-% och siltig lera 53 mass-%) för att vattenmätta jorden.

I Murray och Morans försök krävdes följande vattenkvoter för vattenmättnad: 22 mass-% för finkornig jord innehållande lera, silt och sand ("sandy loam") och 28 mass-% för lera. Ovanstående värden skall jämföras med vattenkvoten ca 25 mass-% för vattenmättnad av sanden i föreliggande undersökning.

Murray och Moran har emellertid erhållit resultat, vid försök med kolstål (stål avsett för gasledning) belagt med polyeten och med ett hål (skada) på 1 cm² i beläggningen, som skiljer sig från föreliggande respektive Gupta och Guptas undersökningar. Vid detta laboratieförsök exponerades prover både i

lera och i "sandy loam" under ett år. Korrosionshastigheten utvärderades ett flertal gånger under exponeringen med en elektrokemisk växelströmsmetod, AC-impedansmetoden eller EIS-metoden (från engelskan: EIS = Electrochemical Impedance Spectroscopy). Murray och Moran fann att tiologaritmen av korrosionshastigheten (korrosionsströmtätheten) ökade linjärt med vattenkvoten i jorden, **figur 25**.

Uppmätt korrosionsströmtäthet av Murray och Moran är dock mycket låg vid jämförelse med föreliggande undersökning och Gupta och Guptas försök. Korrosionsströmtätheterna 0.1 respektive 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ motsvarar korrosionshastigheterna 1.2 respektive 23.4 $\mu\text{m}/\text{år}$.

Korrosionshastighet uppmätt med LPR-sond

Spridning har erhållits i resultaten avseende korrosionshastighet uppmätt med provplåtar, **tabell 4**. Detta gäller för cylinder 1.2 och i viss mån cylinder 2.2. Om man bortser från den ytterst placerade plåten i cylinder 2.2 kan det konstateras att uppmätt korrosionshastighet med LPR-sond är något högre, men i rätt storleksordning jämfört med massförlustbestämd korrosionshastighet. Samma förhållanden gäller för cylinder 3.2. För cylinder 1.2 är det betydligt vanskeligare att jämföra korrosionshastigheterna, men korrosionshastigheten uppmätt med LPR-sond förefaller att vara för låg i jämförelse med korrosionshastigheten hos provplåtarna.

Generellt kan dock sägas att mätning av korrosionshastighet med LPR-sonder verkar vara en användbar metod.

Korrosionspotential

Efter några dygns exponering verkar kurvorna för korrosionspotential mot exponeringstid att plana ut. Korrosionspotentialen är kraftigt beroende av vattenhalten. I allmänhet erhöles positivare (ädlare) potentialer vid ökande vattenhalt, vilket överensstämmer med resultat från försök av Murray och Moran (10).

En viss inverkan av pH-värdet på korrosionspotentialen kan skönjas vid hög vattenhalt, **figur 26**. Vid hög vattenhalt verkar ett lågt pH-värde ge positivare korrosionspotential. Den maximala korrosionshastigheten erhöles vid korrosionspotentialerna -450 till -425 mV (SCE), **figur 27**.

8 SLUTSATSER

Följande slutsatser har framkommit vid undersökningen:

- Om jorden fuktas med hjälp av kapillär stigning kan man få en kontrollerad vattenhalt hos jorden.
- Med den använda metoden för fuktning av jorden erhöles inte tillräcklig surgörning av jorden.
- I jorden närmast kring provplåtarna konstaterades en lokal höjning av jordens pH-värde. Korrosionen påverkar således pH-värdet hos jorden i närheten av provplåtarna.
- Vid vattenhalten ca 6 mass-% erhöles maximal korrosion med mycket hög jämn korrosion och mycket hög gropfrätningshastighet.
- I jord med hög vattenhalt (högre än ca 10 mass-%) erhöles låg jämn korrosion och låg gropfrätningshastighet.
- I jord med låg vattenhalt (lägre än ca 4 mass-%) erhöles ganska hög jämn korrosion och påtaglig gropfrätning.
- Det finns således en vattenhalt där bladningen luft/vatten är optimal och ger maximal korrosion.
- Inverkan av jordens vattenhalt på korrosionshastigheten verkar dominera klart över inverkan av jordens pH-värde.
- Vid vattenhalten ca 6 mass-% erhöles på provplåtarna stora partier utan korrosionsprodukter men med kraftigt angrepp.
- På de nivåer där man fått en spridning i korrosionshastighet hos de exponerade plåtarna, noterades att dessa var placerade ytterst i provplåtsraden.
- Korrosionshastigheten uppmätt med LPR-sonder gav resultat som var i rätt storleksordning jämfört med massförlustbestämd korrosionshastighet.
- Korrosionspotentialen påverkas till övervägande del av jordens vattenhalt och till mindre del av jordens pH-värde.

9 TILLKÄNNAGIVANDE

Den tid som förflutit på Korrosionsinstitutet har varit både lärorik och intressant. Uppgiften har resulterat i ett meningsfullt examensarbete. Därför skulle jag vilja rikta ett varmt tack till mina båda handledare vid Korrosionsinstitutet Bror Sederholm och Tor-Gunnar Vinka och till de övriga personer vid Korrosionsinstitutet som hjälpt till vid mitt examensarbete.

10 REFERENSER

- 1 Mansfeld, F: The polarization resistance technique for measuring corrosion currents. I: Advances in corrosion science and technology. Volume 6 (M G Fontana & R W Staehle, eds). Plenum Press, New York 1976. s. 163 - 262.
- 2 Thorén, A: Corrosion monitoring. Metoder för korrosionsövervakning i vattenförande system. KI Rapport 1986:6. Korrosionsinstitutet, Stockholm 1986.
- 3 Bandy, R & Jones, D A: Analysis of errors in measuring corrosion rates by linear polarization. Corrosion 32 (1976) s. 126 - 134.
- 4 Marsh, G A: The measurement of instantaneous corrosion rates. Proc. 2nd International congress on metallic corrosion, New York 1963. National Association of Corrosion Engineers, Houston 1966. s. 936 - 941.
- 5 Bockris, J O'M & Reddy, A K N: Modern electrochemistry, Volume 2. Plenum Press, New York 1970. s. 1080-1093.
- 6 Kasahara, K & Kajiyama, F: Determination of underground corrosion rates from polarization resistance measurements. Corrosion 39 (1983) s. 475 - 480.
- 7 Pusch, R: Densitet, vattenhalt och portal. Förslag till geotekniska laboratorieanvisningar, del 7. Byggforskningens informationsblad B5:1973. Statens institut för byggnadsforskning, Stockholm 1973.
- 8 Wranglén, G: Metaller korrosion och ytskydd. Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967. s. 136 - 137.
- 9 Gupta, S K & Gupta, B K: The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel. Corrosion Science 19 (1979) s. 171 - 178.
- 10 Murray, J N & Moran, P J: Influence of moisture on corrosion of pipeline steel in soils using in situ impedance spectroscopy. Corrosion 45 (1989) s. 34 - 43.

TABELL 1 pH-värde hos vätskan som rann ut ur cylindrarnas botten vid provtagningen av jorden.

Cylinder nr	pH-värde i yttre kärl	pH-värde hos utrunnet vatten
1.1	3	3.3
1.2	3	3.2
2.1	5	6.4
2.2	5	6.2
3.1	7	6.2
3.2	7	6.6

TABELL 2 Korrosions- och groppfrätningshastighet hos provplåtar.

Cylinder nr	pH i yttre kärl	Provnivå	Vattenhalt mass-%	pH-värde	Plåt nr	Korr. hast. $\mu\text{m}/\text{år}$	Groppfrät. hast. $\mu\text{m}/\text{år}$	Groppfrät. faktor	
1.1	3	A	9.8	6.3	3	6.3	612	100	
			11.4	6.8	4	6.0	718	119	
					5	9.2	123	13	
				6	7.7	568	74		
		B		6.2	6.1	7	177	1828	10
				5.9	7.3	8	191	2616	14
				9	216	2360	11		
				10	218	3218	15		
C		1.9	5.5	11	55	2093	38		
		2.6	5.3	12	64	2413	37		
				13	49	1829	37		
				14	34	1762	51		
1.2	3	B	9.4	7.8	47	34	713	21	
			9.7	7.6	48	9.9	942	95	
					49	44	574	13	
				50	94	1185	13		

TABELL 2 fortsättning

Cylinder nr	pH i yttre kärl	Provnivå	Vattenhalt mass-%	pH-värde	Plåt nr	Korr. hast. $\mu\text{m}/\text{år}$	Gropfrät. hast. $\mu\text{m}/\text{år}$	Gropfrät. faktor
2.1	5	A	12.0	5.6	15	39	259	7
			12.6	6.0	16	4.7	383	82
					17	5.0	414	82
					18	8.4	448	54
		B	5.7	6.9	19	290	2865	10
			6.0	6.6	20	249	2900	12
					21	147	1693	12
					22	202	2323	12
					23	96	2262	24
					24	109	1821	17
		C	4.2	6.5	25	104	1528	15
			4.8	6.6	26	96	1839	19
					39	2.9	367	127
					40	2.5	472	191
2.2	5	B	14.1	6.8	41	2.5	328	131
			14.7	7.2	42	56	601	11

TABELL 2 fortsättning

Cylinder nr	pH i yttre kärl	Provnivå	Vattenhalt mass-%	pH-värde	Plåt nr	Korr. hast. $\mu\text{m}/\text{år}$	Gropfrät. hast. $\mu\text{m}/\text{år}$	Gropfrät. faktor
3.1	7	A	14.5	6.4	27	2.9	359	123
			15.6	6.4	28	3.4	299	87
					29	3.1	367	118
					30	3.7	595	162
		B	11.5	6.7	31	41	480	12
			11.5	7.0	32	36	566	16
					33	7.1	325	46
					34	8.1	341	42
		C	5.4	7.0	35	117	1897	11
			6.0	6.3	36	161	2009	13
					37	161	2396	15
					38	153	1880	12
3.2	7	B	12.5	6.3	43	3.7	413	110
			14.5	6.3	44	4.1	345	84
					45	3.4	420	124
					46	3.8	367	97

TABELL 3 Angripen area utan synliga korrosionsprodukter på provplåtar.

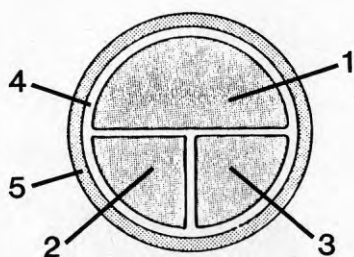
Cylinder nr	Nivå	Plåt nr	Uppmätt area, %	Medelvärde, %
1.1	B	7	36.6	26.8
			17.0	
		8	29.0	27.2
			25.5	
9	25.6	28.0		
	30.5			
10		27.8	33.7	
		39.6		
2.1	B	19	39.4	46.2
			52.9	
		20	34.1	34.8
			35.6	
	21	13.8	8.6	
		3.5		
	22	46.1	31.6	
		17.0		
C	23	12.0	8.5	
		5.0		
	24	9.7	10.2	
		10.6		
25	11.9	11.0		
	10.2			
26		22.6	16.4	
		10.2		

TABELL 3 fortsättning

Cylinder nr	Nivå	Plåt nr	Uppmätt area, %	Medelvärde, %
3.1	C	35	32.0 19.0	25.5
		36	14.9 19.3	17.1
		37	18.4 29.7	24.0
		38	36.1 4.6	20.4

TABELL 4 Resultat från mätningar av korrosionshastighet med LPR-sond.
Som jämförelse anges provplåtarnas korrosionshastighet. Alla
mätvärden i $\mu\text{m}/\text{år}$.

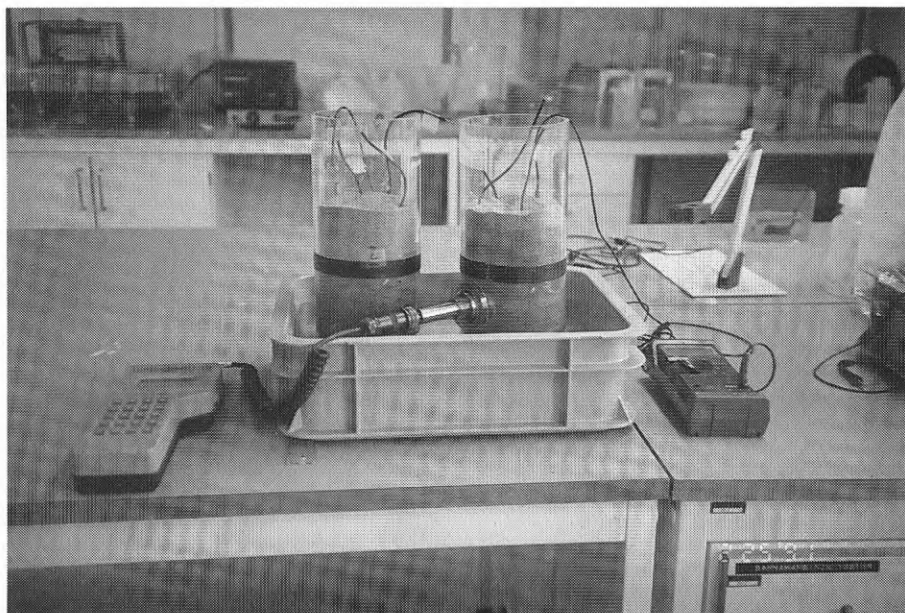
Cylinder nr	Antal mätvärden	Tre minsta värden	Nedre kvartil	Median	Övre kvartil	Tre största värden	Medelvärde	Standardavvikelse	Korr. hast. provplåtar
1.2	60	10	14	16	17	18	15.3	2.0	9.9
		11				18			34
		12				18			44
1.2	909	8	14	16	17	20	15.3	2.7	
		8				21			
		8				68			
2.2	60	6	6	7	8	12	7.4	2.5	2.5
		6				14			2.5
		6				23			2.9
									56
3.2	61	8	9	10	13	18	11.1	2.7	3.4
		8				18			3.7
		8				18			3.8
									4.1



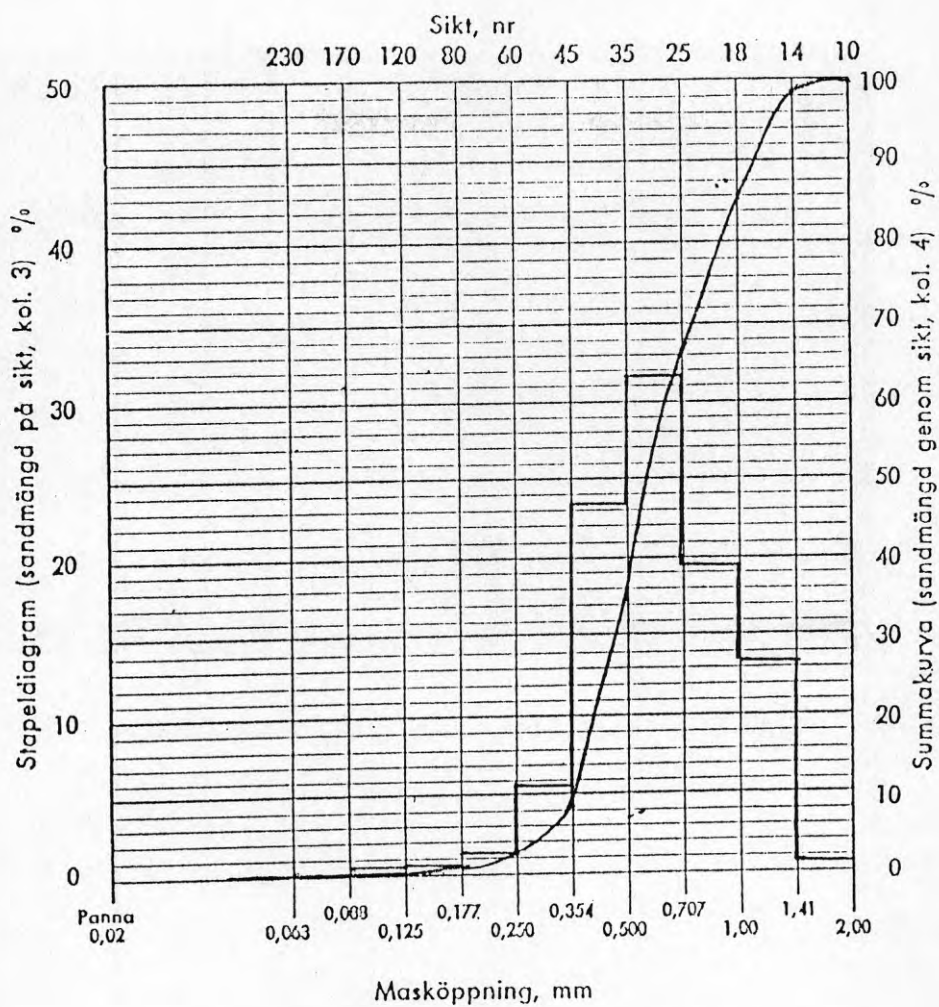
FIGUR 1 Elektrodkonfiguration på LPR TRIPLE B-sond
(CorrOcean as)

1. Arbetselektrod, area 300 mm
2. Motelektrod, area 150 mm
3. Referenselektrod, area 150 mm
4. Isolering
5. Ytterhölje av rostfritt stål

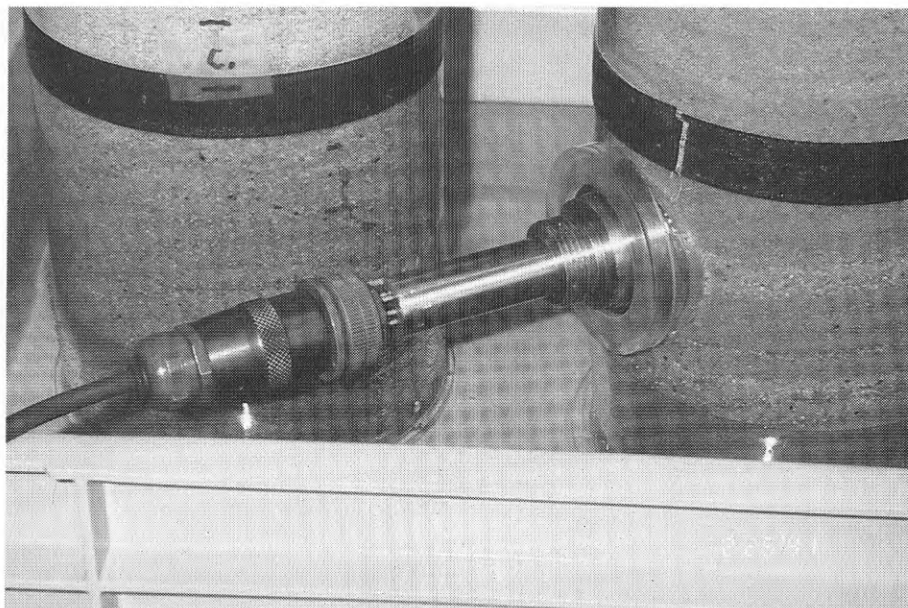
Ytterdiameter hos mätsonden 34 mm



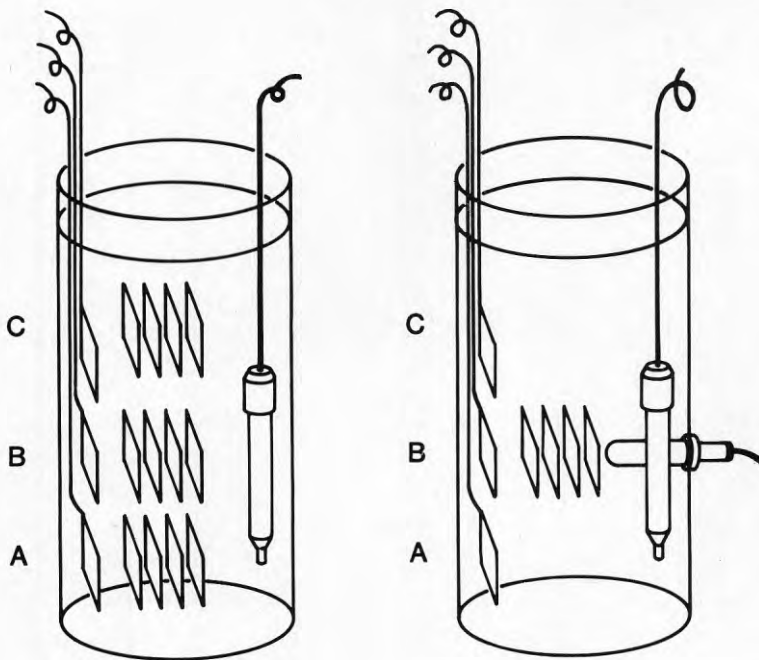
FIGUR 2 Översiktlig bild på försökupställningen.



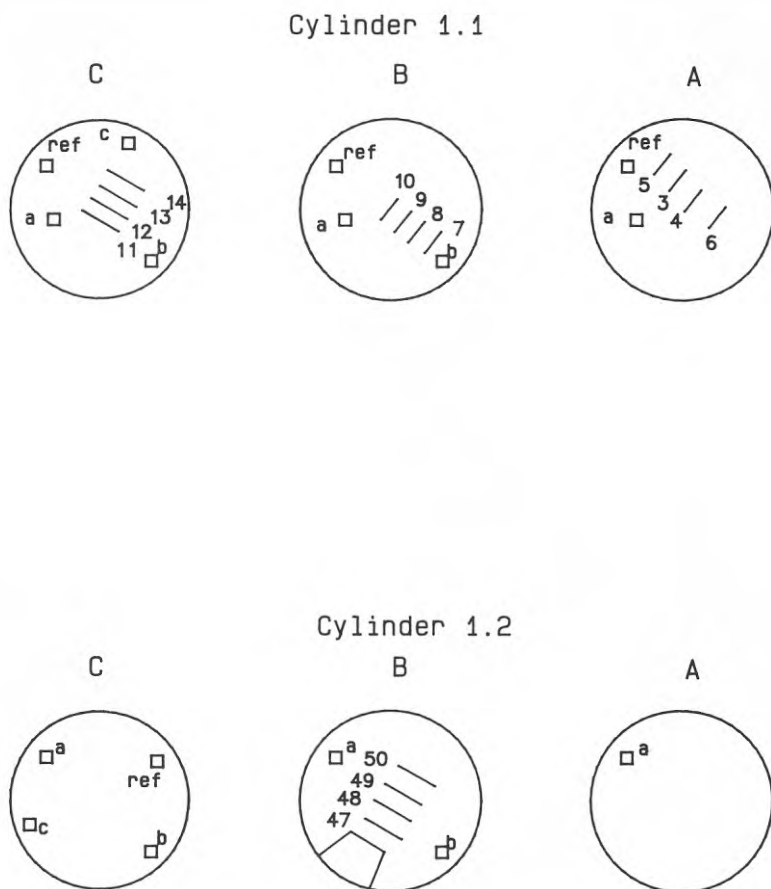
FIGUR 3 Siktanalys av provjorden.



FIGUR 4 LPR—sondens placering i provcylindrarna.



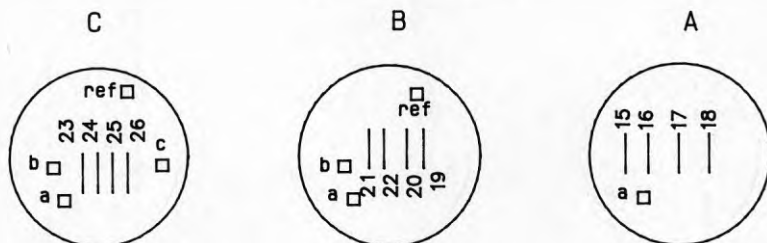
FIGUR 5 Placering av provplåtar och olika mätsonder i försökscylindrarna



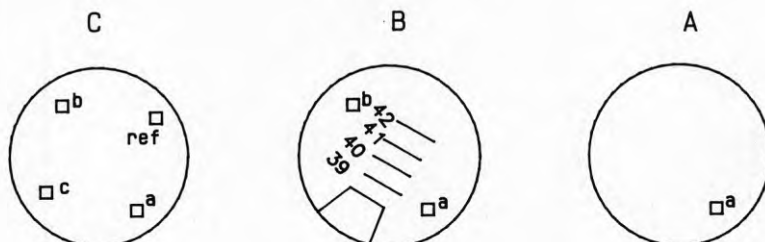
FIGUR 6 Provpåtarnas inbördes placering
Cylinder 1.1 och Cylinder 1.2

ref = referenselektrodens placering
 a = elektrod med kabel nivå A
 b = elektrod med kabel nivå B
 c = elektrod med kabel nivå C

Cylinder 2.1



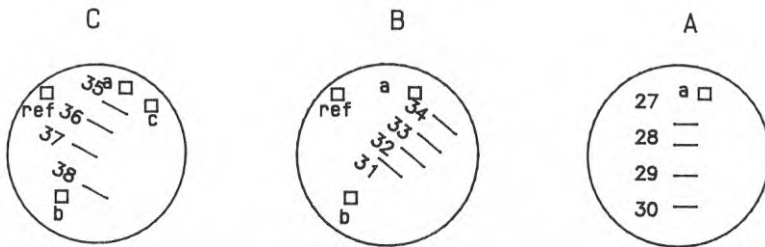
Cylinder 2.2



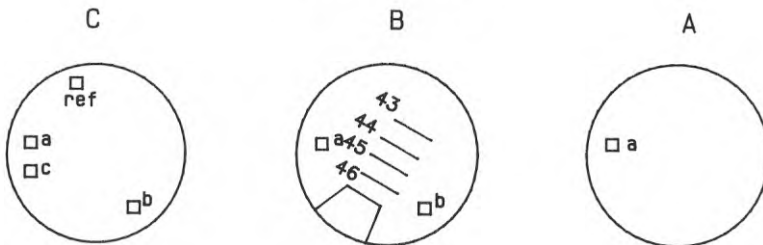
FIGUR 7 Provplåtarnas inbördes placering
Cylinder 2.1 och Cylinder 2.2

- ref = referenselektrodens placering
 a = elektrod med kabel nivå A
 b = elektrod med kabel nivå B
 c = elektrod med kabel nivå C

Cylinder 3.1

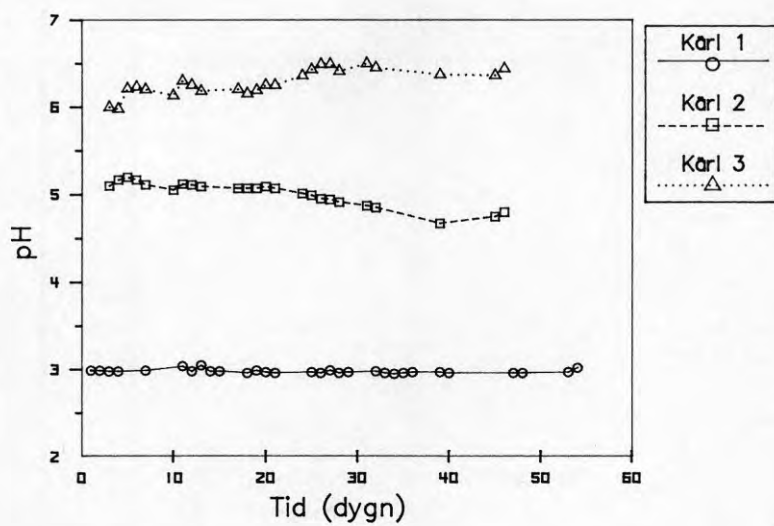


Cylinder 3.2

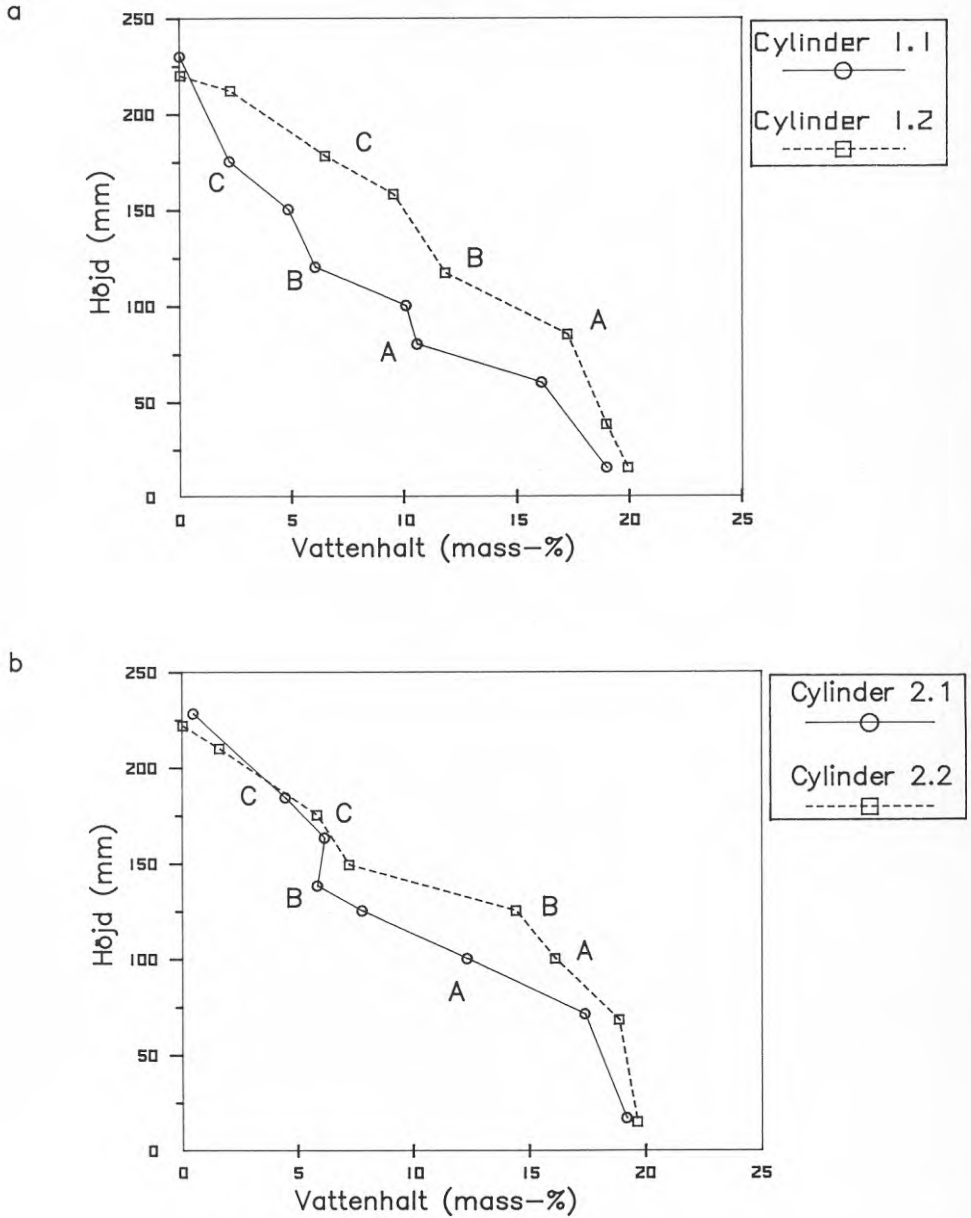


FIGUR 8 Provpåtarnas inbördes placering
Cylinder 3.1 och Cylinder 3.2

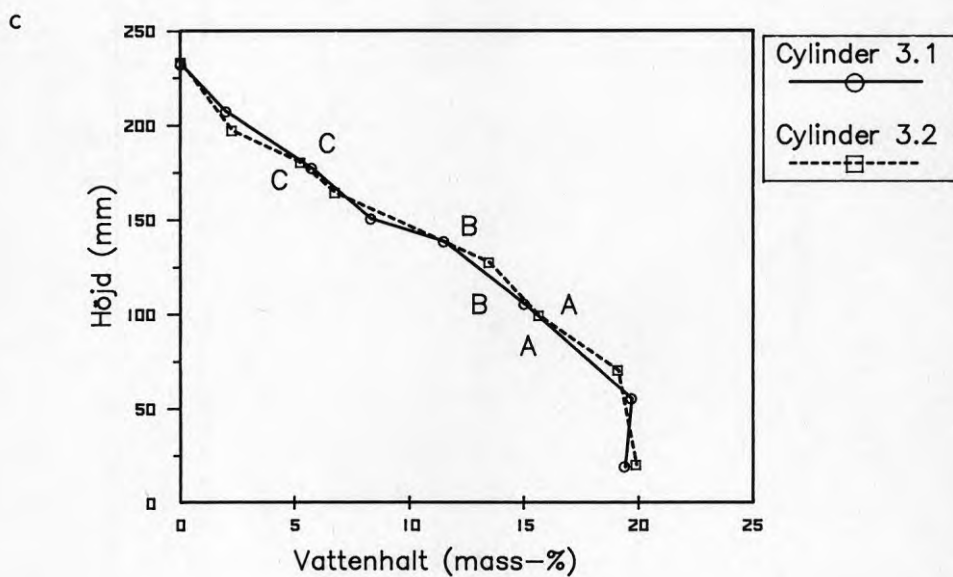
- ref = referenselektrodens placering
 a = elektrod med kabel nivå A
 b = elektrod med kabel nivå B
 c = elektrod med kabel nivå C



FIGUR 9 pH-värdets variation i de yttre kärlen under försökets gång

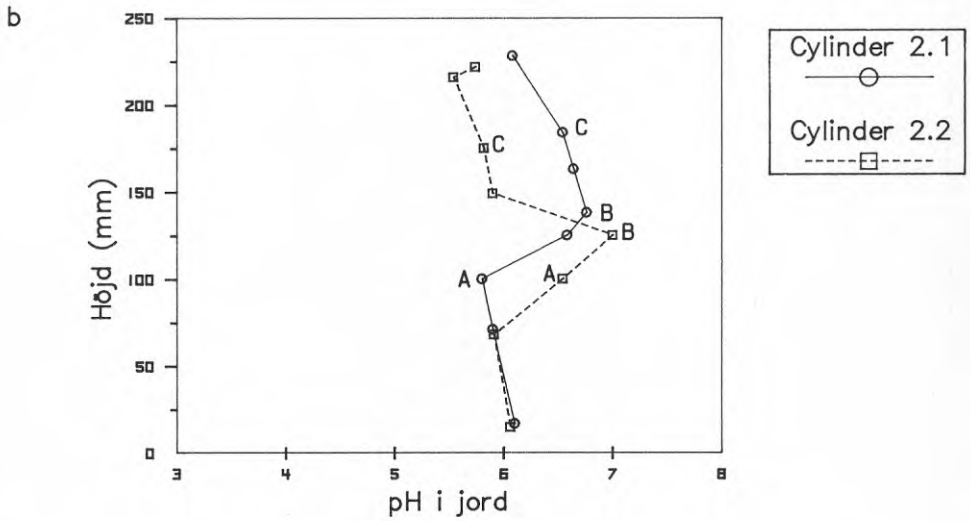
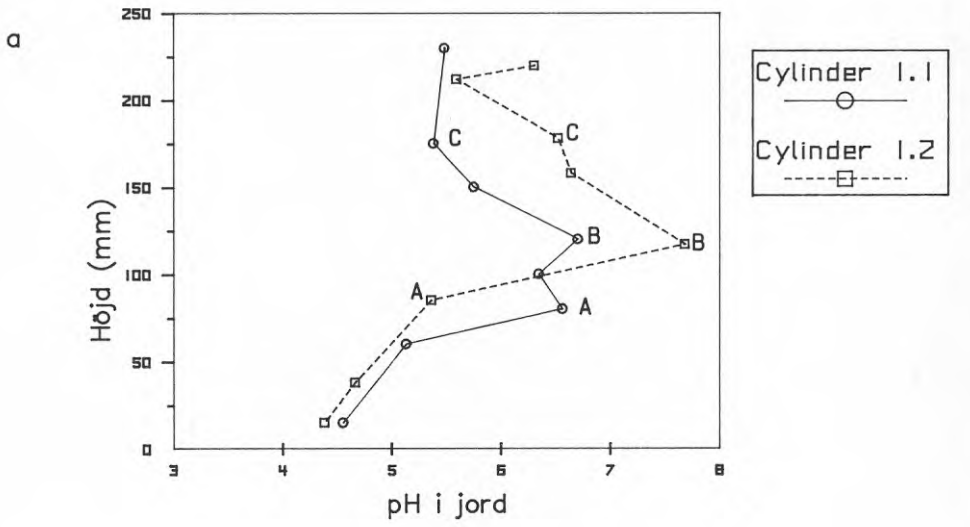


FIGUR 10 Vattenhaltsprofil

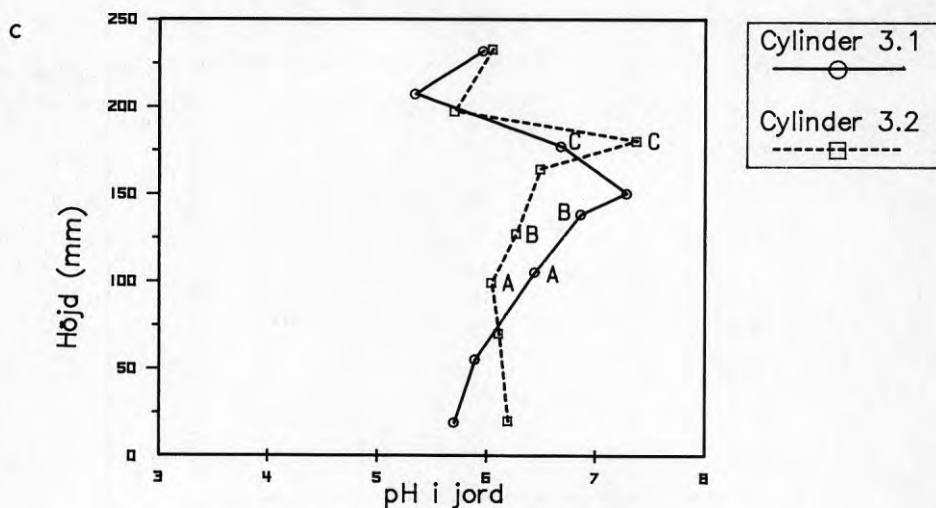


FIGUR 10 Vattenhaltsprofil
A , B , C betecknar olika
provnivåer

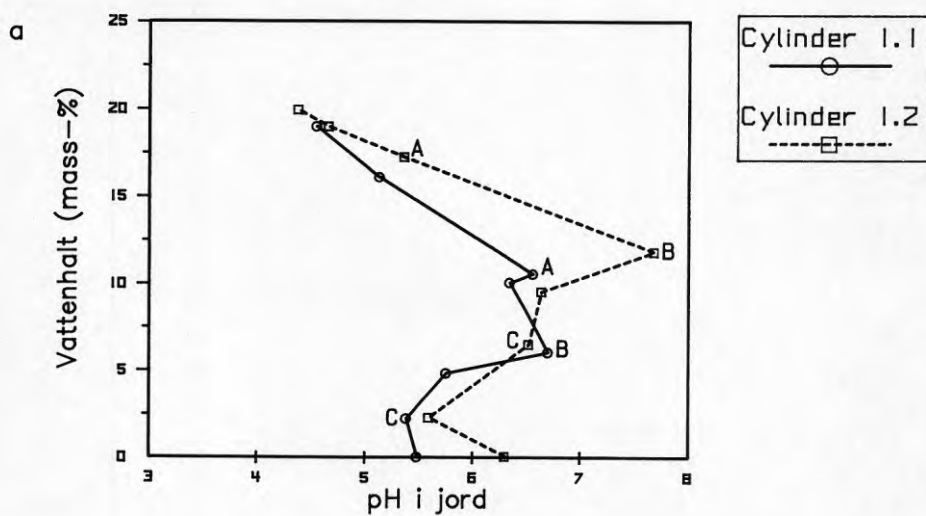
- a Cylinder 1.1 och Cylinder 1.2
- b Cylinder 2.1 och Cylinder 2.2
- c Cylinder 3.1 och Cylinder 3.2



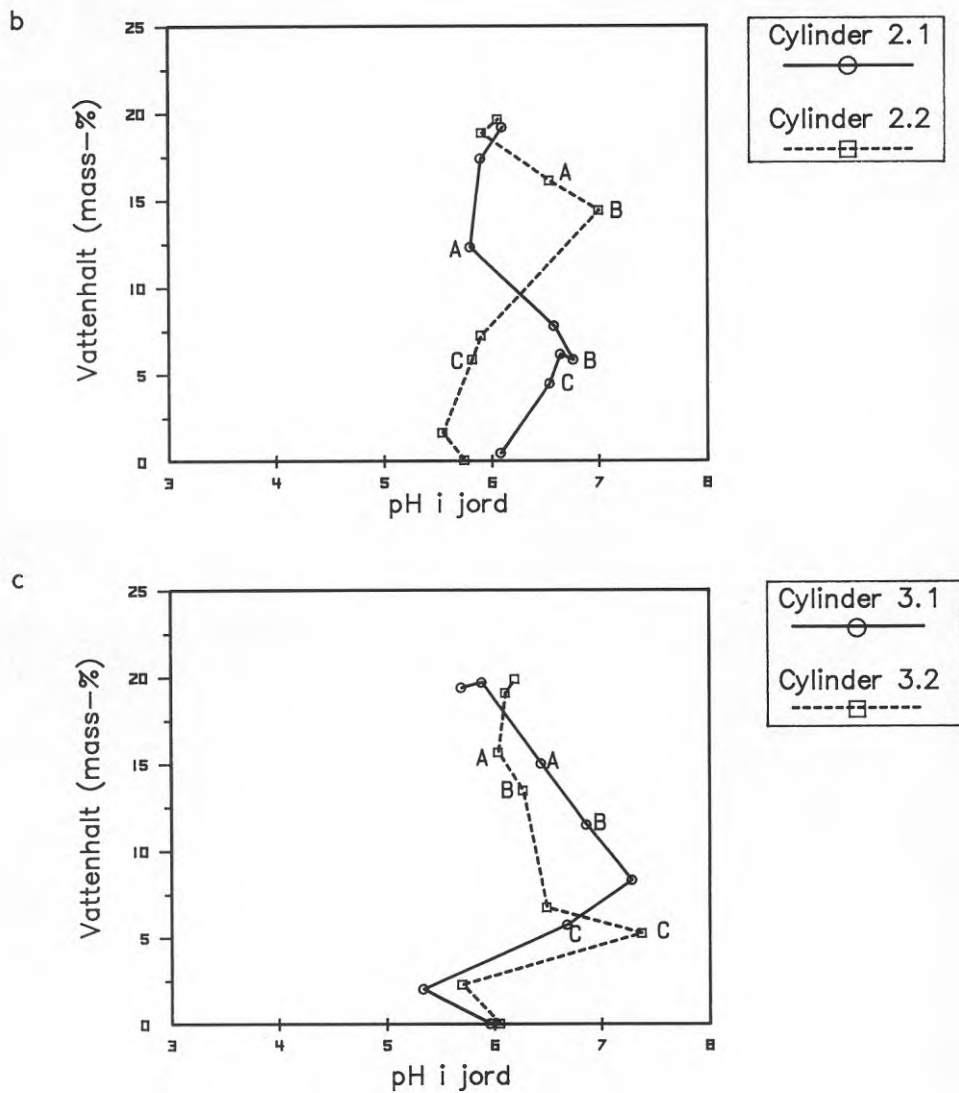
FIGUR 11 pH-profil i cylindrar



FIGUR 11 pH-profil i cylindrar
A, B, C betecknar olika
provsnivåer
a Cylinder 1.1 och Cylinder 1.2
b Cylinder 2.1 och Cylinder 2.2
c Cylinder 3.1 och Cylinder 3.2



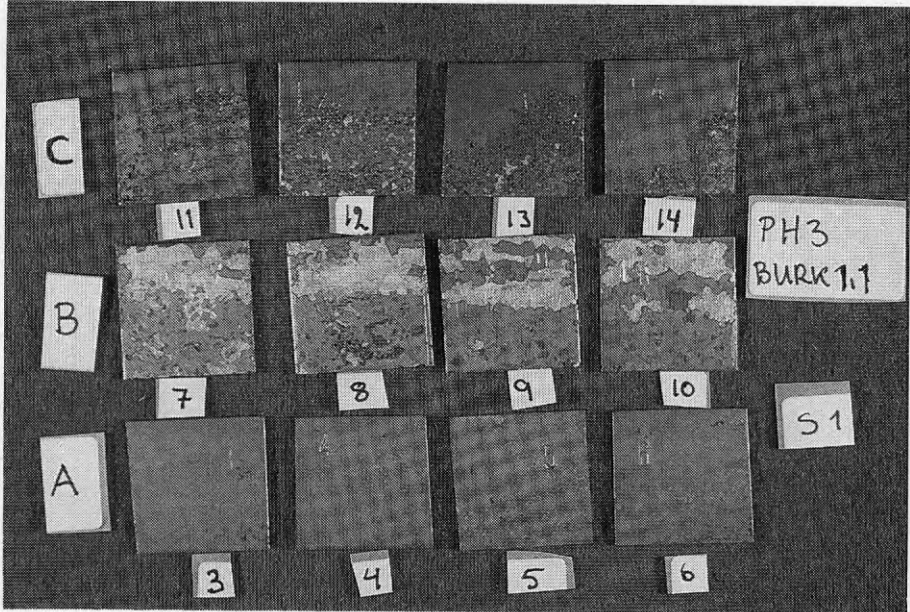
FIGUR 12 Vattenhalt avsatt mot pH-värdet



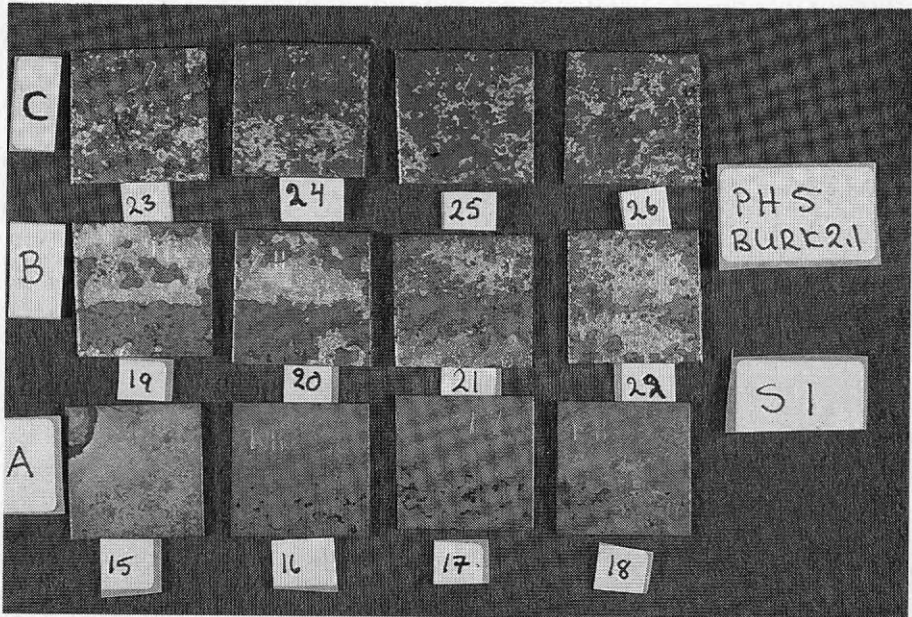
FIGUR 12 Vattenhalt avsatt mot pH-värdet
A , B , C betecknar olika
provnivåer

- a Cylinder 1.1 och Cylinder 1.2
b Cylinder 2.1 och Cylinder 2.2
c Cylinder 3.1 och Cylinder 3.2

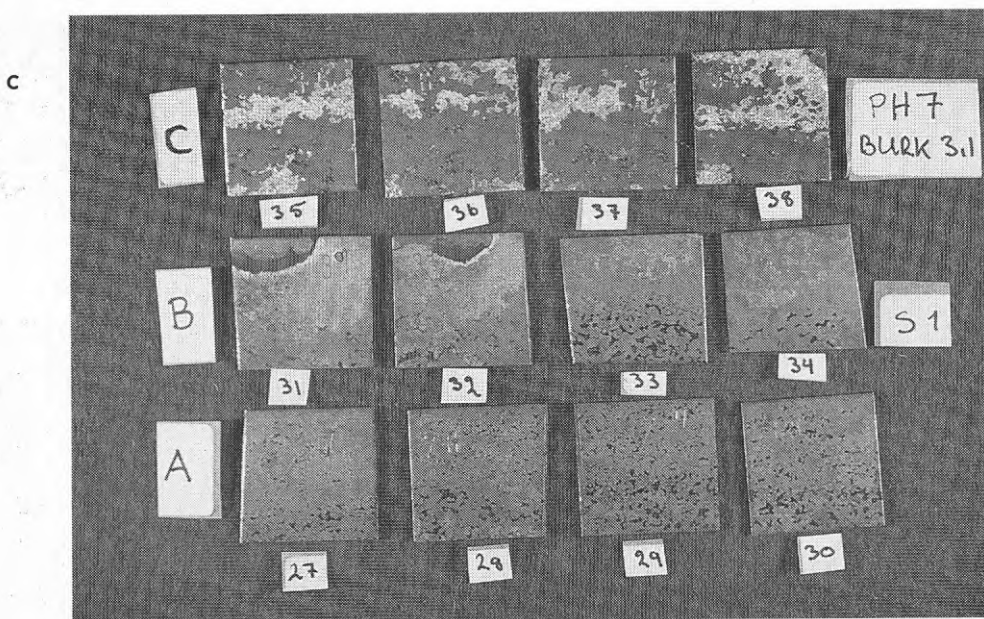
a



b



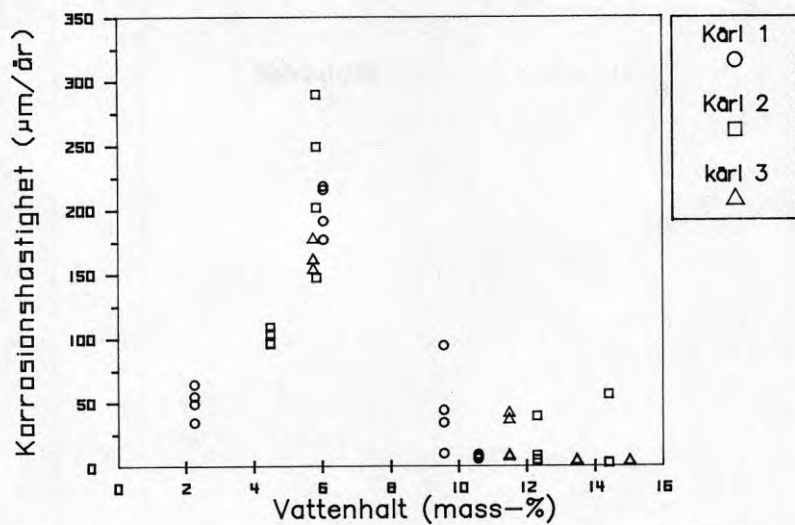
FIGUR 13



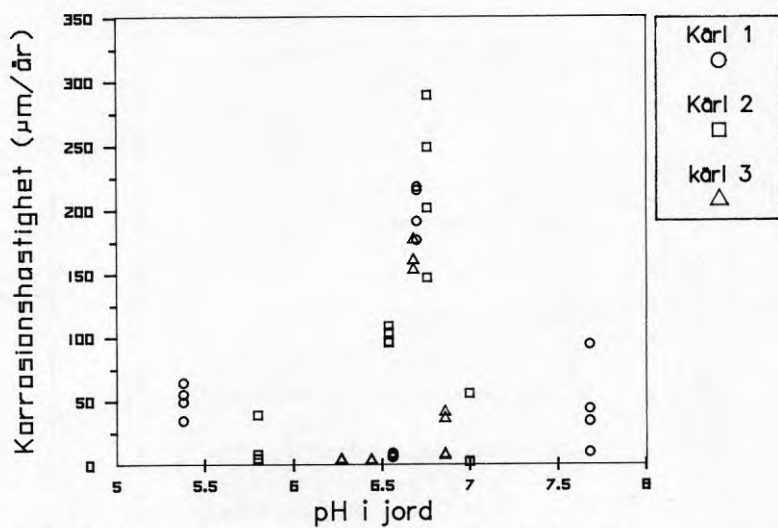
FIGUR 13 Provpåtarnas utseende efter 48 dygns exponering vid olika vattenhalt

- a Provpåtar från cylinder 1.1
- b Provpåtar från cylinder 2.1
- c Provpåtar från cylinder 3.1

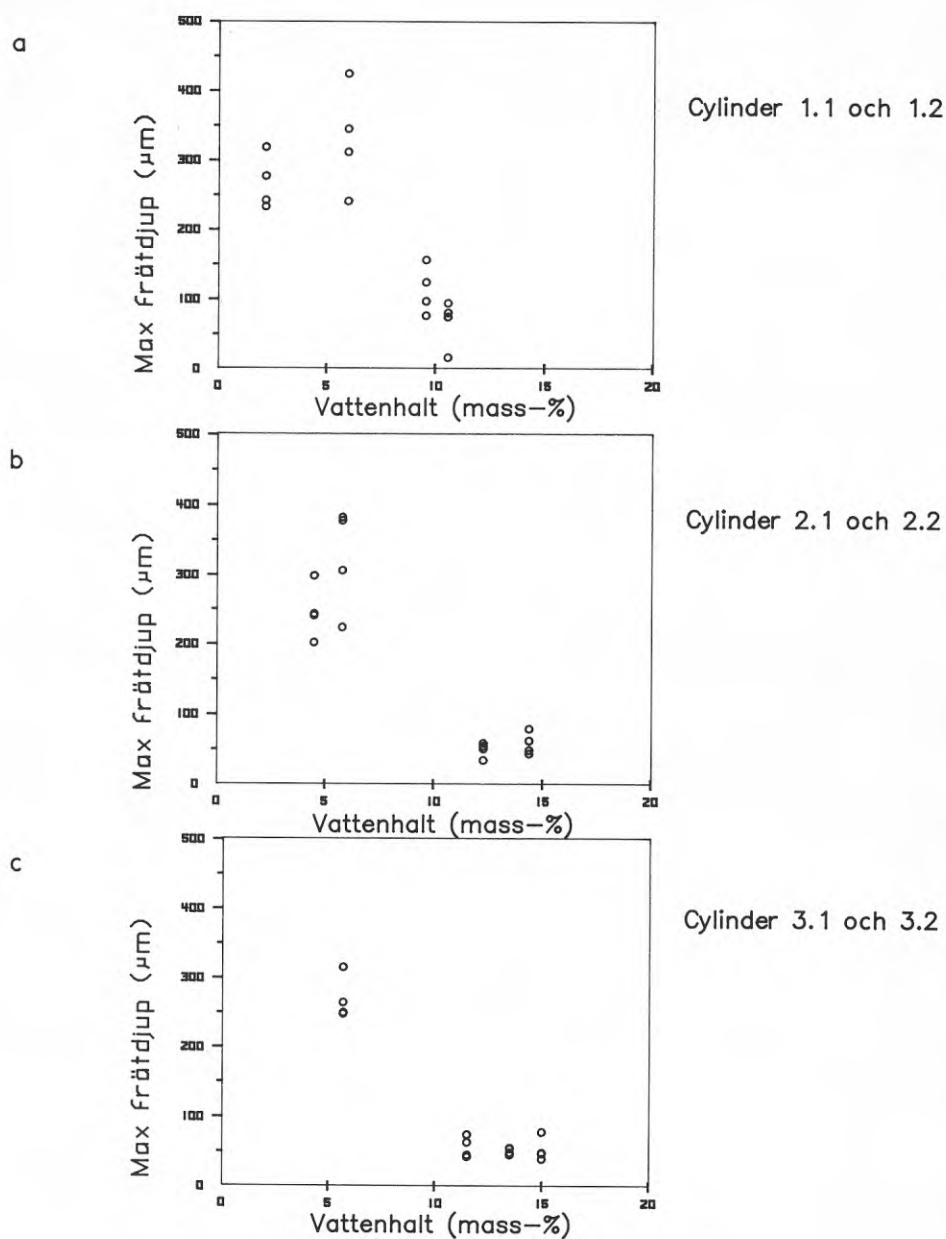
A = Jord med hög vattenhalt
 B = Mellersta provnivån
 C = Jord med låg vattenhalt



FIGUR 14 Uppmätt korrosionshastighet i de olika kärlen mot vattenhalten



FIGUR 15 Uppmätt korrosionshastighet i de olika kärlen mot uppmätt pH-värde i jord

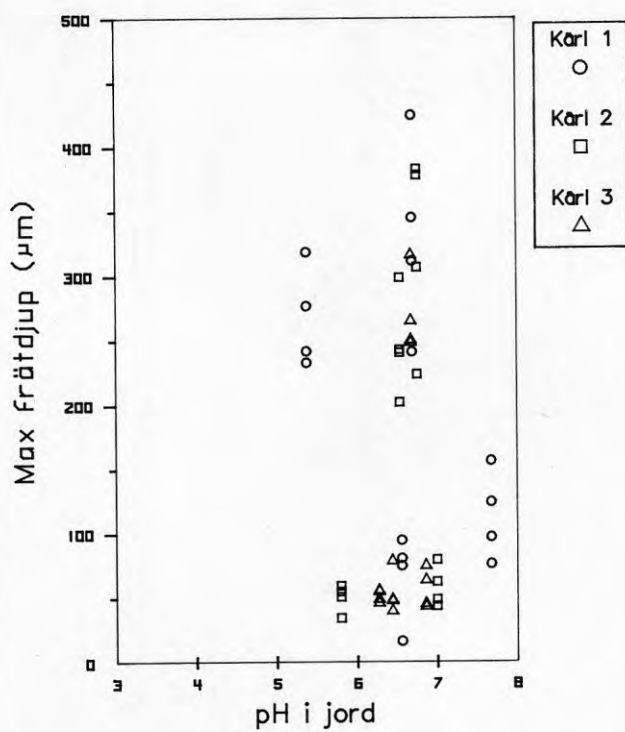


FIGUR 16 Maximalt frättdjup avsatt mot vattenhalt i de olika cylindrarna

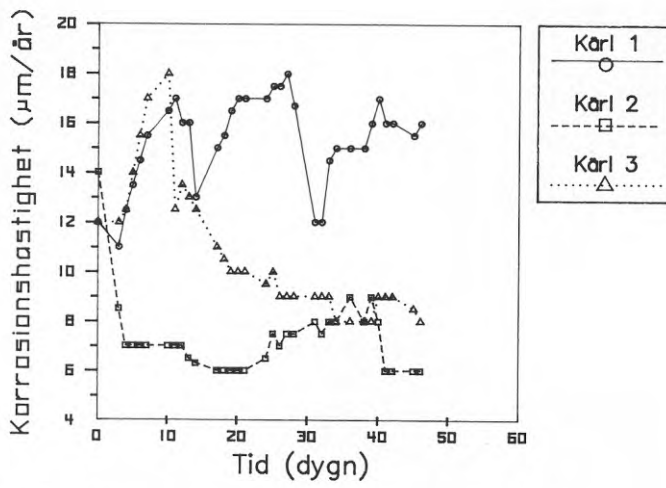
a Cylinder 1.1 och Cylinder 1.2

b Cylinder 2.1 och Cylinder 2.2

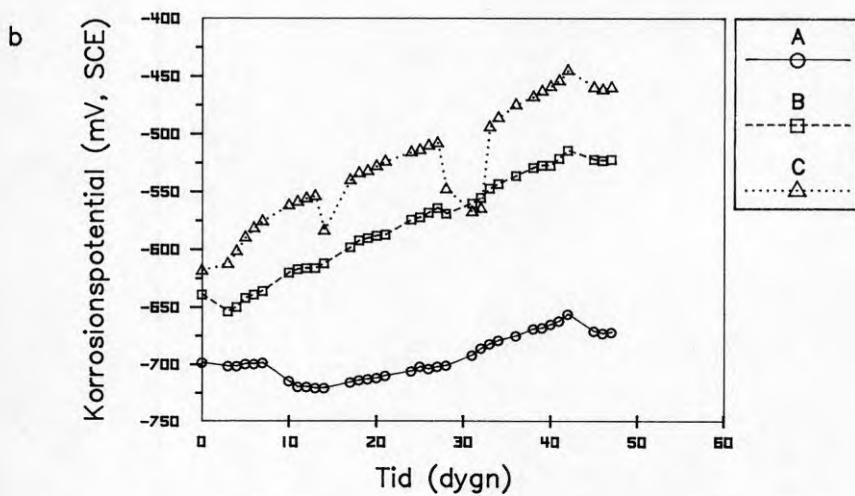
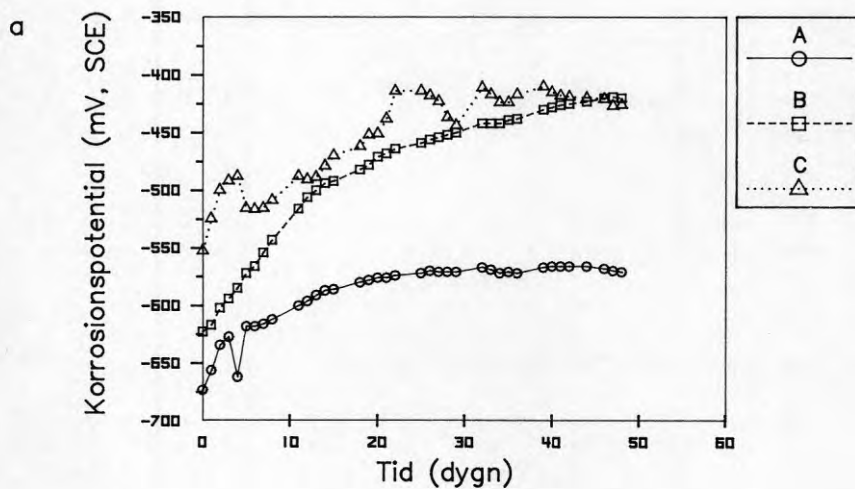
c Cylinder 3.1 och Cylinder 3.2



FIGUR 17 Maximalt frättdjup avsatt mot pH-värdet i jorden

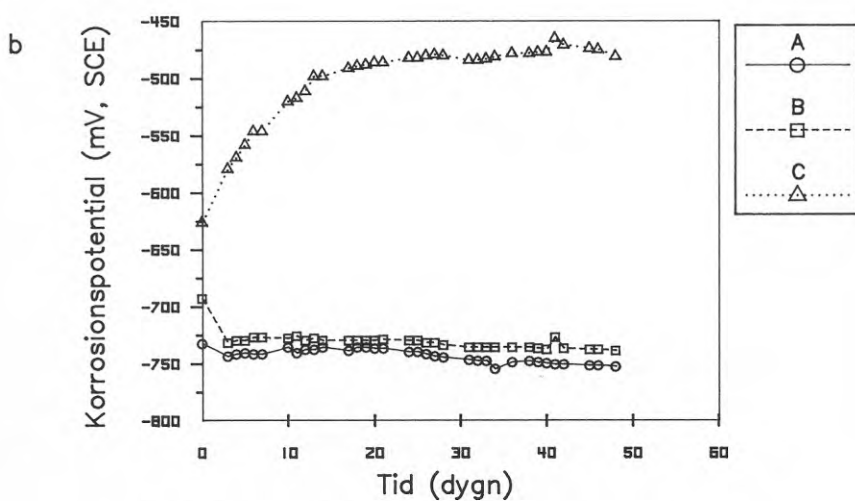
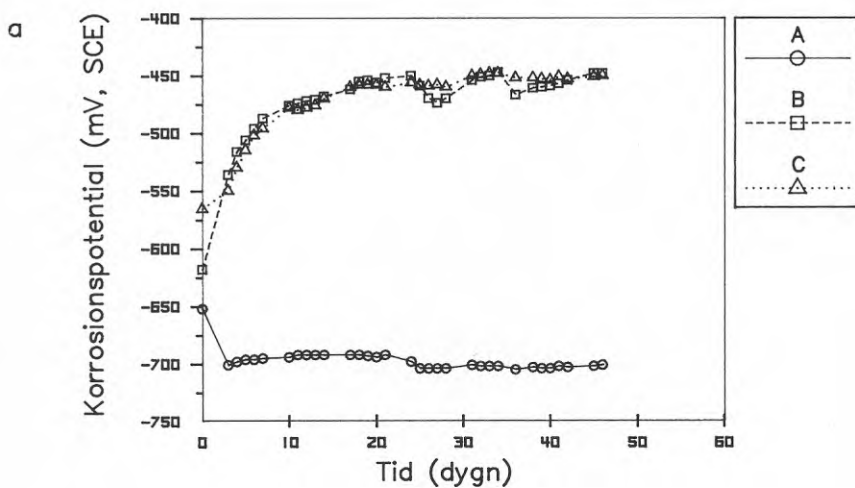


FIGUR 18 Uppmätt korrosionshastighet med LPR-sond under försökets gång



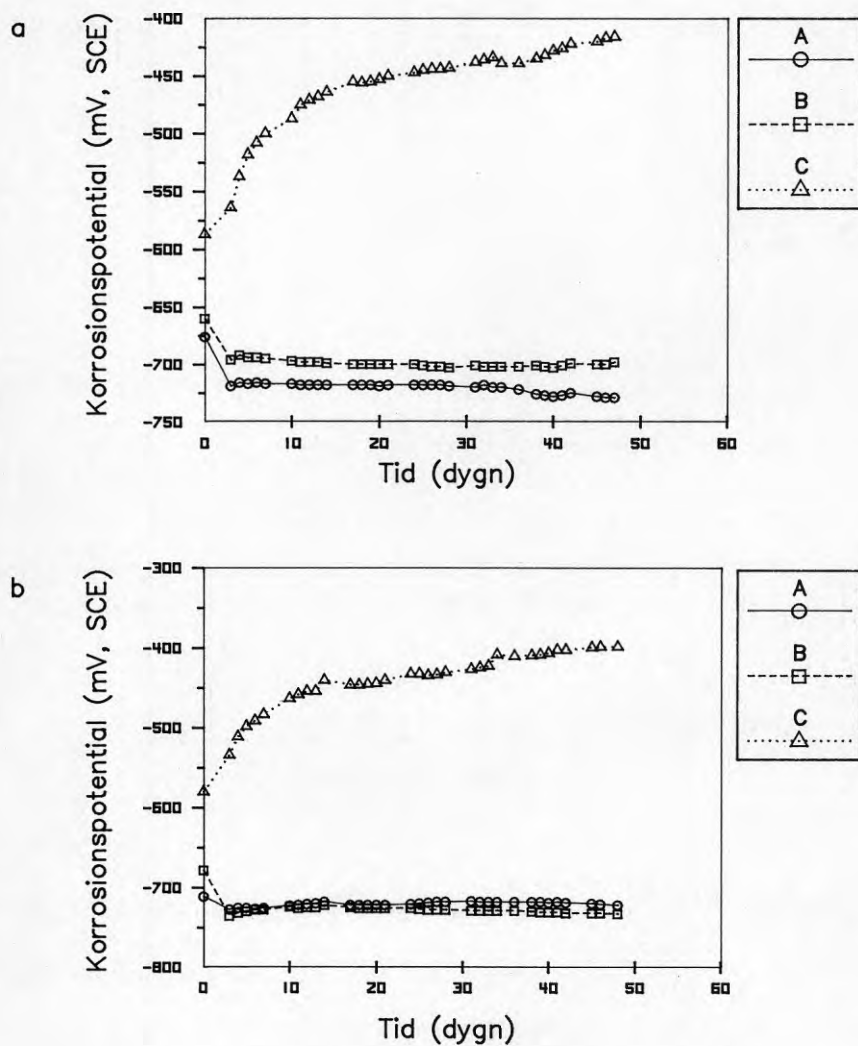
FIGUR 19 Korrosionspotentialens variation under försökets gång för provnivå A, B och C

- a Cylinder 1.1
 b Cylinder 1.2



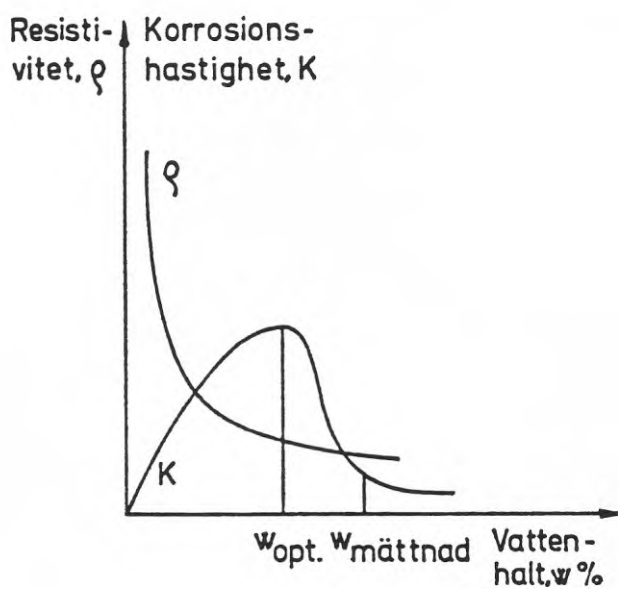
FIGUR 20 Korrosionspotentialens variation under försökets gång för provnivå A, B och C

- a Cylinder 2.1
 b Cylinder 2.2

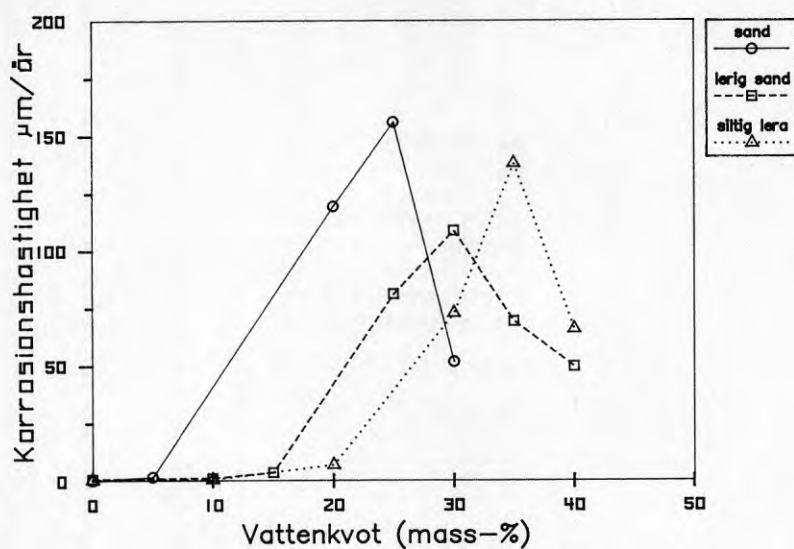


FIGUR 21 Korrosionspotentialens variation under försökets gång för provnivå A, B och C

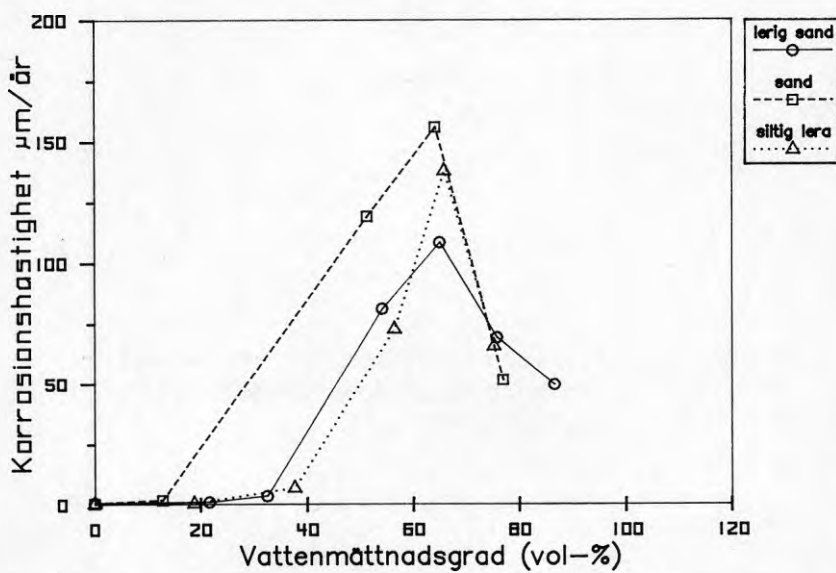
- a Cylinder 3.1
b Cylinder 3.2



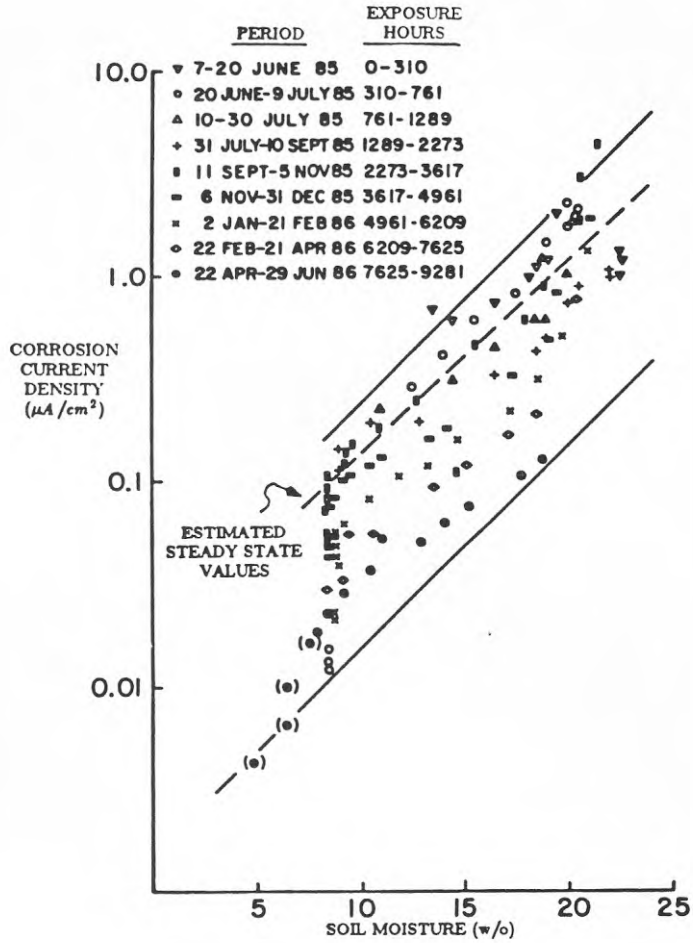
FIGUR 22 Korrosionshastighet och resistivitet som funktion av jordens vattenhalt. Vid en viss optimal vattenhalt erhålls maximal korrosionshastighet (8).



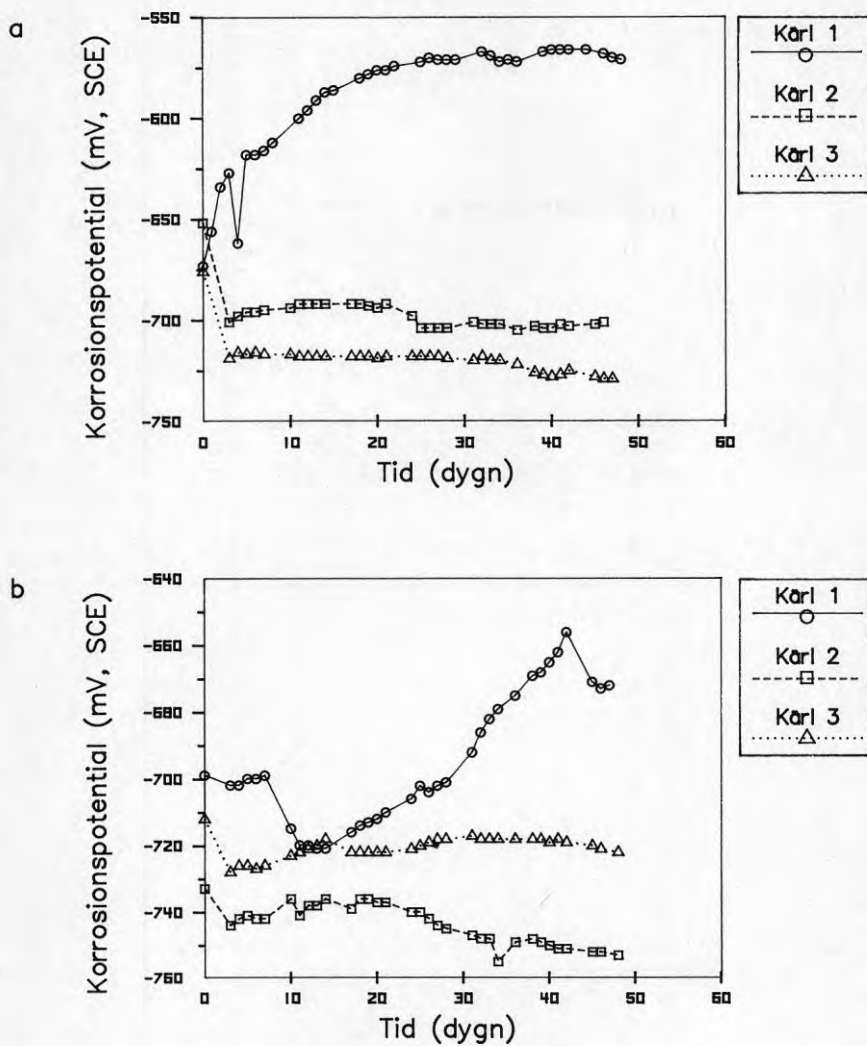
FIGUR 23 Korrosionshastighet för kolstål som funktion av jordens vattenkvot i olika jordarter. Data från Gupta och Gupta (9).



FIGUR 24 Korrosionshastighet för kolstål som funktion av jordens vattenmättnadsgrad i olika jordarter. Data från Gupta och Gupta (9).

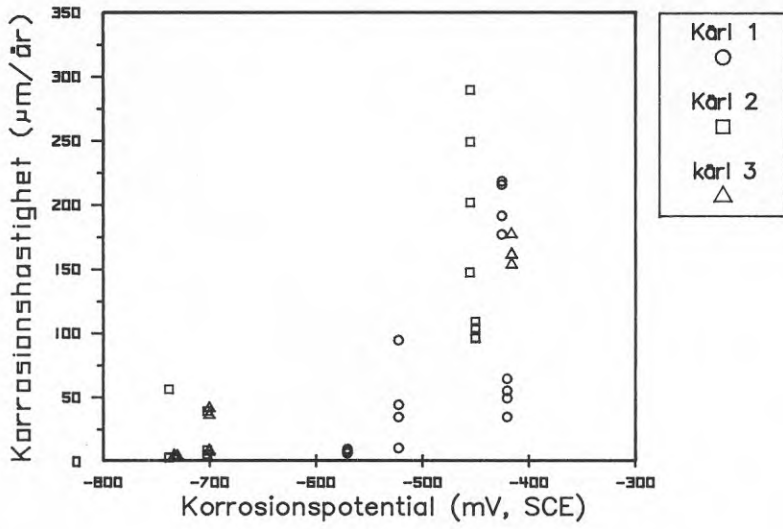


FIGUR 25 Korrosionsströmtätheten för kolstål som funktion av jordens vattenkvot i "sandy loam" (10).



FIGUR 26 Korrosionspotentialens variation i nivå A

- a Cylinder 1.1 , 2.1 , 3.1
b Cylinder 1.2 , 2.2 , 3.2



FIGUR 27 Korrosionshastighet hos provplåtarna i de olika kärlen i förhållande till korrosionspotentialen

R7:1992

ISBN 91-540-5412-5

Byggforskningsrådet, Stockholm

Art.nr: 6812007

Abonnemangsgrupp:
Z. Konstruktioner och material

Distribution:
Svensk Byggtjänst
171 88 Solna

Cirkapris: 90 kr exkl moms