



DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

## MASTEROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering:  
Offshoreteknologi Teknisk miljøvern  
Offshore technology –Environmental  
engineering

Vår semesteret, 2008

Åpen

Forfatter: Bjarte Mjøhlhus

.....  
(signatur forfatter)

Faglig ansvarlig: Tor Hemmingsen (UiS)

Veiledere: Tor Hemmingsen, Magnus Hurlen Larsen (Nexans) og Erling Skavås (Nexans)

Tittel på masteroppgaven: Katodisk beskyttelse av umbilicals

Engelsk tittel: Cathodic protection of umbilicals

Studiepoeng: 30

Emneord: Galvanisk korrosjon  
Katodisk beskyttelse  
Anaerob  
Sink  
Karbonstål  
Umbilical

Sidetall: .....  
+ vedlegg/annet: .....

Stavanger, 20.06.2008

# Sammendrag

Ulike sider ved bruk av sinkbånd til korrosjonsbeskyttelse av karbonstål umbilical er evaluert. Det er utført litteraturstudie ved gjennomgang av tidligere rapporter, sammenligning av standarder og artikkelsøk.

Langtidsforsøk med egne korrosjonsceller ble utført over 2 måneder for å undersøke korrosjonsbeskyttelse ved 4 ulike temperaturer. Det ble også gjort undersøkelser av korrosjonsbelegg i SEM for å undersøke og sammenligne med publiserte data.

Åpen krets potensialet viste seg å ligge stort sett rundt -1050 mV for alle temperaturer gjennom hele forsøksperioden, og sinkbåndet gav derfor tilstrekkelig beskyttelse av stålet ved alle fire temperaturer undersøkt.

Ved undersøkelse i SEM ble det avdekket et noe mer åpent nettverk av sinkoksid-plater enn forventet. Dette gir minsket risiko for passivering av sinkanode, noe som kan skje i stagnante løsninger over tid.

Korrosjonsrater beregnet ut fra vekttapsforsøk gav konsistente verdier, og stemte god overens med sammenlignbare data. Det ble beregnet en korrosjonsrate fra 0,040 til 0,050 mm/år, innenfor gitt temperaturområde.

Fra målinger av strømtetthet ble det vist at likevektsstrøm ble etablert etter 25 til 30 dager.

Pga. jevn korrosjon av sinkbånd selv ved lav pH kan trolig en konservativ utnyttelsesfaktor på 0,8 brukes i henhold til DNV RP-B401. Men siden det mangler praktiske erfaringer fra installasjon offshore anbefales det å redusere utnyttelsesfaktor til 0,7.

Ved å bruke utnyttelsesfaktor 0,7 og korrosjonsrate mellom 0,040 og 0,050 mm/år ble det beregnet en forventet levetid mellom 28 og 35 år.

## Forord

Jeg vil med dette benytte muligheten til å takke alle som har bidratt til denne oppgaven.

Jeg begynner med verkstedkarene, som etter tre kaffipauser pluss en liten ektstrapause, faktisk tok seg tid til å snakke med oss. Etter hvert fant vi også ut at dere var ganske hyggelige, kanskje jeg kommer innom en tur i verkstedssofaen i høst.

Jeg vil rette en stor takk til førsteamanuensis Tor Hemmingsen, spesielt for grundige tilbakemeldinger på forskjellige utkast. Tusen takk at du tok deg tid til å lese disse, selv om de ofte ble sendt lovlig sent, kjempeflott. Det har vært en veldig fin videreføring av bacheloroppgaven jeg og Leif Berge Sævereide tok hos deg i 2006.

Jeg vil også takke Erling Skavås, og etter hvert Magnus Hurlen Larsen som overtok som min kontaktperson i Nexans Norway. I tillegg til fast jobb og en doktoravhandling delvis på fritiden, hev Magnus seg rundt og fløy på første mulige fly til Stavanger når jeg slet med oppgaven, supert.

Selvfølkelig skal jeg også takke min elskede kone. Jeg vet ikke hvordan jeg skal takke deg for hvor godt jeg har hatt det, hjemmelaget middag på bordet, og lille Aline som har latterkramper når jeg kommer hjem. Konge!

Jeg vil også takke meg selv for å ha stått på dag ut og dag inn, jeg har nok vært en kjernekar, rett og slett. Veldig godt jobbet Bjarte, og gratulerer så mye med tittelen sivilingeniør!

# Innholdsfortegnelse

Innholdsfortegnelse .....	1
Innledning.....	2
Teori .....	4
Generelt om våt korrosjon.....	5
Termodynamiske betraktninger.....	5
Elektrokjemi .....	7
Korrosjon av stål og sink i forskjellige naturlige miljøer.....	9
Spesifikt om galvanisk korrosjon av stål-sink.....	14
Ulike faktorer i galvanisk korrosjon av sink .....	14
Reversible elektrode potensialer .....	16
Oksidasjonsbelegg.....	18
Geometriske faktorer.....	20
Estimering av galvanisk strøm .....	22
Formler til beregninger fra eksperimentelle verdier .....	24
Tidligere rapporter og eksperimentelle oppsett.....	25
Eksperimentelt.....	26
Standarder.....	26
Teoridel .....	26
Eksperimentelt oppsett .....	26
Celleutforming .....	30
Prøvepreparering og sammenkobling.....	31
Avslutning .....	32
Resultater.....	33
Diskusjon.....	46
Oppsett.....	46
Avlesninger .....	47
Avsetning av belegg og pH-endringer .....	51
Anbefalinger.....	52
Konklusjon .....	54
Oppsett .....	54
Avlesninger .....	54
Referanser.....	56
Tekstreferanser:.....	56
Figurliste.....	57
Tabelliste .....	58
Appendix .....	

# Innledning

Bakgrunnen for oppgaven var å gjøre undersøkelser knyttet til katodisk beskyttelse av karbonstål ved hjelp av sinkbånd. Det var ønskelig å bruke denne type korrosjonsbeskyttelse under anaerobe forhold til bruk i undersjøiske umbilicaler, som direkte oversatt til norsk betyr navlestreng.

En umbilical er en sammenstilling av rør med ulike dimensjoner som frakter alt fra hydraulikkolje til frostvæske og hydratinhibitorer, i tillegg til eventuelt strømledninger og optiske fibre. Vanligvis brukes umbilicaler i oljeindustrien offshore til å knytte små, undersjøiske satellitt-felt opp mot for eksempel en eksisterende moderplattform. Via denne kan da satellitt-feltet forsynes med alt det trenger for å opprettholde olje- eller gassproduksjon, brønnstrøm, samt detaljstyre ulike prosesser knyttet til dette.

Katodisk beskyttelse under slike forhold er ikke det som oppfattes som typisk anvendelsesområde for katodisk beskyttelse. Siden elementene er omsluttet av en plastkappe vil det etter få dager være tilnærmet anaerobe forhold, og en vil få liten eller ingen sirkulasjon av væske. Derfor var det ønskelig å se hvordan for eksempel vekttap på sinkbåndet som skal beskytte stålflaten ble påvirket av dette. Også faktorer som oksidasjonsbelegg, at det ble opprettholdt tilstrekkelig beskyttelsespotensial, og fare for passivering var ønskelig å undersøke.

En bedre forståelse og kontroll over hva som skjer under slike forhold vil minske usikkerhet ved praktisk bruk, og være et steg mot praktisk anvendelse i fullskala.

Dersom det lar seg gjøre å produsere umbilicals med denne type korrosjonsbeskyttelse vil det være et godt potensial for kostnadsbesparelser i form av valg av ståltype, korrosjonsinhibitorer etc.

Utredningen ble gjort gjennom studie av tidligere rapporter gjort på denne spesielle bruken av korrosjonsbeskyttelse, gjennom litteratursøk i de mest anerkjente internasjonale databasene, samt gjennom anvendelse av standard korrosjonsteori fra lærebøker.

Samtidig ble det også laget egne korrosjonsceller for å kunne gjøre langtidsforsøk av katodisk beskyttelse med sinkbånd under anaerobe forhold og ved ulike temperaturer. Etter 2 dagers testing ble disse satt til å korrodere i 2 måneder med sanntidslogging av korrosjonspotensial og åpen krets potensial.

Strukturen på oppgaven er derfor bygget opp ved å først gi en teoretisk beskrivelse av problemstillingen. Den teoretiske delen er videre delt opp i en generell del og en spesifikk del om galvanisk korrosjon av stål-sink.

Deretter følger eksperimentell del som presenterer oppsett, bakgrunn for dette, og forsøksprosedyrer som ble fulgt. Og påfølgende en resultatdel hvor relevante resultater fra langtidsforsøkene er presentert.

Diskusjonsdelen er delt opp i seksjoner for oppsett, resultater og videre anbefalinger. Disse diskusjonene er til slutt oppsummert i en kort konklusjon.

## Teori

Definisjonen på korrosjon er ifølge [1], ganske enkelt skadelig, kjemisk tæring av metall. Og det er et resultat av skadelige elektrokjemiske reaksjoner mellom metall og stoff i miljøet som omgir det. I dagligtale blir ofte korrosjons-produktene omtalt som rust (jern og stål) eller irr (for eksempel messing og kopper).

Det er vanlig å dele opp korrosjonsprosessen i begrepene termodynamikk og elektrokinetikk. Termodynamikken forteller om korrosjonsprosessen er teoretisk mulig, og i hvilken retning reaksjonen vil gå. Men termodynamikk gir ingen indikasjon på reaksjonshastigheten. For å beregne hastigheten må det brukes elektrokinetikk.

Elektrokinetikk beskriver motstanden mot elektrodereaksjonene og de resulterende reaksjonshastighetene. Det er da mulig å bestemme hvor fort et metall vil korrodere under gitte parametre [2].

Korrosjon av metalliske materialer kan hovedsakelig deles opp i tre grupper[3]:

1. Våt korrosjon. Korrosjonsmediet er da vann som inneholder oppløste stoffer som ioner. Væsken er elektrolytt, og korrosjonsprosessen typisk elektrokjemisk.
2. Korrosjon i andre flytende medier, for eksempel saltmelter og flytende metall.
3. Tørr korrosjon, også kalt kjemisk korrosjon. Korrosjonen foregår med gass som utvekslingsmedie eller korrosjonsmedie. Det best kjente eksemplet er høytemperatur korrosjon.

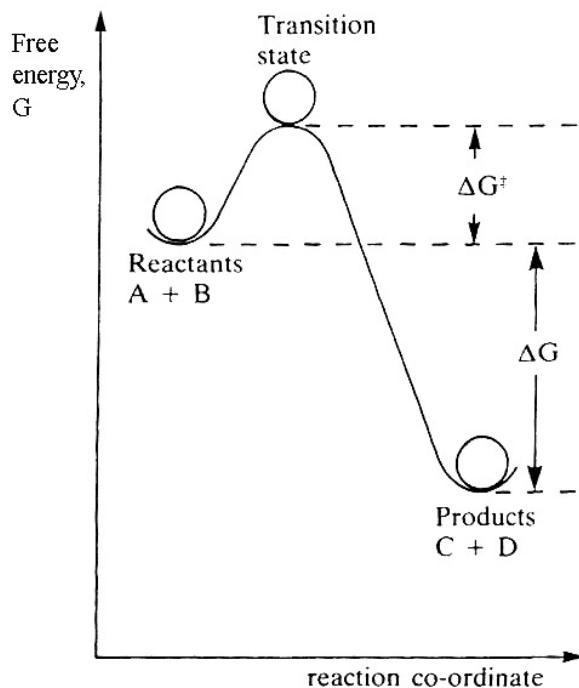
Det som vanligvis gjør korrosjons-prosessene uønsket, er at de endrer metallens egenskaper i form av for eksempel hardhet, flyteegenskaper og masse. Dette fører til store økonomiske tap, og en økt skaderisiko. Korrosjon er en av materialegenskapene som er vanskeligst å kartlegge og kontrollere, men er mulig å redusere ved videre bruk av eksisterende kunnskap [4].

Av de tre ovennevnte korrosjonsformene er våt korrosjon den desidert vanligste. Våt korrosjon er også den som er mest hensiktsmessig å utdype videre i forbindelse med gitt problemstilling for denne oppgaven.

# Generelt om våt korrosjon

## Termodynamiske betraktninger

Når en ser på korrosjon ut ifra et termodynamisk perspektiv, går man ut ifra et viktig prinsipp om at energi i et gitt system er konstant. Kombinert med at energien ofte har en tendens til å gå over til en mer lavverdig energi. Veldig høyverdig energi, for eksempel elektriske utladninger som lyn og torden, vil umiddelbart gå over fra høyverdig elektrisk energi til mer lavverdig energi som lydenergi, varmeenergi og lysenergi.



**Figur 1** Fri energi profil for reaksjonen som omdanner reaktantene A og B, om til produktene C og D, via overgangsstadiet. Figuren er hentet fra [5].

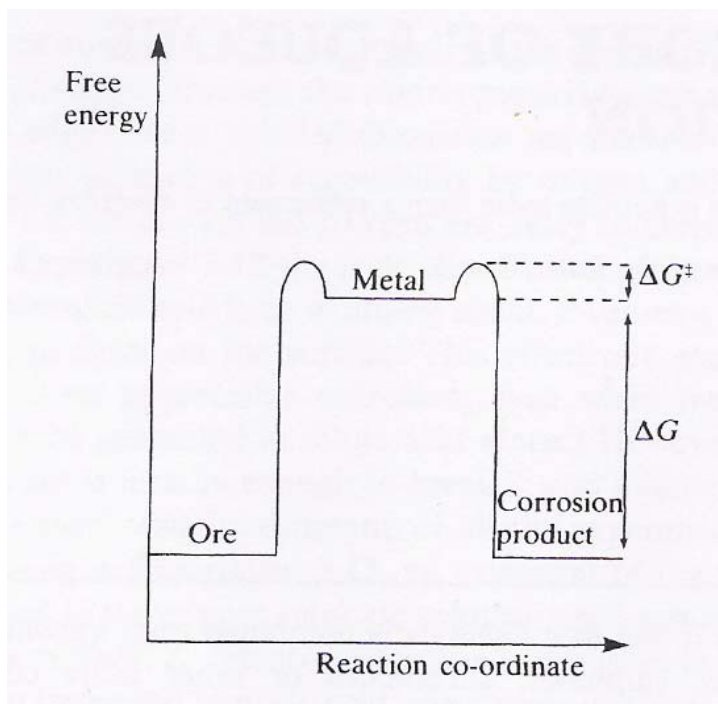
”Korrosjons-energien” vist i figur 1 kommer fra en endring av den frie energien,  $G$ , i systemet. Denne energien er lagret i kjemiske bindinger i materialet, kalt *indre energi*. For å gå over fra opprinnelig form, til en ny form med mindre indre energi, må det tilføres tilstrekkelig energi for å komme over i overgangsstadiet (transition state, toppen av kurven). Da vil de påfølgende reaksjonene kunne skje av seg selv og det vil frigis energi,  $\Delta G$ . Materialet vil da ende opp med en lavere mengde fri energi,  $G$ .



Et metall i ren form er vanligvis på et kunstig høyt energinivå. De fleste metallene, vi finner i naturen med unntak av edelmetallene, er bundet til andre stoffer med mindre energirike bindinger. Dette gjør at metallene er i en mer stabil tilstand.

For å kunne bearbeide metallene og oppnå bedre egenskaper i form av styrke, hardhet, elastisitet osv. har metallene fått endret de kjemiske bindingene (og kommet opp på et høyere energinivå). Denne tilstanden er stabil så lenge den ikke kommer i kontakt med stoffer den kan reagere med reaktanter, som i de fleste tilfeller vil være en væske inneholdende "specier". Med specier menes alt som kan være oppløst, både ionisk og ikke-ionisk (for eksempel oppløst oksygen).

Metallet vil da kunne gå ned til et lavere energinivå med de nye bindingene, og frigi energi. Dette er beskrevet mer konkret enn i forrige figur, gjennom figur 2, med reaksjonskoordinater som førsteakse og fri energi som andreakse. Med fri energi menes tilgjengelig, fri energi, som i denne sammenheng er lagret som metallforbindelser, og som vil frigjøres til andre energiformer ved korrosjon. Ved å bruke reaksjonskoordinat som førsteakse henvises det til de forskjellige tilstandene metallet befinner seg i ved å inngå ulike kjemiske forbindelser. Dette vil da i den opprinnelige formen være en form for metalloksid, deretter ekstrahert til mer eller mindre rene metaller (rent grunnstoffer), og deretter igjen danne et metalloksid gjennom en korrosjonsprosess.



**Figur 2: En termodynamisk energiprofil for metaller og deres forskjellige kjemiske forbindelsene, hentet fra [5]**

Dette kan videre lede til en korrosjons-hastighet basert på termodynamiske enheter:

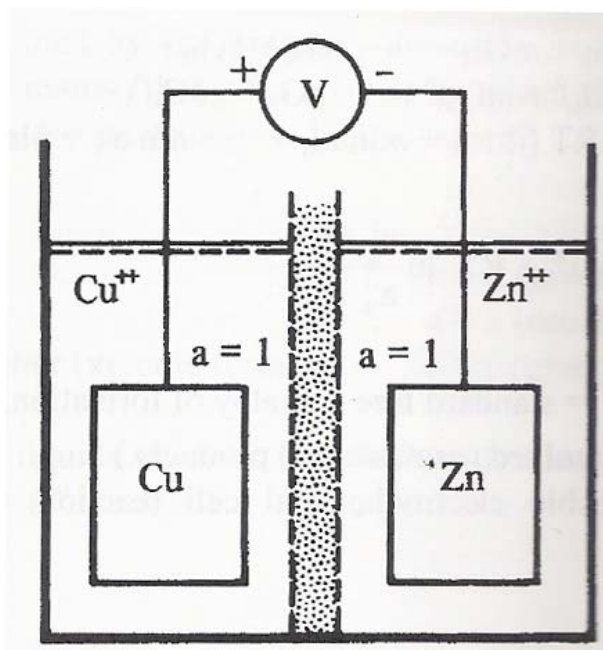
$$\text{korrosjonsrate} = \text{ratekonstant} \times [\text{reaktanter}] \quad (1)$$

$$\text{hvor ratekonstant} = C * e^{(-\Delta G / (RT))}$$

Dette er ifølge [5] en modifisert utgave av Arrhenius ligning, der C er en enhetsløs konstant, R er den universelle gasskonstanten, T er absolutt temperatur og  $\Delta G$  er endring i fri energi. I praksis har de aller fleste metaller vi omgir oss med i dagliglivet, allerede dannet et korrosjonslag på overflaten. Et tynt belegg av oksider, som faktisk til en viss grad beskytter dem mot korrosjon. Denne egenskapen kalles passivering, og er videre beskrevet i den spesifikke delen om galvanisk korrosjon, under avsnittet *Reversible elektrode potensialer*.

## **Elektrokjemi**

Den elektrokjemiske prosessen i våt korrosjon beskrives vanligvis som en elektrolytisk celle. Cellen består av en anode (av en type metall) og en katode (annen type metall) plassert i en elektrolytt, som er en væske med oppløste ioner. Og anoden og katoden er koblet sammen som vist i figur 3. Elektrolytten er en væske inneholdende kationer, positive ioner, til de respektive elektrodene, og aktiviteten av kationer i slike standard halvceller er 1 Molar.



Figur 3 En reversibel elektrokjemisk celle med standard elektrode (også kalt Daniell-celle).

Det vil heller ikke plasseres en semipermeabel membran mellom elektrodene for å separere ionene. Teoretisk vil det aldri kunne være likevekt så lenge det går strøm gjennom cella. En likevekt vil kun være tilfelle dersom  $E_{\text{anode}} = E_{\text{katode}}$ .

Den anodiske prosessen består i utgangspunktet av følgende reaksjon (hvor elektroner blir frigitt som strøm gjennom metall-forbindelsen) [4]:



Mens den katodiske reaksjonen i nøytrale løsninger med tilstrekkelig oksygen tilstede, vil være:



Eller dersom surheten i i miljøet øker, vil den foretrukne katodiske reaksjonen i stedet bli:



Og hvis det sure miljøet i tillegg også blir okygenfritt, vil den påfølgende katodiske reaksjonen bli en to-trinns reaksjon:

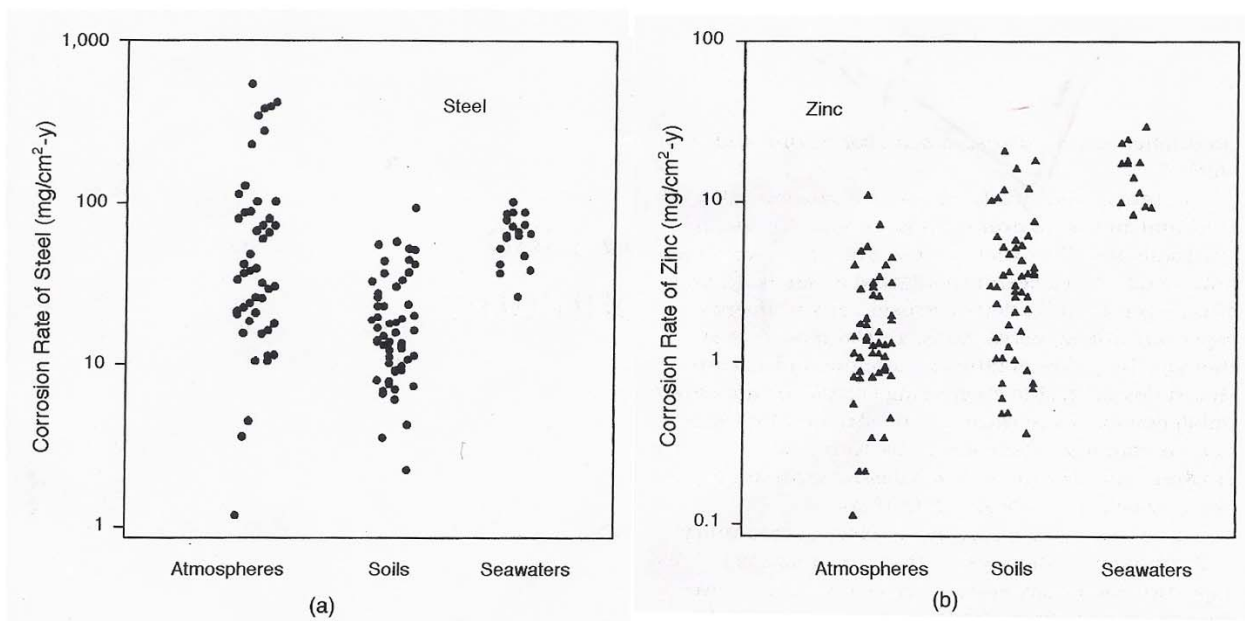


Den største usikkerheten i kalkulasjonene er behovet for katodisk strømtetthet i stål, relatert til reduksjon av vann i ligning (3) eller reduksjon av hydrogen gitt i ligning (4) og (5). Denne reaksjonen er veldig avhengig av kvaliteten på overflatebeleggene. I tillegg til at fritt hydrogen fra reaksjon (5) kan rekombineres til  $H_2$  i elektrolytt nær katode, kan det trenge inn i stål før det rekombineres til  $H_2$ . Dette vil gi en trykkoppbygning som resulterer i sprøhet og mulig sprekkdannelse i strukturen. Sprøhet gir også i seg selv redusert stålstyrke, og påfølgende sprekkdannelse kalles vanligvis HISC, Hydrogen Induced Stress Cracking. HISC pga. katodisk beskyttelse er i følge [6] først og fremst et problem ved høylegerte stål og ikke karbonstål, selv om det også kan oppstå i høyfaste karbonstål.

Dersom det dannes hydrogensulfid,  $H_2S$ , i løsningen, vil det også kunne oppstå HISC i vanlig karbonstål. Dette fordi  $H_2S$  vil forgifte rekombineringen av hydrogen i ligning (5), og føre til at fritt hydrogen nær ståloverflaten kan diffundere inn i stålet og rekombineres til  $H_2$  hydrogen og gi HISC.

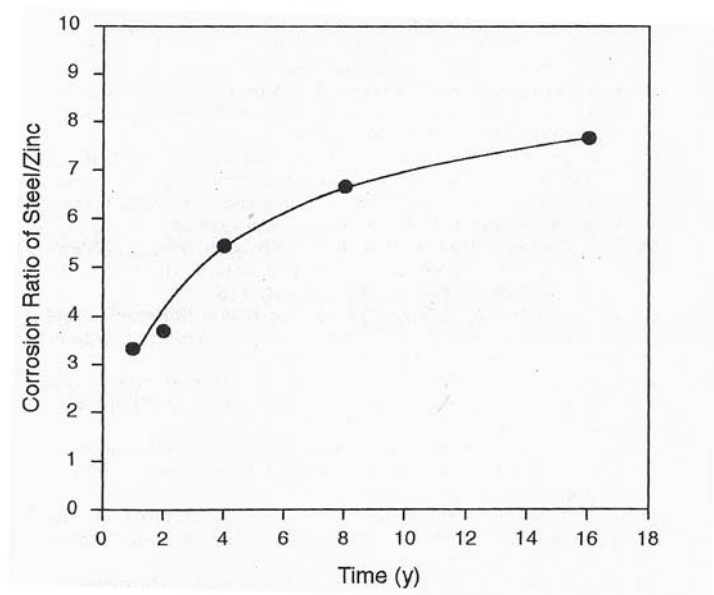
## **Korrosjon av stål og sink i forskjellige naturlige miljøer**

Dersom en sammenligner sjøvann med andre miljø hvor stål og sink er vanlig å bruke, har både stål og sink hver for seg en ganske stabil korrosjonsrate. Figur 4 a) og b) viser en sammenfatning av resultater fra korrosjonsforsøk gjort på både ukoblet sink og stål, utført etter samme forsøksbetingelser og -standarder (f.eks. samme prøvepreparering, eksponeringstid og eksponeringsbetingelser). Og fra figurene vises det en mye mer predikerbar korrosjonsrate for stål og sink eksponert hver for seg i sjøvann, enn eksponert i atmosfære og jord [7]. Dette gjør det mulig å gjøre relativt presise beregninger på levetid til stål og sink eksponert i sjøvann.



**Figur 4 Korrosjonsrater for stål a) og sink b) i ulike miljø. De ulike miljøene er representert ved atmosfære, jord (nedgravd) og sjøvann [7].**

Denne sammenstillingen fra en mengde ulike korrosjonsforsøk viser tydelig at sink har den høyeste korrosjonsraten i sjøvannsmiljø, sammenlignet med de andre typene miljøer. Stål har også en relativt høy korrosjonsrate i sjøvann. Og stålets egenkorrosjonsrate er også veldig mye høyere enn sink. Denne egenskapen i form av høy egenkorrosjonsrate for stål, øker over tid, sett i forhold til sink, og ser ut til å stabilisere seg etter en tid, se figur 5.



**Figur 5** Forhold mellom egenkorrosjonsrate for stål/sink som en funksjon av tid i sjøvann [7].

Den lave korrosjonsraten til sink i andre miljøer forklarer også hvorfor sink ofte blir brukt som et heldekkende belegg ved galvanisering, termisk sprøyting etc av stål.

Et alternativ til sink er aluminium, som veldig ofte blir brukt i åpent sjøvann. Siden aluminium i sin rene form vil være veldig utsatt for pitting, og ha en veldig uforutsigbar korrosjonsrate, brukes i stedet aluminiumslegeringer tilsatt sink og kvikksølv, eller sink og indium. Disse har et veldig mye større (elektrokjemisk kapasitet)/vektenhet forhold enn sink. Problemet med disse er at de danner veldig store volumer korrosjonsprodukter i forhold til sin egen størrelse. Dette er spesielt et problem ved liten utskifting av elektrolytt. Og aluminium blir også mer utsatt for passivering ved høye temperaturer enn sink.

Et annet materiale som tradisjonelt har blitt brukt til katodisk beskyttelse er magnesium. Magnesium har et mye lavere fritt korrosjonspotensial enn sink og aluminiumslegeringer. Dette fører til en mye høyere korrosjonsrate i sjøvann, og er derfor ofte i stedet brukt for katodisk beskyttelse i jord eller sedimenter som har en mye høyere resistivitet enn sjøvann. Men bruk av magnesium innebærer en betydelig brannfare, dette kombinert med vanskelig vedlikehold gjør at påtrykt strøm vanligvis blir foretrukket for nedgravde enheter på områder med brann- og eksplosjonsfare [5].

For bruk av sink til galvanisk beskyttelse av stål, er det etter ASTM B-418 to typer renhetsgrader som kan brukes, hvorav kun Type 1 (Mil Spec A-18001) er godkjent til bruk i sjøvann. Ved sink med en lavere renhet brukes, vil ikke anodene fungere som tiltenkt [8]. Mens det i

DNV RP-B401 [6] stilles kun et krav til renhet for sink til katodisk beskyttelse i sjøvann og sedimenter. RP-B401 er primært tiltenkt sjøvann og marine sedimenter, og ikke nedgravde stålenheter (vanligvis rør) på land slik som ASTM B-418.

Grunnen til at det stilles renhetskrav er at sporstoffer som jern, bly og kopper vil gjøre at sink ikke løses opp ved en konstant rate. Av de nevnte sporstoffene er jern det mest kritiske for anodeytelsen. Jern har kun en oppløsningsevne på 0,0014 %, slik at alt jern overstigende denne konsentrasjon vil opptre som partikler i anoden, og danne små lokale galvaniske celler. Dette vil videre forskyve beskyttelsespotensialet mot et mindre negativt potensiale, og gi dårligere katodisk beskyttelse.

Typiske strømbehov for beskyttelse av bart stål under ulike forhold er gjengitt i tabell 1.

**Tabell 1 Typiske strømkrav for katodisk beskyttelse av bart stål. Tabellen er gjengitt fra [8] s. 1066.**

Environment	(mA/m <sup>2</sup> )
Neutral soil	4.5–16.0
Well aerated neutral soil	21.5–32.0
Highly acid soil	32.0–160.0
Soil supporting sulfate reducing bacteria	65.0–450.0
Heated soil	32.0–270.0
Stationary fresh water	11.0–65.0
Moving, oxygenated fresh water	54.0–160.0
Seawater <sup>b</sup>	32.0–110.0

<sup>a</sup> Data from Air Force Manual 88-9, Corrosion Control, Chapter 4, p. 203, and [6].

<sup>b</sup> May be as high as 160.0–430.0 in cold and arctic waters.

Tabell 1 er en veldig omtrentlig gjengivelse, men angir allikevel størrelsesforhold og sier dessuten tydelig at strømbehovet øker dramatisk ettersom temperaturen i vannet synker. En mye mer nøyaktig strømtetthet ved ulike betingelser kan leses fra DNVs RP-B401 [6] som er den mest brukte standarden for katodisk beskyttelse i Norge, jf. tabell 2. De mest signifikante variablene for praktisk anvendelse er i følge DNVs standard vanddybde og temperatur på vannet. Grunnen til at strømbehovet øker ved lavere temperaturer, er at utfellingen av kalkbelegg går senere ved lavere temperaturer.

I de øverste vannlagene sees det et redusert strømbehov for samtlige temperaturer. Dette fordi det minkende oksygen-nivået der har en større innvirkning på strømtettheten enn temperatur, jamfør ligning (3) og (4). Ved større vanddyp blir derimot temperaturfallet den dominerende faktoren for strømtetthet. Dette siden vann er tyngst ved omtrent 4 grader Celcius, og det ved

større vanddyb blir mindre sirkulasjon mellom høyereliggende oppvarmet vann og nedkjølt vann lengre nede.

For bruk i Nordsjøen er det også vanlig å bruke NORSOKs standard M-503 [9], som baserer seg mye på [6]. Denne standarden har i stedet for å ta utgangspunkt i vanntemperatur, tatt utgangspunkt i sjøvann og andre forhold direkte relatert til bestemte geografiske områder (etter breddegrader), slik som sørlige Nordsjøen, Norskehavet, samt for spesifikk bruk som for eksempel ballast under nordiske forhold. I tillegg er det gitt anbefalinger i forhold til strømtetthet ved bruk av katodisk beskyttelse med temperaturer som overstiger 25 grader Celcius, som er aktuelt i for eksempel prosessanlegg.

**Tabell 2 Strømkrav for katodisk beskyttelse av eksponert, bart stål iht. Det Norske Veritas. Strømkravet [A/m<sup>2</sup>] er oppgitt som funksjon av vanddybde og temperatur på vannet.**

Tabell 10-2 Anbefalt gjennomsnittlig strømtetthet [A/m <sup>2</sup> ] for sjøvanneksponert, bar metalloverflate, som en funksjon av dybde og gjennomsnittlig "klimatisk region", basert på overflatevann-temperatur.				
Dybde [m]	"Tropisk" (> 20 °C)	"Sub-tropisk" (12 - 20 °C)	"Temperert" (7 - 12 °C)	"Arktisk" (< 7 °C)
0-30	0,070	0,080	0,100	0,120
>30 – 100	0,060	0,070	0,080	0,100
>200-300	0,070	0,080	0,090	0,110
>300	0,090	0,100	0,110	0,110



## **Spesifikt om galvanisk korrosjon av stål-sink**

### **Ulike faktorer i galvanisk korrosjon av sink**

Den mest viktige kommersielle bruken av sink og ulike sinklegeringer er til beskyttelse av stål. Det finnes mange ulike eksempler på bruk av dette, galvanisering, metallsprøyting, offeranoder, sinkstøv malinger, armert betong et cetera.

I det spesifikke tilfellet med galvanisert stål, er beskyttelse hovedsaklig oppnådd gjennom en mye bedre korrosjonsbestandighet, jamfør figur 5. I de fleste naturlige miljøer korroderer sink med en faktor mellom 5 og 100 ganger saktere enn stål [10, 11]. I tillegg er det gitt ekstra galvanisk beskyttelse ved sink-stål koblingen i tilfelle skader i sinkbelegget.

I de fleste situasjoner, ulikt mange andre metaller, ønsker man ofte korrosjon av sink siden dette er nødvendig for å beskytte et annet metall (vanligvis stål). Dette er hovedsakelig grunnet dets lave posisjon i den galvaniske rekka. Men også pga. dets relative lave egenkorrosjonsrate og dets motstandsdyktighet mot passivering i miljøtyper som ofte blir brukt.

Den tidligere nevnte elektrokjemiske cella omtales gjerne også som den galvaniske cella. Galvanisk korrosjon er den delen av korrosjonen som skjer på den anodiske delen i en slik kobling, og er direkte relatert til den galvaniske strømmen. I tillegg vil det alltid være en viss grad av egenkorrosjon på anoden. Det vil si korrosjon som følge av det korrosive miljøet som ikke er direkte relatert til beskyttelsen av katoden i cella. Denne vil kunne måles som differansen mellom vekttap kalkulert fra galvanisk beskyttelse, og faktisk målt vekttap.

Vanligvis reduseres totale korrosjonsraten på den katodiske delen av en galvanisk celle, som et resultat av den galvaniske koblingen. I et slikt tilfelle oppgis metallet å være katodisk beskyttet.

Det er også rapportert at selv om sink er anodisk i forhold til aluminium, økte vekttapet på aluminium når det var koblet til sink i 3,5% NaCl, sett i forhold til ukoblet aluminium. Den høyere oppløsningsraten av den koblede alluminiums-legeringen sammenlignet med den ukoblede har antagelig sammenheng med den økte pH på overflaten av aluminiums-legeringen som følge av den katodiske reaksjonen [12]. Dette er derimot trolig bare et

problem med metaller som ligger veldig nært eller delvis overlappende i den galvaniske rekka, slik som for eksempel aluminium, sink og kadmium gjør, se tabell 3.

Når et system har gått over fra en tilstand til en annen, ved konstant temperatur og trykk, er det ifølge Gibbs en endring i fri energi,  $\Delta G$ , jamfør figur 1. Dersom man anvender dette prinsippet på en reversibel celle slik som i figur 3, kan man sette spenningsavlesningen  $E$ , multiplisert med den elektriske ladningen  $Q$ , lik  $\Delta G$ . Og ved å kombinere dette med Faradays lover vil en kunne sette valenstall  $z$ , multiplisert med Faradays konstant  $F$ , lik  $Q$  og få følgende ligning [4]:

$$\Delta G = (-z * F) * E \quad (7)$$

Men siden denne formelen er lite anvendbar i praktisk bruk blir den ofte utledet videre til Nernst ligning:

$$E = E^\circ - \frac{R * T}{z * F} * \ln\left(\frac{[produkter]}{[reaktanter]}\right) \quad (8)$$

Nernst ligning er grunnlaget for utledningen av de idealiserte, standard reduksjons potensialene referert til i neste avsnitt, *Reversible elektrodepotensialer*.

Forskjellen mellom avlest potensial ( $E$ ) og potensialet ved standard betingelser ( $E^\circ$ ) vil da være en funksjon av forhold mellom produkt- og reaktantkonsentrasjon. De nye konstantene i ligningen,  $R$  og  $T$ , er henholdsvis den molare gasskonstanten og temperatur i Kelvin.

De idealiserte, standard reduksjonspotensialene kan da oppnås ved målinger med en standard hydrogen-elektrode med lik konsentrasjon av produkter og reaktanter. Dermed gir Nernst ligning at målt potensial er lik standard-potensial. Ved laboratorieforsøk som ikke er under idealiserte betingelser, brukes vanligvis mettet kalomel elektroder, SCE, eller sølv/sølvklorid elektroder.

I tillegg til potensialforskjellene mellom to koblede metaller, kan også andre faktorer være involvert i den galvaniske korrosjonen [12]. De ulike faktorene kan være ting som reversible potensialer som oppstår på elektroder, reaksjoner på anode/katode, metallurgiske faktorer,

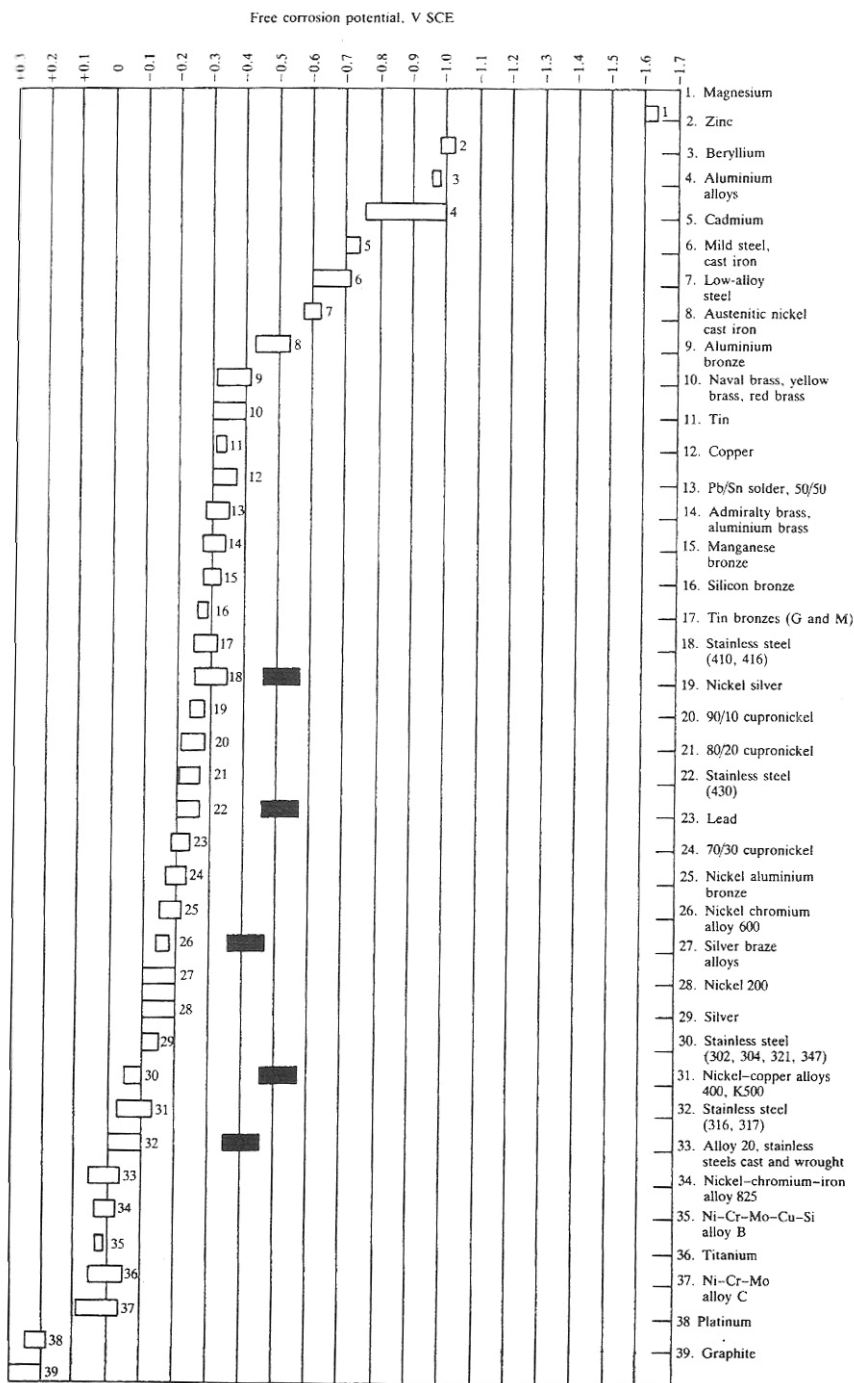
oksidasjonsbelegg, geometriske faktorer eller egenskaper til elektrolytt. Typisk varierer faktorer som geometri og elektrolytt mer enn reaksjoner og metallurgiske faktorer. De geometriske faktorene for galvanisk korrosjon kan analyseres matematisk, og kan videre forenkles om en går ut ifra spesifikke material- og elektrolyttbetingelser. Korrosjonseffekten av samtlige faktorer som virker inn på metalloverflatene derimot, samt overflatens innvirkning på reaksjonskinetikk i virkelige situasjoner, kan være vanskelig å bestemme uten eksperimentelle forsøk.

## Reversible elektrode potensialer

Polariteten, retning på strøm mellom de to elektrodene, er teoretisk bestemt av de termodynamisk reversible potensialene til metallene. Metallet med det høyeste potensialet er katoden i den galvaniske koblingen. Dette potensialet kan finnes nøyaktig gjennom tabellverdier for standard reduksjonspotensialer, kalt den *elektrokjemiske rekka*. Verdiene for *standard reduksjonspotensialer* er funnet gjennom idealiserte laboratoriebetingelser og kalkuleringer, og kun for rene elementer. Derfor har det også blitt utviklet en tabell med betingelser som er mer sammenlignbare for praktisk bruk, kalt den *galvaniske rekka*, se tabell 3. Denne tabellen bruker sjøvann som elektrolytt, og gjelder for både rene elementer (metall) og legeringer.

Potensialene som oppgis i begge rekkene er frie korrosjonspotensialer, og brukes vanligvis til å se hvordan metallenes potensialer er i forhold til hverandre. Jo større forskjell det er mellom det mest negative metallet og det minst negative, jo mer vil det mest negative korrodere hvis de er sammenkoblet.

**Tabell 3 Den galvaniske rekka i sjøvann. De svarte feltene aktivt potensial-område**



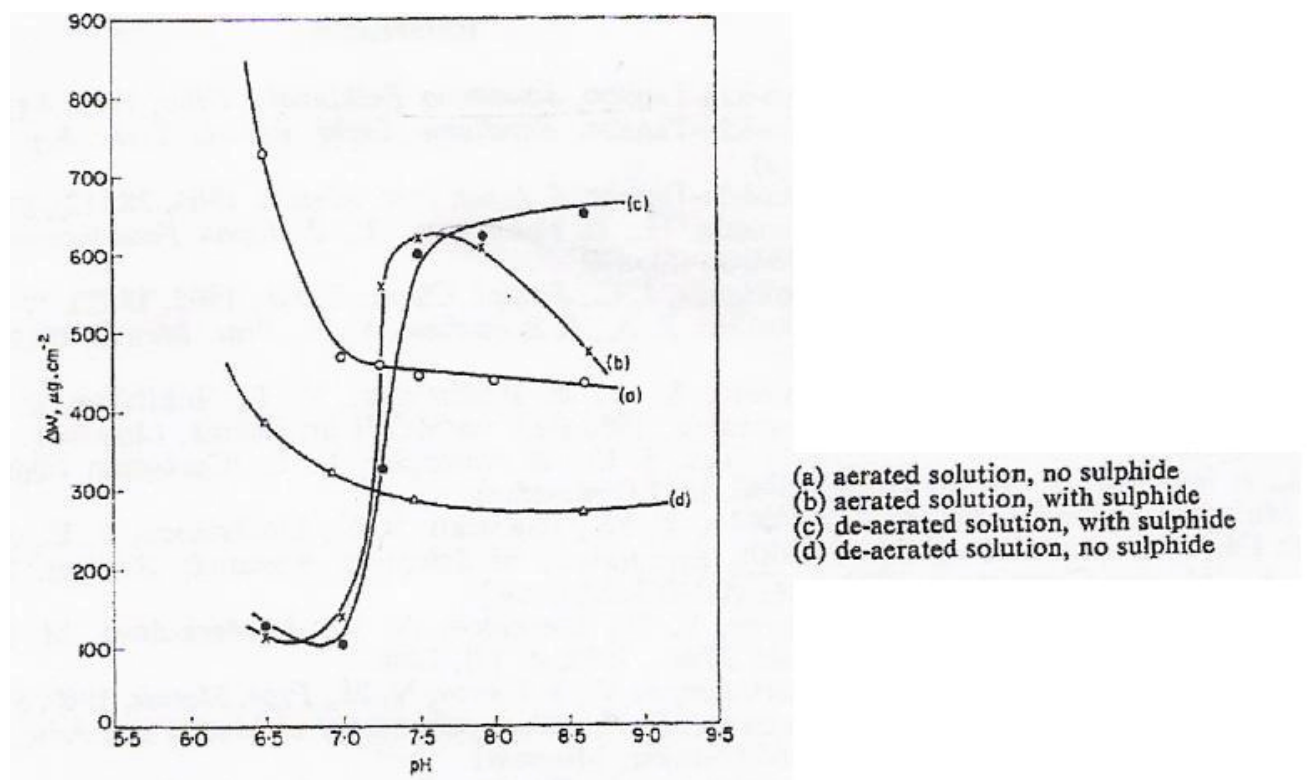
I virkeligheten kan polariteten, dvs retning på elektronstrømmen i en galvanisk kobling være annerledes grunnet for eksempel saltbelegg eller oksidbelegg på overflaten, eller forskjeller i elektrolytten lokalt rundt de koplade metallene. Dette kan forklare at retning på strøm for eksempel ikke alltid stemmer med teorien pga et initielt oksidbelegg, dannet før prøver er kommet i forsøksmediet. Eller det kan forklare veldig lokal korrosjon pga. en metallflate eller elektrolytt som ikke er tilstrekkelig homogen etc.

Siden det er frie potensialer som oppgis, kan disse også brukes til å bestemme om et ukoblet metall vil gi en spontan korrosjonsreaksjon eller ikke. Som en direkte følge av ligning (7) vil et positivt potensial resultere i negativ endring i fri energi,  $\Delta G < 0$  og følgelig spontan reaksjon, jamfør figur 1 i den generelle teoridelen, kapittelet *Termodynamikk*.

## Oksidasjonsbelegg

### Egenskaper til fritt korroderende sink i sjøvann.

I følge [13] vil vekttap hos sink i oksygenmettet sjøvann, øke gradvis dersom pH synker fra start-pH på 8,2. Ved pH lavere enn 7,0 ble vekttapet akselerert betydelig, forsøkene (med ukoblet sink) viste da  $\approx 50\%$  økt vekttap ved sammenligning av sink-prøve i pH 7,0 med 6,5, se figur 6.



Figur 6 Vekttap av sink-prøver etter 48 timer neddykket i kunstig sjøvann ved ulike pH [13].

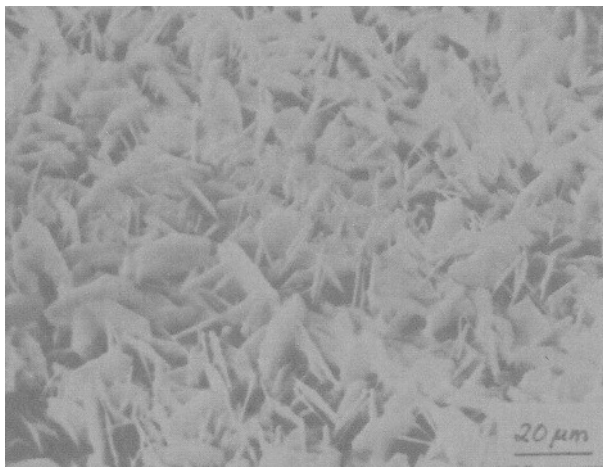
Det er også vist at for standard sjøvann med alle pH-verdier  $\geq 7,5$ , dannes det både oksider ( $\text{ZnO}$ ), sinkklorider ( $\text{ZnCl}_2$ ), oksyklorider ( $\text{ZnCl}_2 \times 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) og enkle karbonater ( $(\text{Zn}_4(\text{CO}_3)) \times (\text{OH})_6 \times \text{H}_2\text{O}$ ) og  $\text{CaCO}_3$ ). Samt relativt små mengder sinkulfid ( $\text{ZnS}$ ) med sinkblende-struktur. I sjøvann inneholdende ekstra sulfid og med  $\text{pH} \geq 7,25$  vil en økende

andel av korrosjonsproduktet bestå av sinkblende etter hvert som pH øker.

I sjøvann uten ekstra sulfid og med  $\text{pH} \geq 7,25$  ble det verifisert at sink etter hvert passiveres, i henhold til Pourbaix [14] og Cox [15].

### **Egenskaper til sink koblet til stål.**

Ser en på sink koblet til karbonstål i stagnant sjøvann, vil man kunne få en typisk struktur på korrosjonsprodukt som vist i figur 7. Den morfologiske, ytre formen, til korrosjonsproduktet består av en rekke enkle platekrystaller av sinkoksid. Disse platene er gjennomsnittlig omtrent  $30 \mu\text{m}$  i diameter, med en heksagonal plateform, og danner vanligvis et tredimensjonalt nettverk som er porøst på et mikroskalanivå. Porøsiteten oppstår fordi oppstår ved spesifikk orientering mot eksisterende krystaller, og har en mest mulig normal orientering i forhold til anodematerialet. Denne porøsiteten er ønskelig siden den gir fri forbindelse mellom elektrolytt og overflate på anodemateriale, og derved muliggjør korrosjon av offeranoden [16, 17].



**Figur 7** Viser typisk korrosjonsproduktstruktur dannet på sink offeranode galvanisk koblet til stål i sjøvann. Prøvene har stått i stagnant løsning i 100timer, og viser plater av ZnO krystaller [17].

Kompakte, passiverende og tykke filmer har vist seg å kunne opptre ved lav strømtetthet i stagnant løsning og løsning med veldig lav sirkulasjon, dette skjer ofte i kombinasjon med urenheter anodematerialet. I slike tilfeller vil ZnO-platene orienteres parallelt mot anodematerialet, og danne en tettere film. Jo mer tett og kompakt film, jo dårligere kontakt med elektrolytt og anodemateriale.

Sinkoksid kan antagelig oppstå gjennom flere reaksjoner, en mulig reaksjonsvei ifølge [18] er:



## Geometriske faktorer

Galvanisk korrosjon er generelt sett mer innfløkt enn normal korrosjon. Dette er fordi den ikke bare avhenger av materialene og miljømessige faktorer, men også av geometrisk form og størrelse til materialer og elektrolytt.

Den fundamentale sammenhengen i galvanisk korrosjon er utledet fra Kirchhoffs 2. lov, som går ut ifra at summen av potensialer i en krets er 0:

$$E_c - E_a = I * R_e + I * R_m \quad (11)$$

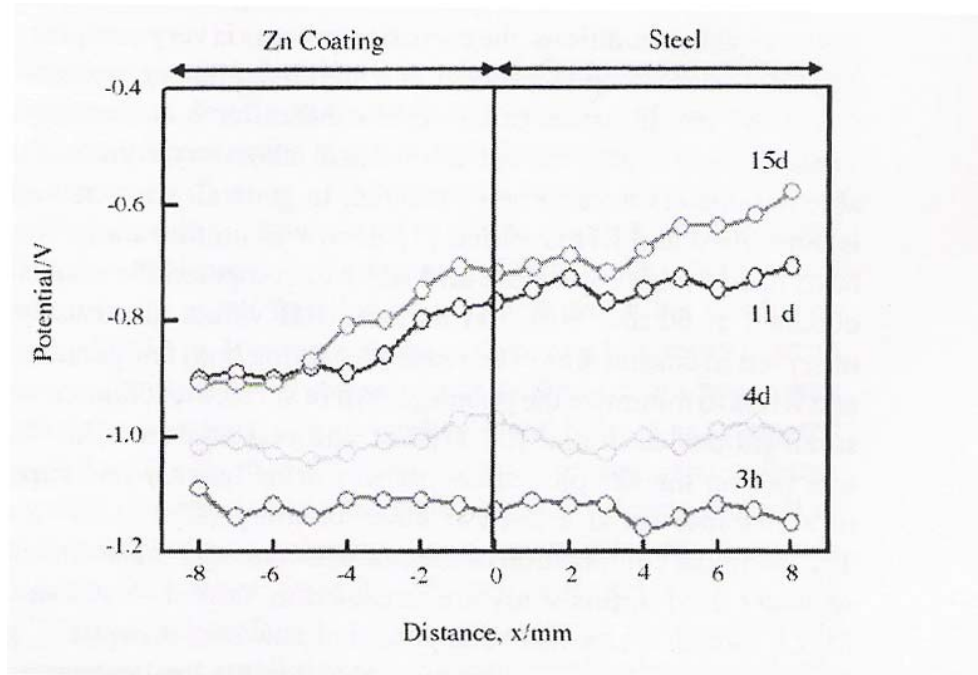
Hvor  $R_e$  og  $R_m$  er henholdsvis motstand til elektrolytt og motstand til metallene i den galvaniske kretsen. Mens  $E_c$  og  $E_a$  er polarisasjons-potensialer for henholdsvis katode og anode i samme krets. Selv om  $R_m$  varierer med geometriske størrelser som form og tykkelse, er den vanligvis veldig liten, og produktet av  $I * R_m$  kan derfor ofte neglisjeres.

En annen geometrisk faktor ved praktisk anvendelse, er hvor stor geometrisk flate som er galvanisk beskyttet. Under laboratorieforsøk bestemmes dette forholdsvis lett ved å kontrollere betingelsene og konstant monitorering.

Ved praktisk anvendelse derimot vil det ikke være konstant ideelle betingelser, og man har ikke alltid mulighet til å konstant overvåke korrosjonsprosessen. Det vil derfor kunne oppstå flater der elektrolytten ikke dekker hele det området som skal beskyttes galvanisk. Dersom det heller ikke er tilstrekkelig og konstant luftfuktighet, er det vanlig å gi en tilleggsbeskyttelse i form av malingsbelegg.

Tidligere studier for simulering av kystbetingelser for galvanisk korrosjon har vist at høy relativ luftfuktighet kan kompensere relativt godt for manglende elektrolytt, vel og merke over korte avstander. Ved 90 % relativ luftfuktighet over en sink-stål prøve 15 dager ble det registrert en maksimal potensialforskjell på 0,300 mV, 8 mm opp på stålfaten. Dette viste i

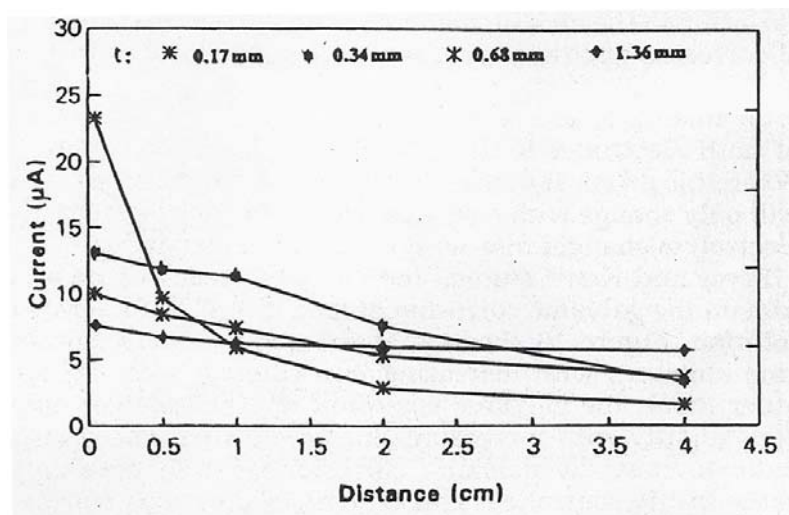
følge [19] at nesten hele ståloverflaten var under galvanisk beskyttelse. Jo kortere avstand jo bedre beskyttelse. Jf. figur 7.



**Figur 8** Grafisk fremstilling av potensial som funksjon av avstand fra origo. Origo på førsteaksen representerer kontaktpunkt mellom sink og stål, negative verdier er distanse inn på bar sinkflate, positive verdier distanse inn på bar stålflate. De ulike linjene representerer målinger foretatt etter ulike perioder. Figur hentet fra [19].

Den galvaniske strømmen er både en funksjon av avstand mellom sink/stål i en forsøkscelle og tykkelsen på elektrolytt. Dette er vist gjennom eksperimentelle data i [12], hvor avstand økes mellom metallene koblet sammen i en svak elektrolytt på 0,001 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se figur 8. De ulike linjene representerer forsøk med forskjellig elektrolytt-tykkelse. Celleoppsettet var en stål- og en sinkklosse med en gitt avstand, støpt inn i epoxy. Over disse ble det så tilført en elektrolytt med en bestemt tykkelse, og strøm ble så målt mellom de to enhetene. Fra disse eksperimentelle verdiene kan en da se at væskefilmtykkelse har en viss effekt på ledningsevne, i tillegg til hvor god katodisk beskyttelse man har.





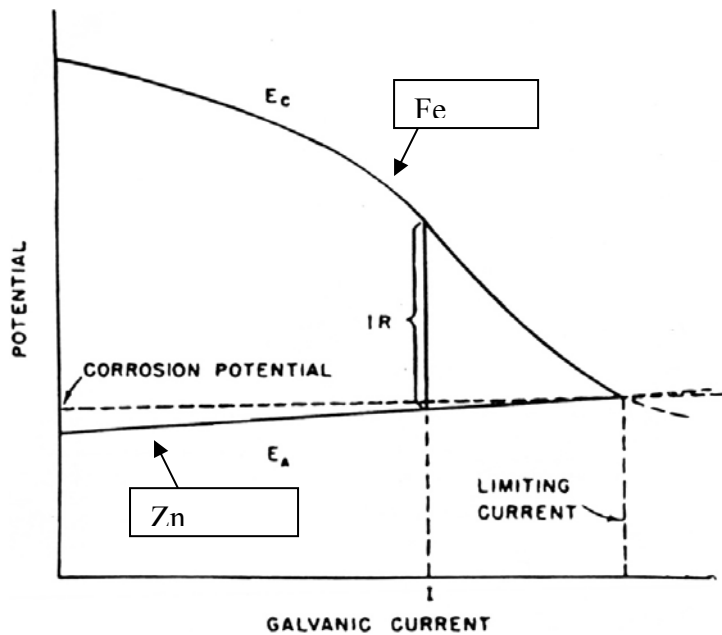
Figur 9 Galvanisk strøm som funksjon av avstand mellom sink og stål. Elektrolytt er  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , og de ulike linjene representerer tykkelse på elektrolytt-sjikt. Hentet fra [12].

### Estimering av galvanisk strøm

Når motstand til elektrolytt i en galvanisk sink-stål celle går mot uendelig, vil strømmen i cella i henhold til (11), gå mot null. Og  $E_c - E_a$  vil da være åpen-krets verdien av cellepotensialet.

Dersom motstanden i stedet går mot null, vil også potensialforskjellen  $E_c - E_a$  gå mot null, og den galvaniske strømmen når sitt maksimum, kjent som den ”begrensende strøm”. Og den vil finnes i skjæringspunktet mellom anodens og katodens polariserings-kurver. Den eksakte formen til den anodiske og katodiske polarisasjons-kurvene avhenger av elektrokjemisk reaksjonskinetikk på det enkelte metallet i elektrolytten. Polarisasjons-kurvene er derfor en funksjon av pH, temperatur, løsningskonsentrasjon, diffusjon, dannelse av passive filmer osv. Vanligvis er oppløsningen av sink på anoden være aktiveringskontrollert, med en relativt slak Tafel-helling [12].

Katode-reaksjonen derimot kan være enten aktiverings- eller diffusjonskontrollert avhengig av betingelsene, og da særlig pH og tilgang til oksygen. Dersom motstanden i elektrolytten,  $R_e$  går mot 0 vil strømmen mellom anode og katode gå mot krysningpunktet mellom polarisasjonskurvene for anode og katode, det vi kaller for begrensende strøm eller korrosjonspotensial, se figur 9.

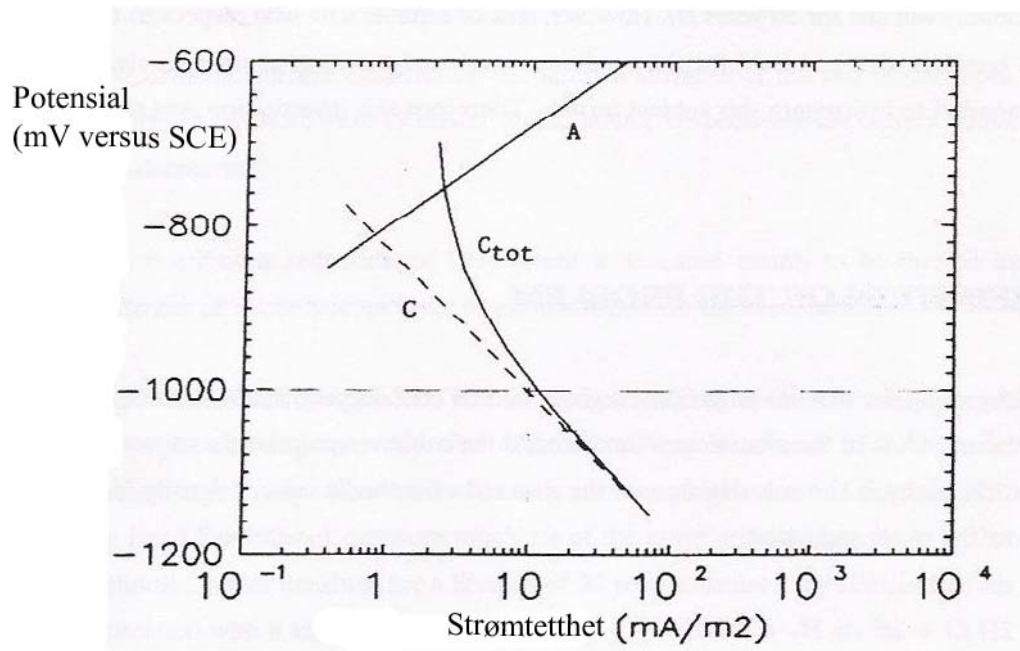


Figur 10 Grafisk estimering av galvanisk strøm i form av polarisasjonskurver.  $E_c$  og  $E_a$  representerer hhv. katode- og anodepotensial som funksjon av galvanisk strøm mellom sink og jern [12].

I mange tilfeller er det vanlig å plote slike anode- og katodekurver i et diagram med strømtetthet på en logaritmisk skala. Siden kurvene er i henholdt til Tafel-ligningen som har en logaritmisk oppbygning, vil dette gi lineære kurver. Denne typen diagram er ofte kalt Evans diagram, oppkalt etter Ulick Evans som er en av grunnleggerne av moderne korrosjonsteori [5].

Disse polarisasjonskurvene plottet i Evansdiagram er en veldig viktig korrosjonsparameter siden de danner grunnlag for bestemmelse av korrosjonsraten i en gitt korrosjonsprosess. De gir også de praktiske anode- og katodekurvene, samt cellepotensialet som er en kombinasjon av frie korrosjonspotensialer for de to metallene, jamfør den galvaniske rekka i tabell 3.

Typisk eksempel på et Evansdiagram sees i figur 11. Kurve C er katodekurve basert utelukkende på reduksjon av vann, mens det i katodekurve  $C_{total}$  i tillegg er tatt hensyn til et konstant bidrag fra tilført oksygen. A representerer anodekurve for oppløsning av jern fra overflate av karbonstål dekket av avsetninger og korrosjonsprodukter.



Figur 11 Evans diagram for katodisk beskyttelse av karbonstål med sink [20].

### Formler til beregninger fra eksperimentelle verdier

Ved utførelse av korrosjonsforsøk etter typiske standarder som DNVs RP-B401 [6] eller NORSOKs M-503 [9] er det nødvendig å viderebehandle data. De to viktigste formlene en kan bruke da, er Ohms lov.

$$U=R \cdot I \tag{12}$$

Her viser da U til spenning eller potensial [Volt], R til motstand [Ohm] og I til strøm [Ampere]. Denne brukes da til å beregne strøm og strømtetthet. Videre brukes også vanligvis Faradays lov som oppgitt (7) på formen:

$$Vekt = \frac{i \cdot \Delta t \cdot M \cdot A}{z \cdot F} \tag{13}$$

Vekt er da vekttap en kan forvente ut i fra galvanisk strøm mellom anode og katode i løpet av forsøksperiode. Mens i viser til strømtetthet,  $\Delta t$  viser til forløpt tid i sekunder, M viser til molvekt på anodemateriale og F er Faradays konstant. Valenstall z viser til antall elektroner som frigis ved ionedannelse av et enkelt anodatom, for eksempel ved reaksjonen  $Zn \rightarrow Zn^{2+} +$

$2e^-$  vil valenstall være 2. A viser til anodeareal i kontakt med elektrolytt, og er av samme enhet gitt i enhet for strømtetthet.

For å finne vekttapet over tid kan da denne formel integreres, eller det kan brukes gjennomsnittsverdier for strømtetthet, gjennom tidsperiode  $\Delta t$ .

## Tidligere rapporter og eksperimentelle oppsett

Fra [21] er det anbefalt at sinkbåndene har en tykkelse på omtrent 2 mm hver dersom umbilicalen fylles med sjøvann. Rapporten mener også at det vil være god metallisk kontakt over tid. Dette pga. gasslommer av nitrogen og hydrogen som vil oppstå langs umbilical. Disse gasslommene vil også minske behovet for korrosjonsbeskyttelse.

Den gir følgende anbefaling på tykkelse på sinkbånd:

$$t_{\text{indre-bånd}} = 1,46\text{mm} + 0,3\text{mm}_{\text{sikkerhetsmargin}}$$

$$t_{\text{indre-bånd}} \approx 1,80\text{mm}$$

$$t_{\text{ytre-bånd}} = 1,46\text{mm} + 0,16\text{mm}_{\text{ytre-diffusjon}} + 0,3\text{mm}_{\text{sikkerhetsmargin}}$$

$$t_{\text{ytre-bånd}} \approx 1,80\text{mm}$$

# Eksperimentelt

## Standarder

Utgangspunktet for langtidsforsøket var basert på tidligere arbeider gjort ved Sintef, utført på oppdrag fra Nexans. Dette inkluderte både uttesting av alternative oppsett og fullskalaforsøk. Hensikten med denne oppgaven var å dokumentere oppsettet best mulig som design-grunnlag for kommersielle installasjoner av patentet.

Derfor ble både DNV RP-B401 og tidligere rapporter brukt som grunnlag for forsøksoppsett.

## Teoridel

Som grunnlag for teoridelen av oppgaven ble det brukt standard korrosjonslærebøker om galvanisk korrosjon. Og det ble utført litteratursøk i databasene [ISI Web of Science](#) og [ScienceDirect](#). Det ble også utført et mindre omfattende litteratursøk i den bibliografiske databasen [Compendex](#), for mer konkrete og praktisk anvendelige data.

Litteratursøk ble utført både for å bygge opp om de spesifikke forsøkene og forsøksmetodene, men også for å om mulig avdekke svakheter/problemstillinger knyttet til oppsettet.

I tillegg ble det gjort intervjuer av personer med særskilt kompetanse på aktuelle fagområder. Disse er kun referert til ved spesifikke anbefalinger gjort av disse, og ikke i tilfeller hvor det kun har dreid seg om oppklaringer/diskutering av teori/resultater.

## Eksperimentelt oppsett

Forsøkene ble kjørt som såkalte "free running tests", dvs. at de to metallene blir koblet sammen i en elektrolytt for å gi galvanisk korrosjon. Sammenkoblingen inneholder en motstand, som er nødvendig for å kunne anvende Ohms lov til å beregne strømtetthet ut fra potensialmålinger. Dette er i motsetning til galvanostatisk kontroll som gir en bestemt strømtetthet mellom metallene.

Det to metallene blir dermed en anodisk og en katodisk elektrode, koblet sammen og plassert i en elektrolytt slik at det blir en sluttet, galvanisk krets.

Med basis i DNV RP-B401 [6] og tidligere rapporter fra Sintef ble det dermed prøvd ut et eget celle-oppsett som viste seg å fungere utmerket. Korrosjonscellene ble bygd opp etter

målet om å få en mest mulig identisk forsøkssituasjon som under fullskala bruk av sinkbånd som korrosjonsbeskyttelse av umbilicals.

I alt ble det utført 8 samtidige forsøksserier ved temperaturene 25, 15, 10 og 5 grader Celcius. For hver temperatur ble det kjørt to paralleller, se tabell 4.

**Tabell 4 Oversikt over forsøksoppsett**

Node-nr	Stål-nr	Sink-nr	Referanse-nr	Temperatur	Dato startet	Antall dager	Initiell pH
1	7	7	8	25	26.02.2008 11:00	62	8,2
2	8	8		25	26.02.2008 11:00	62	8,2
5	3	3	3	15	22.02.2008 19:49	60	8,2
6	4	4	4	15	22.02.2008 19:49	60	8,2
3	1	1	1	10	22.02.2008 19:49	60	8,2
4	2	2	2	10	22.02.2008 19:49	60	8,2
7	5	5	5	5	25.02.2008 22:45	59	8,2
8	6	6	9	5	25.02.2008 22:45	59	8,2

Det ble derfor ved utformingen og maskineringen av forsøkscellene vektlagt å lage en enklest mulig celle med få deler, samtidig som den var robust. I tillegg til o-ringene som ble brukt til tetning, var det en frest, opphøyd kant i teflonflaten. Denne gjorde at pakningen ikke ble klemt i stykker, og siden den var så tynn ble den fleksibel nok til at også den fungerte som en andre pakning.

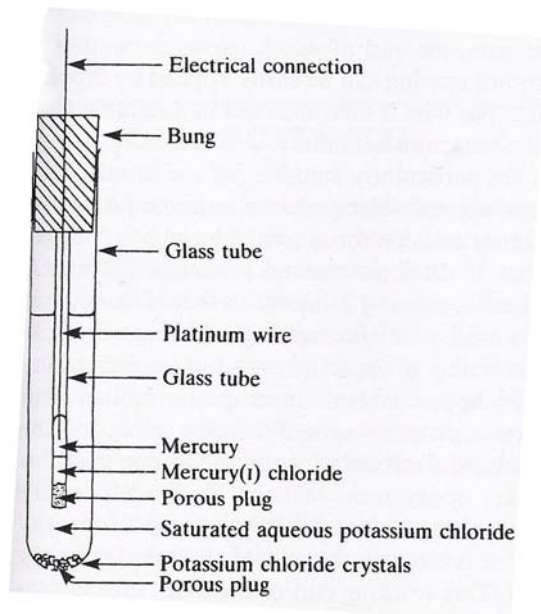
En finerplate ble plassert over sinkbåndet for at tvingene som holdt cella sammen, dette for å gi et mest mulig jevnt trykk mellom den myke sinkflata og pakningene. Selv om det ved testingen av oppsettet viste seg at en kunne få cellene tette ved bruk av en tvinge, ble det brukt 2 stk på hver celle for å gi et balansert trykk og for å slippe ekstra tidsbruk til finjustering etter at cellene ble fylt med væske.

DNV anbefaler bruk av målemotstand på  $10 \text{ ohm} \pm 1 \text{ ohm}$ , mens det tidligere i en tidligere rapport fra Sintef [22] hadde blitt brukt 1 ohms motstand. Sintefs celleoppsett hadde fungert greit med relativt konsistente og gode data, og det var heller ikke nevnt andre problemer enn strømbrudd, dårlig kontakt og væsketap. Det ble derfor brukt samme motstandsstørrelse som tidligere Sintef-oppsett.

For å jevnlig kunne kontrollere åpenkrets-potensialet var det nødvendig å kunne ha en referanseelektrode i kontakt med elektrolytten. Siden det ikke lyktes å lage en stabil, lukket agarbro for det relativt lange tidsforløpet, ble det valgt å plassere referanse-elektroder permanent i hver av cellene. Dette for å unngå fordamping, tilførsel av oksygen, samt sirkulasjon av elektrolytt ved periodisk innføring av elektroder.

Ved å kombinere gummipakninger med gjenger utfrest i selve tefloncella, ble derfor glass-elektrodene skrudd fast i cella med spesiellagde, hule messingmutrer. Referanse-elektrodene ble kontrollert både før og etter forsøksserie for å avdekke eventuell funksjonssvikt og ustabilitet. På grunnlag av forhåndstesting ble flere av referanseelektrodene forkastet, og det ble derfor valgt å kjøre forsøk hvor en av parallell-cellene ble montert uten referanse-elektrode.

Referanse-elektrodene som ble plassert i cellene var av typen mettet kalomel elektrode, SCE, se figur 10. Referanse-elektroden består av platina vaier som ligger i kontakt med kvikksølv og kvikksølvklorid, inni et beskyttet glassrør med porøs plugg i bunnen. Glassrøret er plassert i et større glassrør som også har porøs plugg i bunnen, og som er fylt med mettet kaliumklorid løsning. De porøse pluggene tillater passasje av ioner (registreres som strøm), samtidig som kaliumkloridløsningen blir minst mulig forurenset av aktuell elektrolytt i testcelle. Ved bruk av kalomel elektrode må det kontrolleres at kaliumkloridløsningen er mettet, noe som verifiseres av at krystaller er tilstede. Ved måletemperaturer som avviker fra 25 grader Celcius vil løselighet til saltet forandres, og kunne gi et visst avvik på målingene [5].



Figur 12 Skjematisk oppbygning av mettet kalomel elektrode [5]

Kunstig sjøvann ble brukt som elektrolytt, og laget etter ASTM D1141 [23]. pH ble justert til 8,2 like i forkant av forsøk, iht. standard. Tungmetaller i andre del av tabell ble ikke tilført i sjøvannet, da "disse ionene ikke har noen effekt på den elektrokjemiske ytelsen til offeranodene, og kan derfor utelates" i følge DNV RP-B401 [6].

Tabell 5 Kjemisk sammensetning av syntetisk sjøvann [g/liter] hentet fra [23].

Compound	Concentration, g/L
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub>	5.20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
CaCl <sub>2</sub>	1.16
KCl	0.695
NaHCO <sub>3</sub>	0.201
KBr	0.101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027
SrCl <sub>2</sub>	0.025
NaF	0.003
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000994
Mn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000340
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000308
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000096
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000066
AgNO <sub>3</sub>	0.0000049

<sup>A</sup>Chlorinity of this substitute ocean water is 19.38.

<sup>B</sup>The pH (after adjustment with 0.1 N NaOH solution) is 8.2.

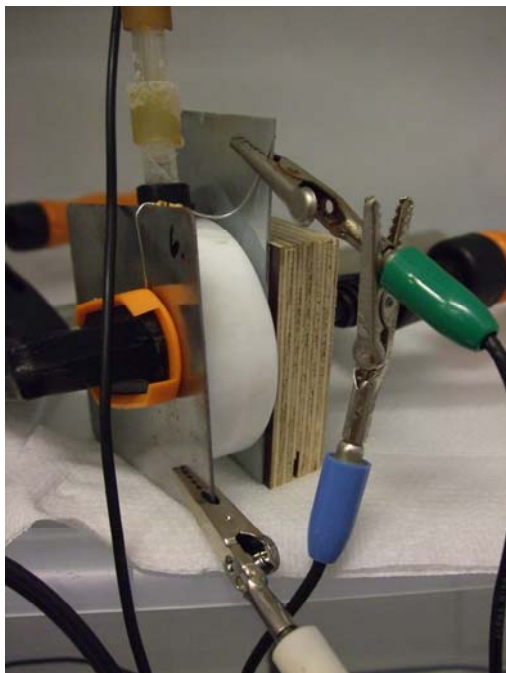


Temperatur ble holdt stabil ved bruk av fire ulike temperaturskap som alle holdt jevn temperatur på 5, 10, 15 og 25 grader Celcius. Temperatur ble kontrollert en gang med eksternt termometer for å verifisere at innebygd termometer var riktig kalibrert.

For logging av potensialverdier i ”free-running” testen, ble det brukt Gamry multiplekser ECM8 samt potensiostat serie g300. Målingene ble gjort gjennom verdien for korrosjonspotensial, og ble logget hvert 2. minutt første uke, deretter hvert 10. minutt.

### **Celleutforming**

Hver korrosjonscelle bestod av teflonrør, lukket igjen med en plate av karbonstål og en plate av sink (sinkbånd) på hver sin ende av røret. I tillegg ble det boret hull i røret, laget gjenger, og skrudd fast en elektrode som stod permanent plassert i dette hullet. For å oppnå full tetning og at elektroden satt fast i den hule skruen, ble det brukt o-ringer av høyest mulig gummikvalitet på alle tre koblingspunkt.



**Figur 13** Detaljebilde av en enkelt celle, ferdig oppkoblet.

Cellene inneholdende elektrolytt hadde følgende mål:

$$\text{Diameter}_{\text{indre}} = (37,7 \pm 0,2) \text{ mm}$$

$$\text{Høyde} = (21,6 \pm 0,3) \text{ mm}$$

$$\text{Volum}_{\text{initielt}} = 24,11 \text{ cm}^3$$

Dette forsøks-oppsettet ble testet med elektrolytt i 2 dager og det ble gjort målinger med Gamry-oppsettet for å kontrollere at systemet gav konsistente data.

Det ble også forsøkt å benytte en agarbro, slik at en kunne halvere antall elektroder for cellene. Denne ble omstendelig satt opp med små reagensrør koblet til den lufttette cella med plastrør. Og lufttette gummipropper som plastrør ble montert i. Og det ble lagt nye propper i selve proppene for å kunne fylle konstruksjonen med væske.

Vannsøylen i broen viste seg å ikke være stabil nok for forsøk i 60 dager. Dette fordi det etter noen dager oppstod små vannbobler som meget sannsynlig ville splittet vannbroen i løpet av 60 dager. Røret for vannsøylen hadde også en gjennomgående ”tråd” innvendig for å sikre væskekontakt noen dager etter dannelse av luftlomme, men det gav allikevel ikke tilstrekkelig holdbarhet.

## Prøvepreparering og sammenkobling

Ved preparering av metallprøvene i oppsettet ble prosedyre opplistet i tabell 6 fulgt for hver enkelt prøve. Det ble brukt vann som kjølevæske.

**Tabell 6 Tabell over grovhet på pussepapir og pussetid på pussemaskin.**

Stål:		Sink:	
Tid:	Grovhet:	Tid:	Grovhet:
20 min	P80	5 min	P220
15 min	P220	5 min	P500
10 min	P500		

Prøvene ble deretter rensset først i destillert vann og deretter etanol, før de ble tørket med varmluft.

Ved sammenkobling ble det brukt standard skruetvinger, kombinert med kryssfinerplater for å få et jevnt trykk over hele sammenkoblingen. Og ved påfylling av væske ble det sørget for å ha et væsknivå som gikk opp i gjengehullet, for å unngå ”luftlommer” inni cellene ved start

av forsøk. Cellene ble plassert på papir inni varme-/kjøleskap, for å avdekke væsketap så raskt som mulig.

## **Avslutning**

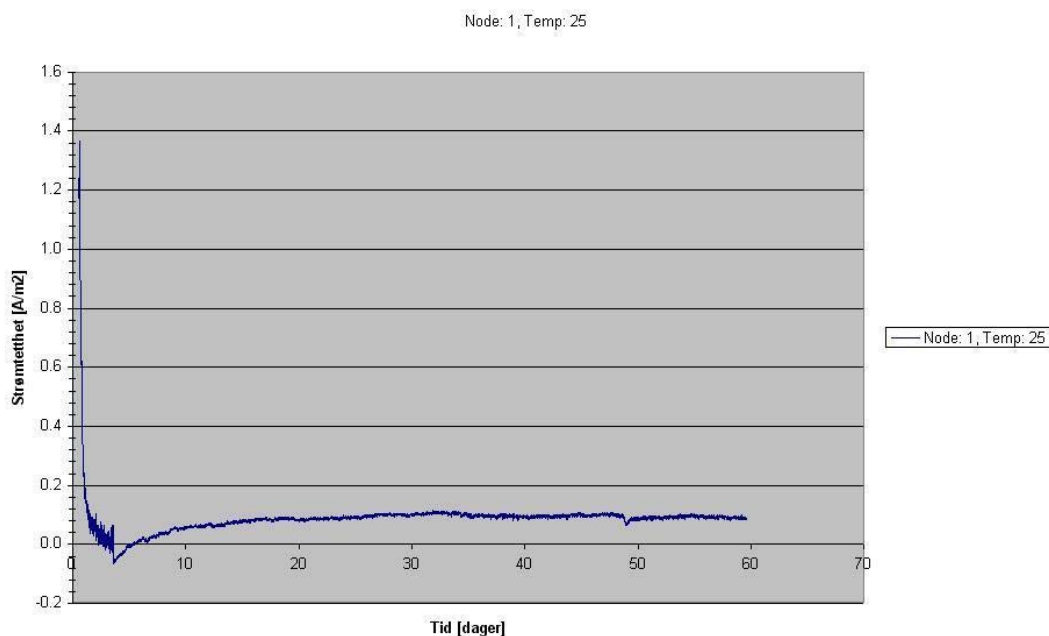
Ved avslutning av forsøk ble prøvene skylt i destillert vann før tørking. Deretter ble prøvene veid og tatt bilde av i lysmikroskop.

Videre prosedyre var mildt syrebad iht. RP-B401 [6], og det ble også valgt å bruke denne prosedyren for stål, før ny veiing.

Før syrebad ble henholdsvis en representativ sinkprøve og stålprøve satt inn i SEM for å undersøke belegg nærmere. I tillegg til høyoppløselige bilder, ble det også tatt kvalitativ elementanalyse for 5 utvalgte punkt på flatene.

## Resultater

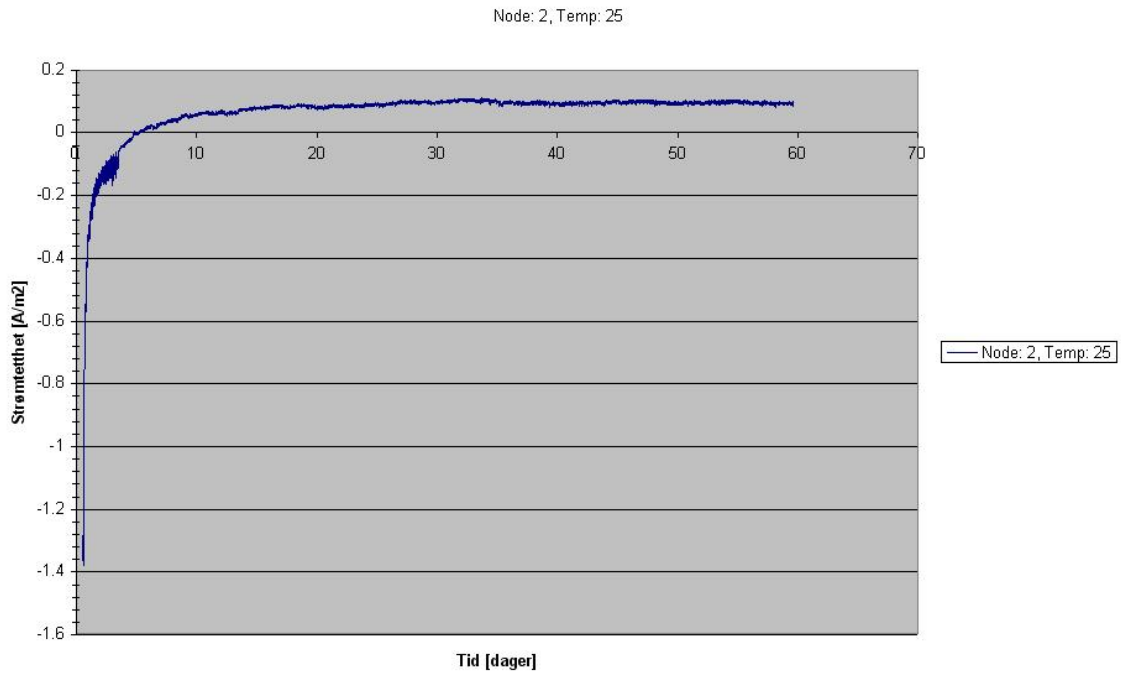
Fra målingene av korrosjonspotensial ble det funnet korrosjons-strømmen ved å bruke Ohms lov (12). Ved å dele på korrosjonsflate ble det videre beregnet strømtetthet [ $\text{Ampere}/\text{m}^2$ ].



**Figur 14 Strømtetthet målt ved 25 °C, node 1.**

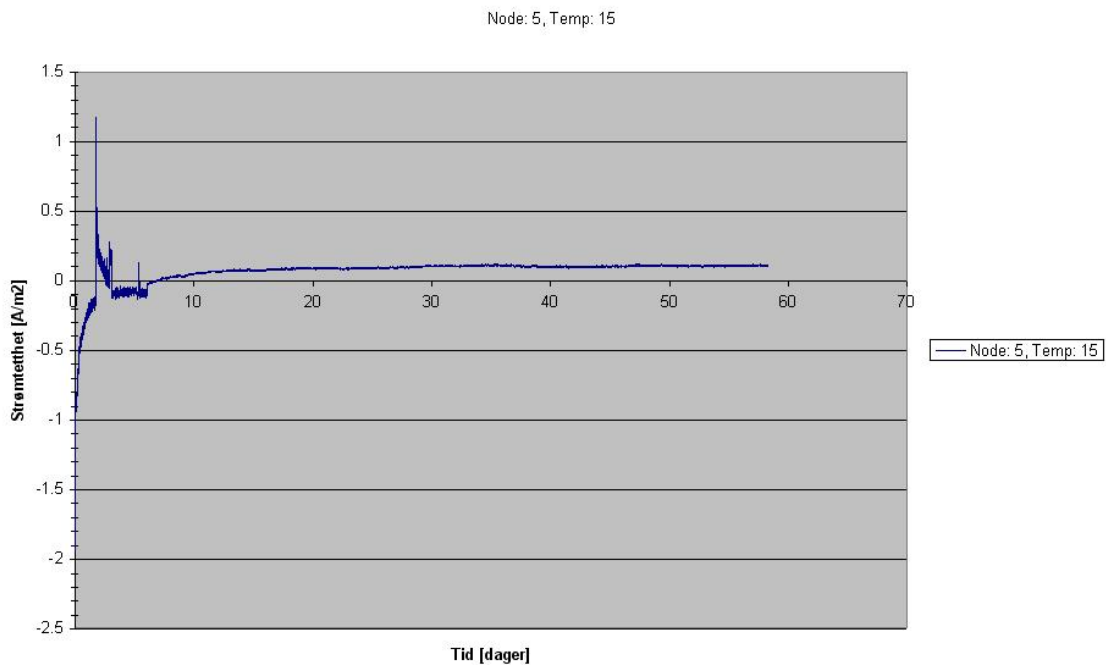
Det ble i figur 14 ved 25 °C, parallell 1, oppnådd en likevekts-strøm etter omtrent 25 dager på ca 0,10 [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]. Etter omtrent 1,5 dager begynte strømverdiene å variere en del, og det kom videre en kortvarig polaritetsendring som varte i et par dager.

Det ble også regnet ut et grovt vekttap basert på disse målingene, ved å bruke integralet av kurven satt inn i Faradays formel (12), se appendix, utregning 1.



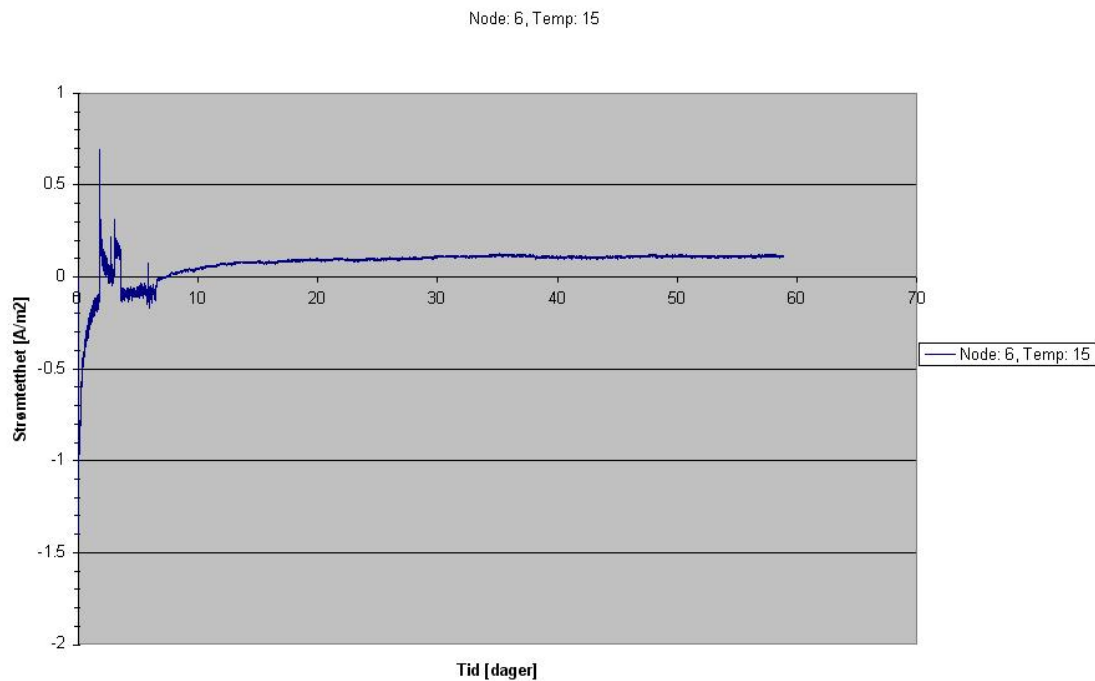
**Figur 15 Strømtetthet målt ved 25 °C, node 2**

Det ble i figur 15 ved 25 °C, parallell 2, oppnådd en likevektsstrøm etter omtrent 25 dager på 0,10 [A/m<sup>2</sup>]. Potensialmålingene startet med negativt fortegn, men snudde til positive verdier etter 5 dager.



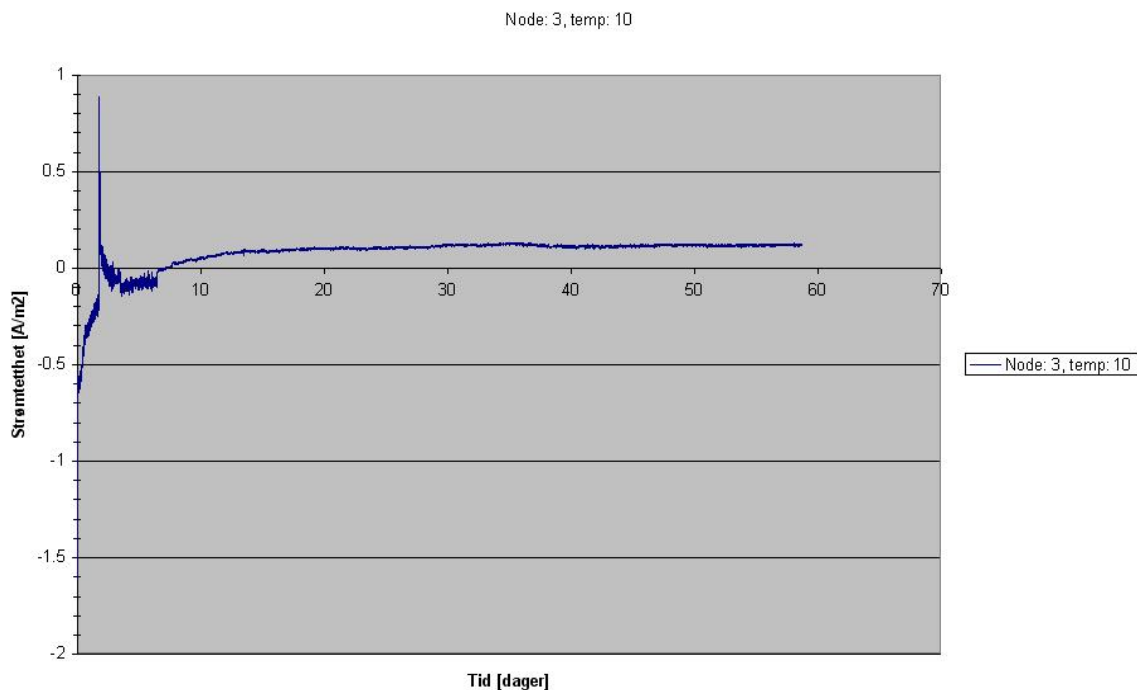
**Figur 16 Strømtetthet målt ved 15 °C, node 5**

Det ble i figur 16 ved 15 °C, parallell 1, oppnådd en likevektsstrøm etter omtrent 30 dager på 0,11 [A/m<sup>2</sup>]. Potensialmålingene startet med negativt fortegn, og gav veldig ustabile verdier fram til de stabiliserte seg som positive verdier etter 6 dager.



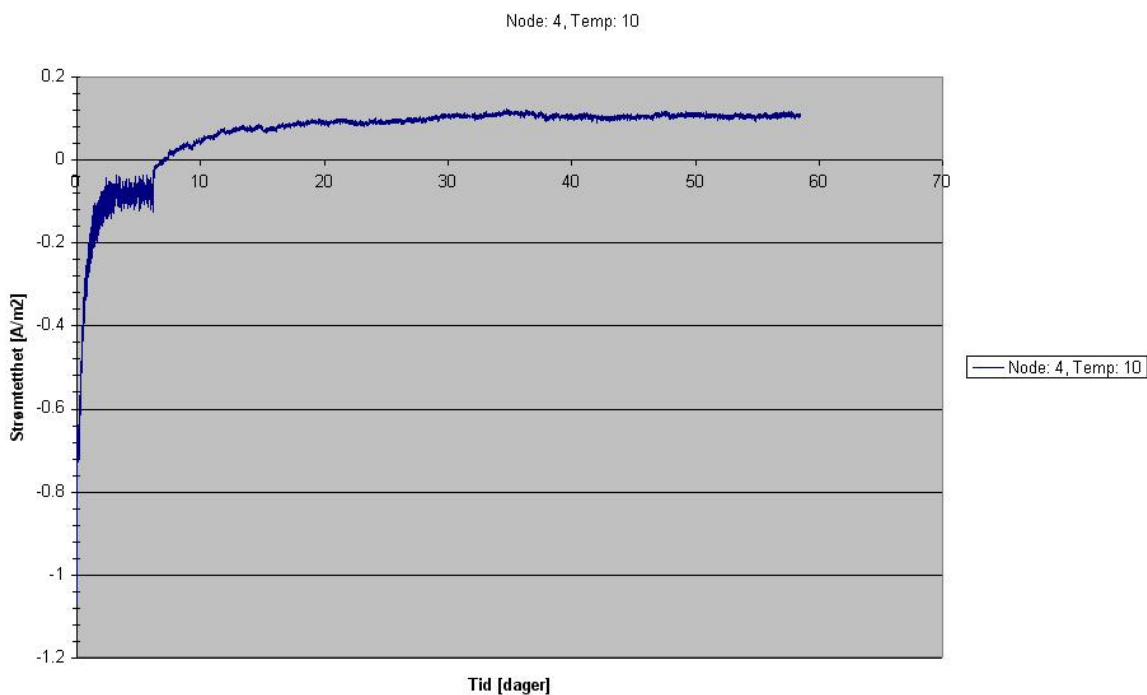
**Figur 17 Strømtetthet målt ved 15 °C, node 6**

Det ble i figur 17 ved 15 °C, parallell 2, oppnådd en likevektsstrøm etter omtrent 30 dager på 0,11 [A/m<sup>2</sup>]. Potensialmålingene startet med negativt fortegn, og gav veldig ustabile verdier fram til de stabiliserte seg som positive verdier etter 6 dager.



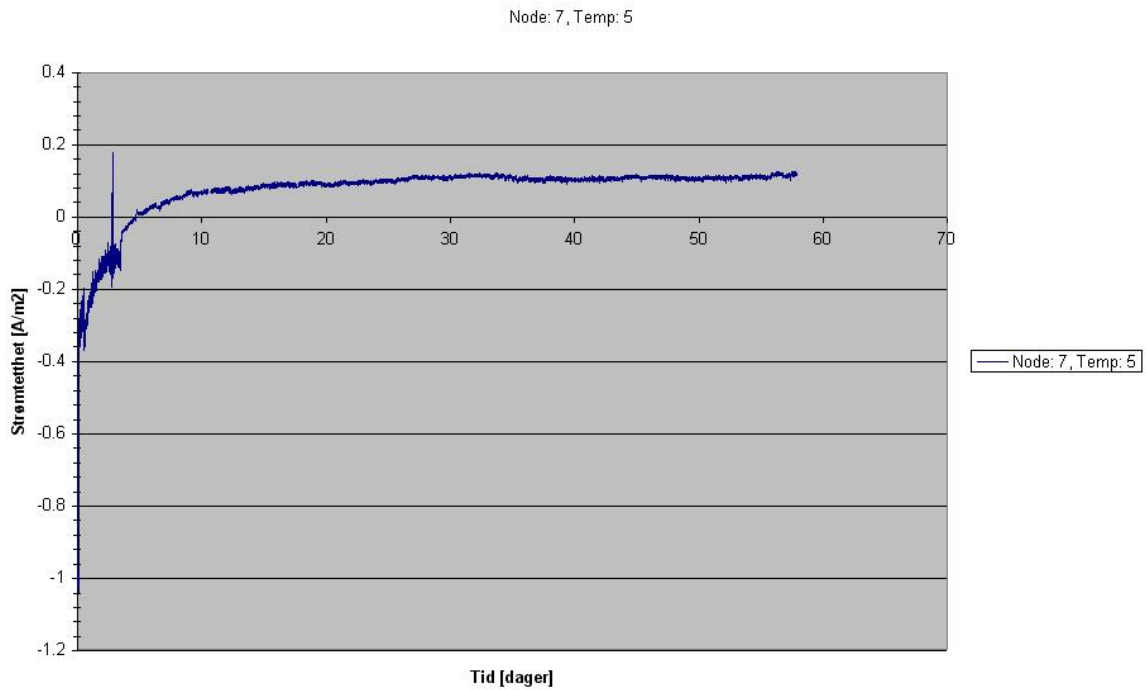
**Figur 18 Strømtetthet målt ved 10 °C, node 3**

Det ble i figur 18 ved 10 °C, parallell 1, oppnådd en likevektsstrøm etter omtrent 30 dager på 0,11 [A/m<sup>2</sup>]. Potensialmålingene startet med negativt fortegn, og gav en del ustabile verdier fram til de stabiliserte seg som positive verdier etter 7 dager.



**Figur 19 Strømtetthet målt ved 10 °C, node 4**

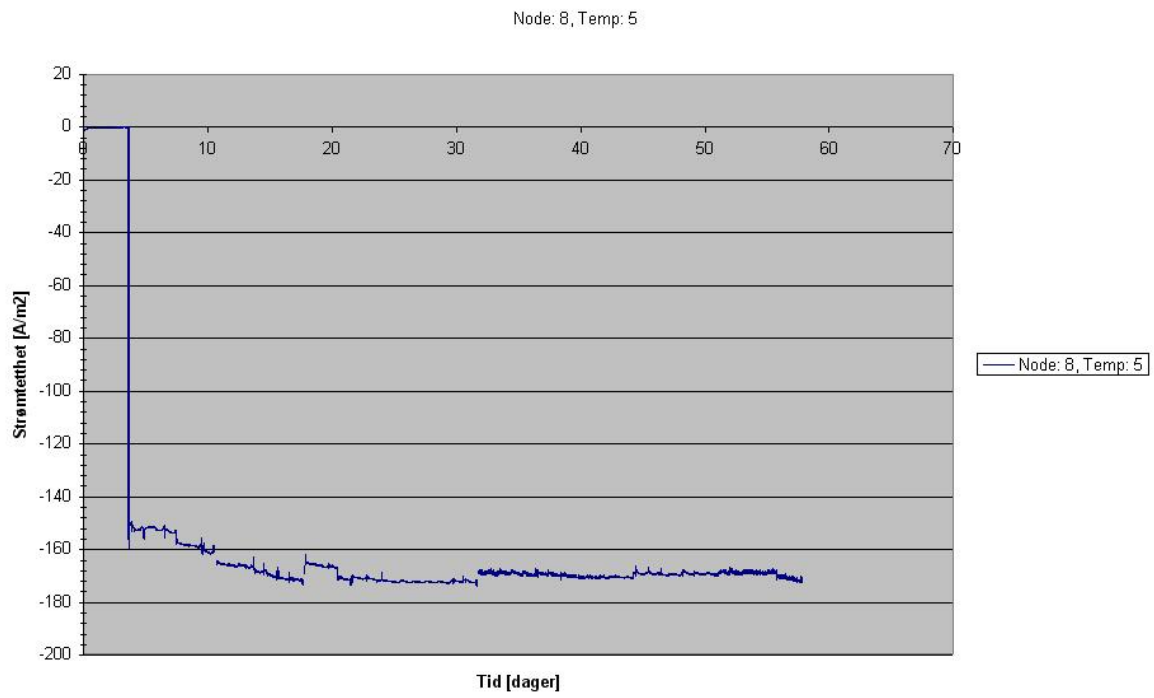
Det ble i figur 19 ved 10 °C, parallell 2, oppnådd en likevektsstrøm etter omtrent 30 dager på 0,11 [A/m<sup>2</sup>]. Potensialmålingene startet med negativt fortegn, og gav veldig ustabile verdier fram til de stabiliserte seg etter 6 dager, og forsøket gav positive verdier etter 7 dager.



**Figur 20 Strømtetthet målt ved 5 °C, node 7**

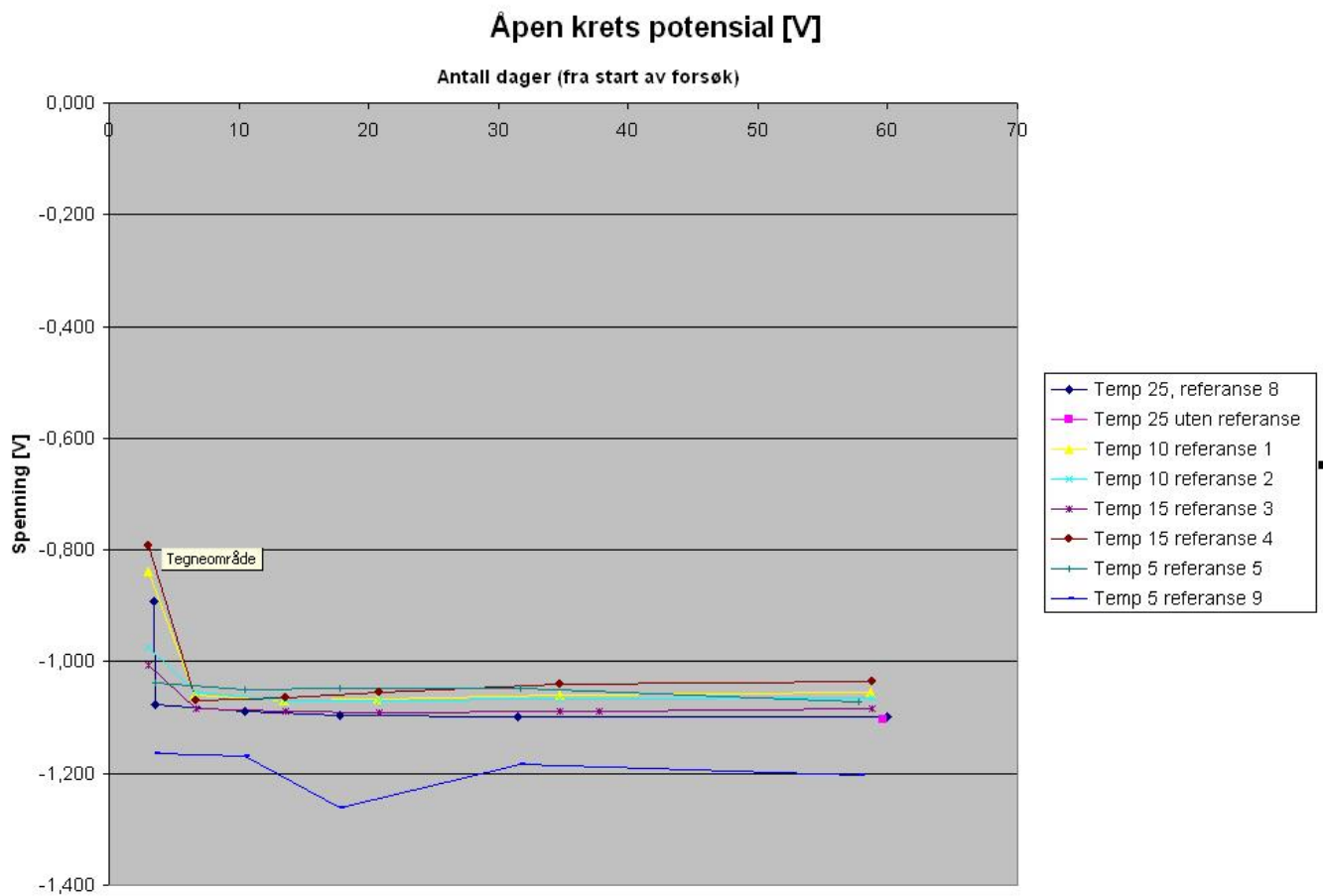
Det ble i figur 20 ved 5 °C, parallell 1, oppnådd en likevektsstrøm etter omtrent 30 dager på 0,11 [A/m<sup>2</sup>]. Potensialmålingene startet med negativt fortegn, og gav veldig ustabile verdier fram til de ble mer presise etter 4 dager, og gav positive verdier etter 5 dager.





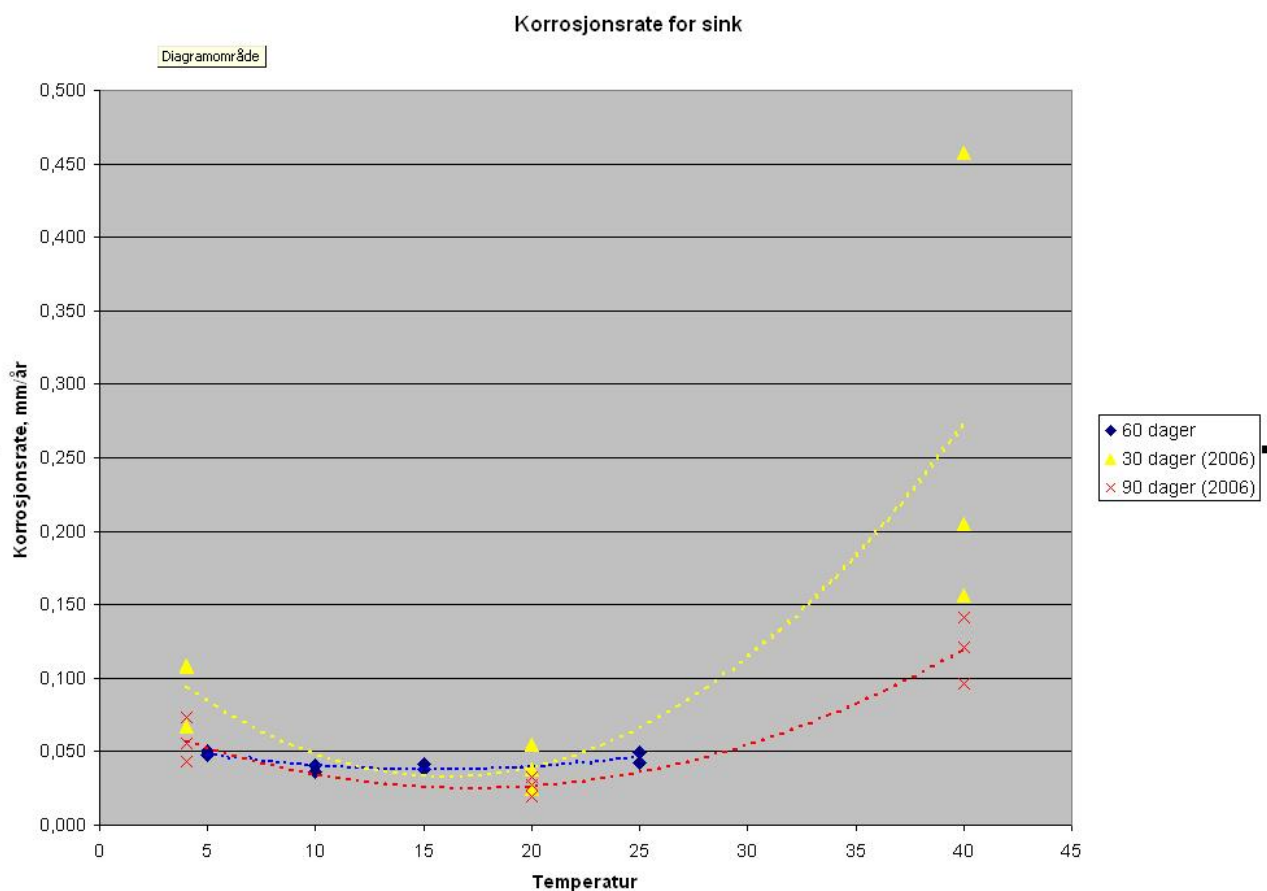
**Figur 21 Strømtetthet målt ved 5 °C, node 8**

Det ble målt veldig ukonsistente data i figur 21 ved 5 °C, parallell 2.



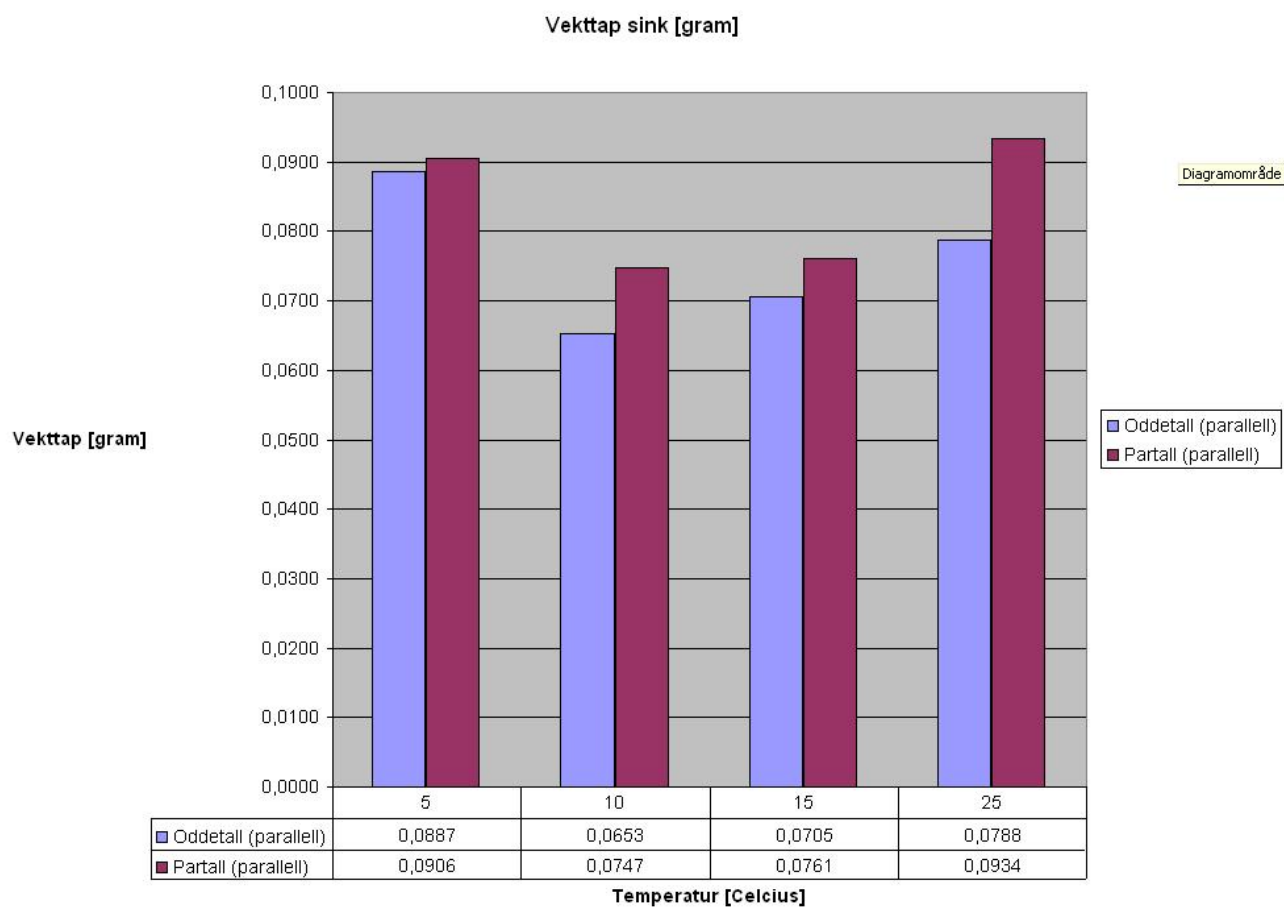
**Figur 22** Åpen krets potensial gjennom forsøksperioden.

Åpen krets potensialet ble kontrollert jevnlig under forsøket, se figur 22. Under en av kontrollene hvor prøver hadde korrodert i henholdsvis 3 og 6 dager, ble det avdekket at det hadde vært dårlig elektrisk kontakt. Dette ble straks utbedret.



**Figur 23** Korrosjonsrate for sink målt over 60 dager, sammenlignet med tidligere verdier [22].

Vekttap på sinkplatene ble i tillegg til det kalkulerte vekttapet fra Faradays lov, funnet gjennom faktisk vekttap ved veiing før og etter forsøk. Dette ble sammenlignet med verdier funnet fra tidligere forsøk som var sammenlignbare, se figur 23.



**Figur 24** Søylediagram som viser vekttap på sink (etter fjerning av korrosjonsprodukter).

På samtlige sink- og stålprøver ble det etter endt forsøk målt et belegg med tykkelse mellom 0,2 og 0,3 mm. På sinkprøvene var dette hvitt og porøst, hadde en homogen form, og var jevnt fordelt over hele flaten. Belegget på stålprøvene var mindre homogent, men hadde også en hvit, porøs form. Vekt på belegget ble beregnet fra differanse mellom vekt før og etter etsing, se figur 24.

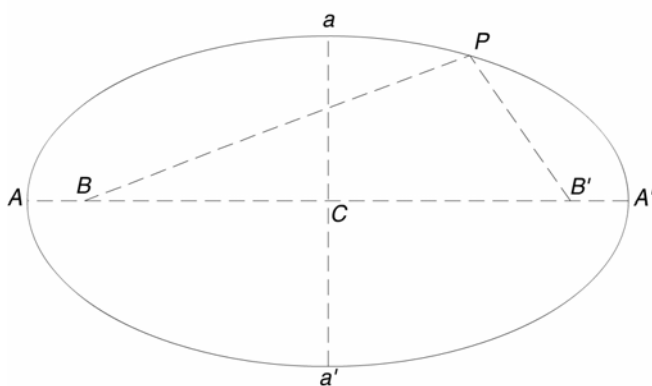
Det ble observert minimalt med bunnfall.

Ved demontering av cellene ble det oppdaget små luftlommer som hadde blitt dannet underveis i forsøket. Figur 25 viser et typisk eksempel på luftlomme som ble dannet cellene. Den jevne gråfargen innenfor største sirkel, viser flaten som har hele tiden vært i kontakt med elektrolytt. Lommen i øvre kant som viser blank sinkflate, er område som ikke var i kontakt med vann ved avslutning av forsøk. Til høyre i bildet vises en forstørret luftlomme.



**Figur 25** Foto av sinkprøve nr 7 etter endt forsøk.

Luftlommens areal ble videre kalkulert ved å forenkle formen til en ellipsefigur, noe som gav en akseptabel tilnærming. Dette ble gjort gjennom personlig kommunikasjon med professor i fysikk, Gunnar Thorkildsen.



**Figur 26** Eksempel på en ellipse. AA' er den store akse, aa' den lille akse. Aksenes skjæringspunkt C er ellipsens sentrum [24].

Det ble besluttet å bruke en luftlomme som var mest mulig representativ for samtlige sinkplater, for å kalkulere typisk areal luftlomme okkuperte. Arealet som ikke var direkte eksponert for elektrolytt på en typisk sink-plate (prøve nr 1) ved avslutning av forsøk ble da:

$$A = \pi \left( \frac{aa' * AA'}{4} \right)$$

$$A = \pi \left( \frac{4,2 * 15,9}{4} \right)$$

$$A = 52,4 \text{ mm}^2$$

$$\underline{\underline{A = 0,52 \text{ cm}^2}}$$

Prosentandel av totalt areal på sinkplate, eksponert for elektrolytt:

$$\frac{A_{\text{lufilomme}}}{A_{\text{totalt}}} = \frac{0,52}{15,45}$$

$$\frac{A_{\text{lufilomme}}}{A_{\text{totalt}}} = 3,3\% \approx 5\%$$

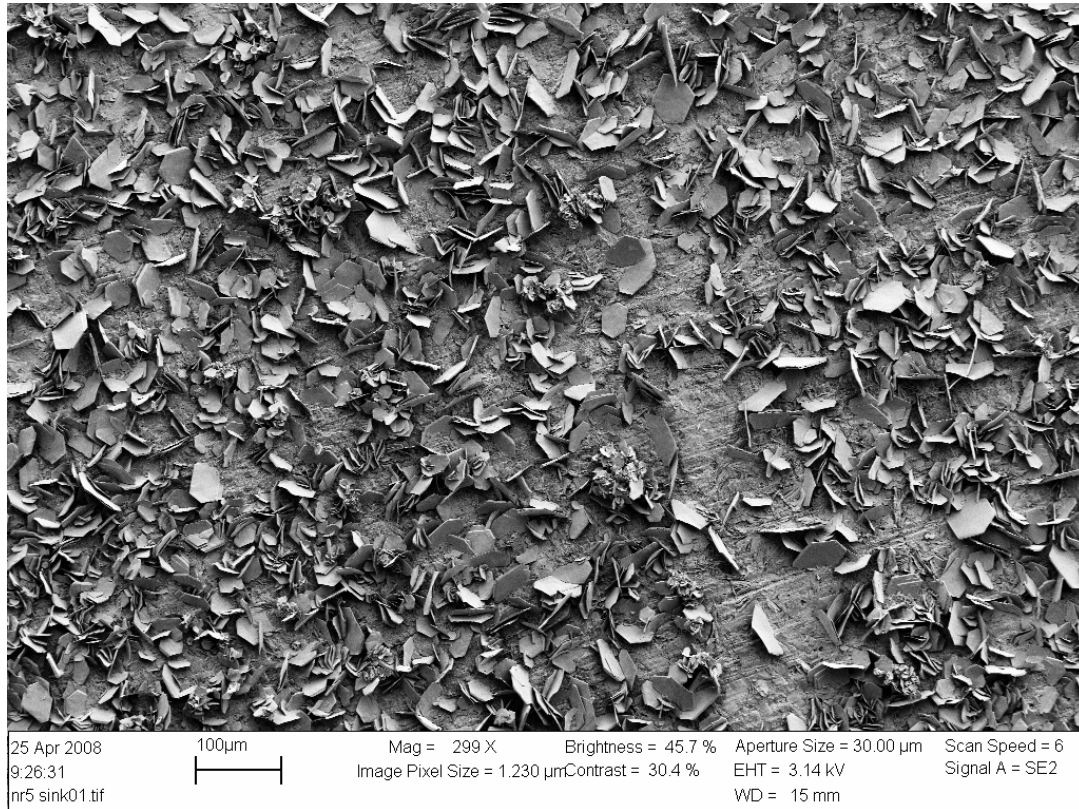
Det gjennomsnittlige arealet som ikke er i direkte kontakt med elektrolytten vil videre kunne halveres dersom en går ut ifra at det er skjedd et konstant væsketap gjennom hele forsøksperioden.

Elektrolytten ble også kontrollert for å se eventuelle forandringer i pH før og etter forsøk, resultatene er gjengitt i tabell 7.

**Tabell 7 Oversikt over pH før og etter forsøks-serien**

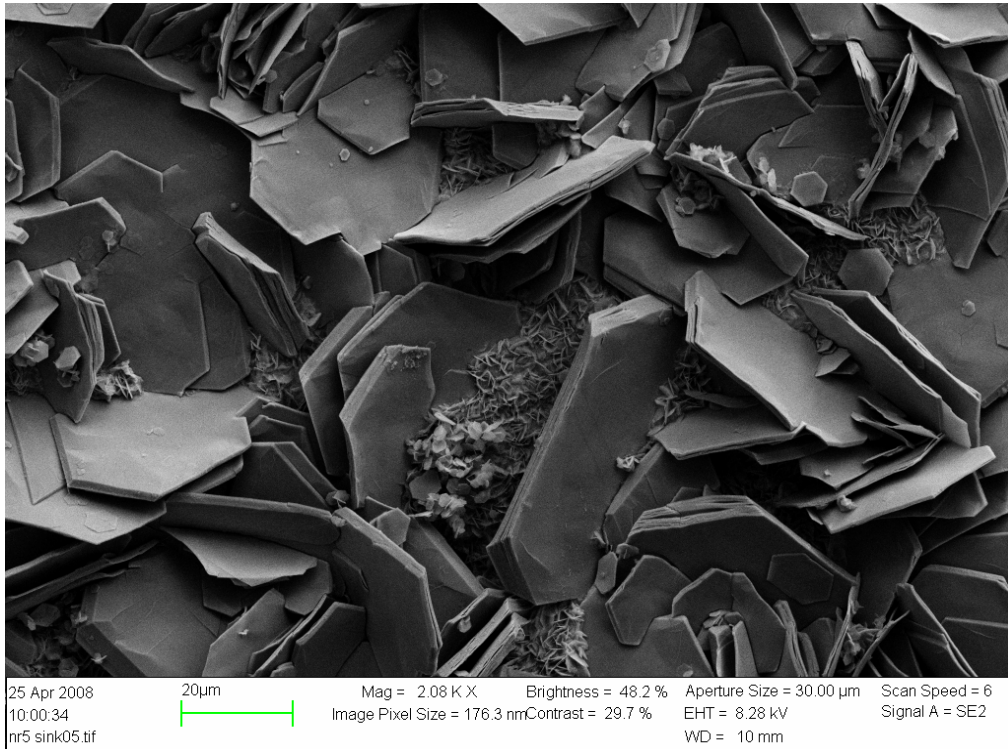
Temperatur	Celle nr:	Initiell pH	Slutt pH
25	7	8,20	6,00
25	8	8,20	6,10
15	3	8,20	5,05
15	4	8,20	4,95
10	1	8,20	4,50
10	2	8,20	4,75
5	5	8,20	5,95
5	6	8,20	5,75

De to bildene nedenfor viser tredimensjonalt platesystem avsatt som korrosjonsprodukt etter endt forsøk på sinkprøve. Bildet i Figur 27 er tatt omtrent midt på prøve, bilde i figur 28 er tatt i nedre kant av prøve.



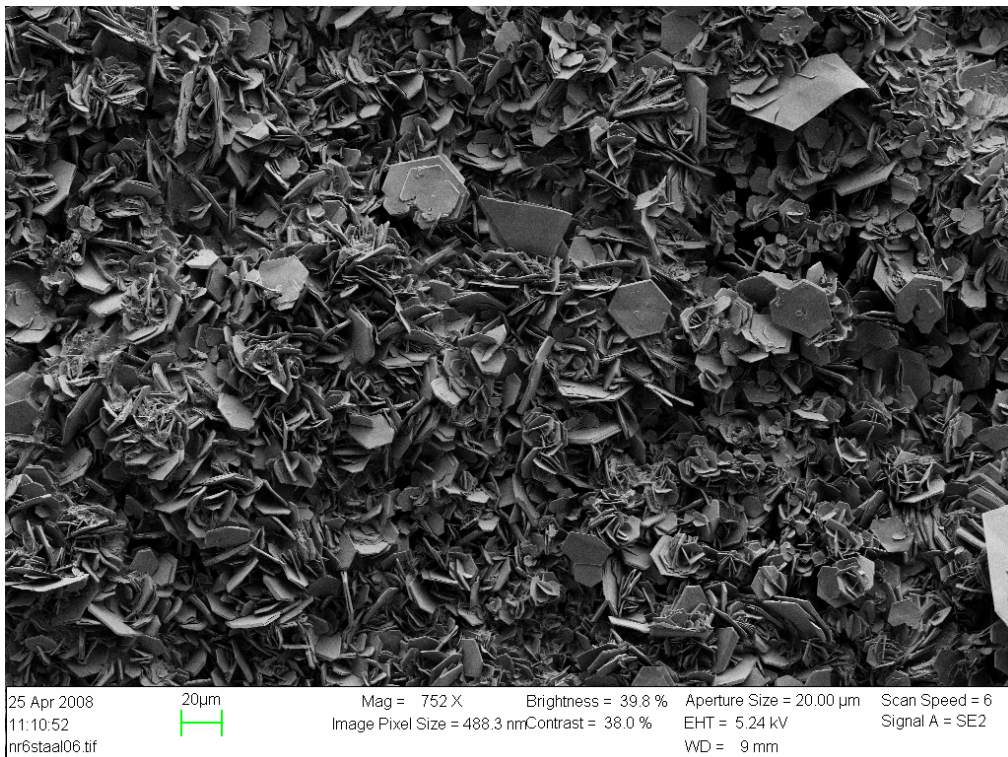
**Figur 27** Oversiktsbilde, tatt omtrent på midten av sinkplate nr 5.





**Figur 28** Detaljbilde av heksagonale plater. Dannelse av klaser skimtes innimellom plater.

Figur 29 viser plateavsetning på en stålplate, med et tettere platesjikt enn hva bildene fra sinkplate viste.



**Figur 29** Bilde av typisk korrosjonsprodukt på stålplate.



# Diskusjon

## Oppsettet

I og med at lignende arbeid hadde blitt gjort gjennom tidligere Sintef-rapporter, ble det forsøkt å ta videre ting som hadde fungert i disse oppsettene. Beskrivelsene av hva som faktisk hadde blitt gjort viste seg derimot å være mangelfulle. Siden det ikke var referert til standarder verken hos ASTM, DNV eller NORSOK, gav det grunnlag for tvil når for eksempel oppskrift for syrebad viste seg å være feil, eller det ikke var oppgitt hvor lenge prøvene var etset.

Ved tilfeller hvor det oppstod uklarheter som dette, ble det etterstrebet å følge DNV RP-B401 [6] så mye som mulig. Og der Sintef-rapportene avvok fra [6] uten at det gav negative følger av betydning, ble de tidligere Sintef-rapportene brukt som mal, for eksempel størrelse på elektrisk motstand.

Under forsøket ble det da heller ikke observert noen som helst form for væskelekkasje i underkant av cellene ved noen av kontrollene. Avviket i potensial i forhold til en ny ubrukt referanse ble notert både før og etter forsøks-serie. Etter forsøket viste det seg at referanse-elektrode nr 5 og 9 var blitt ustabile. Nr 5 vekslet mellom å gi akseptable verdier og verdier ca 150 mV for negativt. Nr 9 gav konsekvent verdier ca 150 mV for negativt. Avleste potensialverdier for disse elektrodene ble derfor korrigert med 150 mV i figur 22.

Ved åpning av cellene etter 2 måneder ble det konstatert at det gjennomsnittlig hadde fordampet et volum mindre enn 5 % av den opprinnelige væsken fra cellene. Dermed kunne det konstateres at tetningsoppsettet med både utfreste gjenger, opphøyede teflonkanter og gummipakninger hadde fungert tilfredsstillende.

Den elipseformede flaten på sink/stålprøvene som etter hvert ikke ble dekket av elektrolytt pga væsketap kan neglisjeres. Dette kan forsvares pga. den var veldig liten i forhold til det totale arealet som var dekket av vann. Men siden det var et lukket system, vil den relative luftfuktigheten, RF, for praktiske beregninger kunne tilnærmes som 100 %. Og for så små væsketap som dette vil likevekten inntre umiddelbart. Denne tilnærmingen ble gjort i samråd med Per Amundsen, professor i termodynamikk.

Da både 10 og 1 ohm gav måleverdier godt innenfor multiplekserens deteksjonsområde ble det valgt 1 ohms motstand.

Ellers ble det avdekket enkelte svakheter i teorigrunnlaget for disse rapportene. Upubliserte data fra galvaniske forsøk i ferskvann ble sammenlignet brukt til å trekke konklusjoner om anodisk/katodisk kontroll av galvaniske forsøk i sjøvann.

Det viste seg underveis i forsøket gjennom kontroll av dataene, at den interne klokkefunksjonen sakk ut på PCen som logget potensialmålingene fra gamry-multiplekseren. Det ble derfor besluttet å flytte multiplekseren over til en annen datamaskin mens forsøkene fortsatt kjørte. Dette lot seg gjøre siden datainnsamlingen for sikkerhets skyld ble delt opp i ukeslange sekvenser de første ukene, og fordi "free-run" testene foregikk uavhengig av loggeutstyret (brukte ekstern motstand i forsøket). Det eneste problemet var da at en relativt liten mengde måledata gikk tapt, og det ekstra arbeidet det medførte ved databehandlingen.

I forkant av at den nye datamaskinen ble tatt i bruk, ble også denne kalibrert etter gjeldende prosedyrer fra Gamry, vha. såkalt dummy-celle.

## **Avlesninger**

Etter samtale med korrosjonsingeniør Magnus Hurlen Larsen i Nexans Norway, og førsteamanuensis innen korrosjon, Tor Hemmingsen ved UiS ble det slått fast at det kun var delvis mulig å sammenligne våre oppnådde verdier med standardverdier oppgitt i DNVs RP-B401 [6].

Det var mulig å se hvorvidt temperatur virket inn på ledningsevne og reaksjonshastighet i elektrolytten, som forholdstall. Men en endring i reaksjonshastighet i forskjellige vannlag er ikke representativ for hva som skjer i en lukket seksjon, selv om den er på samme vanddybde og med samme trykk ved en sammenhengende vannsøyle. Dette fordi det i en slik seksjon etter relativt kort tid vil være slutt på oksygen, og dermed vil ha anaerobe i stedet for aerobe forhold, jf ligning (3) og (4).

I henhold til referanse [6] anbefales det at "beskyttelses potensial for størstedelen av designtid skal være i området -0,90 til -1,05 Volt mot Ag/AgCl/sjøvann". Et potensial på -0,80 Volt er generelt akseptert som et tilstrekkelig negativt potensiale.

Betegnelsen ”over-beskyttelse” er bare anvendbar for beskyttelses potensialer mer negative enn  $-1,15$  [Volt]. Slike potensialer vil ikke gjelde siden de ikke kan oppnås ved katodisk beskyttelse av offeranoder basert på aluminium eller sink.” Dette fordi potensialområdet for aluminium og sinkbaserte anoder er  $-0,80$  til  $-1,10$  [Volt] målt mot Ag/AgCl/sjøvann. Det ble jevnlig målt åpen krets potensial for koblingene, og verifisert at dette stort sett lå innenfor beskyttelsespotensialet. Det ble målt til å være rundt  $-1050$  mV stort sett hele tiden, bortsett fra første måling etter 3 dager da det viste seg at 4 prøver hadde litt dårlig kontakt. Potensialet ble da målt til å ligge rundt grensen for beskyttelsespotensialet på  $-0,90$  Volt. De to referanse-elektrodenes som hadde gitt for negative verdier, gav også et akseptabelt potensial etter kalibrering av verdier.

Den eneste elektroden som gav verdier som ikke lot seg forklare gjennom testing av elektroder, elektrode nr 9, var koblet til node 8. Ved testing etter forsøk viste det seg at node 8 ikke fungerte som tiltenkt. Vettapsmålingene i denne cellen avvek veldig lite fra parallell-celle som hadde hatt et åpenkrets-potensial på rundt  $-1050$  mV, se figur 20, 21 og 22.

At vi i vårt forsøksoppsett har valgt å gå bort ifra DNVs standard forsøksoppsett med anode-katode arealforhold på 1:20, og i stedet brukt 1:1 antas å ikke ha veldig stor betydning på resultatene. Dette siden åpen krets potensialet viste seg å være stabilt innenfor anbefalte verdier fra DNV. Det ble da verifisert at sink-anoden regulerte strømtetthet for polarisasjon av stål-katoden tilstrekkelig for å gi ønsket beskyttelse.

Det eneste teoretisk sett kan risikere ved en slik overskalering av anodedelen er at det oppstår noe egenkorrosjon som strengt tatt ikke er nødvendig. Siden vi da relativt sett har en mindre katodeflate er det da mulig at katodereaksjonen kan bli den begrensende faktor for korrosjonsstrømmen. Noe som videre vil kunne føre til at anodereaksjonen senkes i hastighet per arealenhet.

Det påpekes i [6] at katodisk beskyttelse i lukkede seksjoner uten ventilasjon etc. kan utvikle så store mengder  $H_2$ -gass at det blir en eksplosiv gassblanding ved kontakt med oksygen (demontering/vedlikehold etc.). Selv om sink kun gir moderat risiko, er det allikevel rapportert om minst en eksplosjon ved ekstern sveising på oversvømte plattformen med katodisk beskyttelse.

Ifølge [6] er det heller ikke nødvendig å bruke katodisk beskyttelse for lukkede og forseglede seksjoner, nedsenket i sjøvann. Dermed kan systemet delvis sees på som en andre barriere, og gi en ekstra sikkerhet for driftssikkerhet, selv om en umbilical heller ikke er 100% forseglet

siden den er åpen i endene og ofte har små hull for å tillate ”flooding”. I tillegg har også plastkappen en viss permeabilitet av vann og oksygen ved diffusjon.

Ved bruk av offeranoder brukes en utnyttelses-faktor,  $u_f$  pga at polarisasjonskapasitet nær endt levetid blir uforutsigbar pga. manglende kontakt/støtte av anoden eller en raskt økende anoderesistanse.

Ved ukjent anodeform anbefales å bruke en konservativ utnyttelsesfaktor,  $u_f$  lik 0,80 iflg [6], selv om det i [20] ble det ved bruk av sinkstaver antatt at  $u_f$  lik 0,70 var for høy pga. forsterket egenkorrosjon ved lav pH. I korrosjonsratene beregnet fra vekttapsmålinger er imidlertid en slik effekt medregnet i korrosjonsraten, derfor vil nok i en slik situasjon selv  $u_f$  lik 0,80 være konservativt. Allikevel bør det tas med at det er et visst usikkerhetsmoment knyttet til bruk av sinkbånd, siden det kun har vært testet i et halvt år under fullskalaforsøk. Derfor anbefales det allikevel å bruke  $u_f$  lik 0,7 for å trekke inn eventuelle uforutsette svakheter.

Sinkbånd vil også opprettholde en god kontakt med karbonstål over tid, noe som er blitt verifisert gjennom tidligere forsøk [25] og fullskalaforsøk [26].

Ved undersøkelse av sinkbånd etter forsøk ble det avdekket veldig jevn korrosjon, noe som gir en sikker predikerbar korrosjonsrate og høy utnyttelsesfaktor. Belegget hadde en jevn, homogen overflate og tykkelse på mellom 0,2-0,3 mm.

Ved kontroll av vekttap beregnet ut ifra målt galvanisk strøm, og manuelt veid vekttap ble det avdekket en altfor stor differanse. En vanlig empirisk grense for hva som er akseptabelt forhold mellom galvanisk og veid vekttap 70 % og oppover. Typisk verdier i dette forsøket ble målt til å være 30 %, se appendix, utregning 1, og ble dermed forkastet.

Det man derimot kan trekke ut ifra disse målingene er at man oppnår en likevekts-strøm etter 25 til 30 dager. Korrosjonsrater bør dermed finnes fra forsøk på minst 30 dager, men helst 40 dager eller lengre.

Det ser ut til at det å gå over fra DNVs anbefalte motstands-str på 10 ohm og i stedet bruke 1 ohms motstand er det som gav de høye korrosjonsratene som ble logget av Gamry-potensiostatet. Og etter å ha lest brukermanualer og spesifikasjoner for samtlige Gamry-instrumenter ser det ut til at selv det nyeste og mest nøyaktige potensiostat fra Gamry, hadde en feilmargen på  $\pm 1\text{ mV} \pm 0,3\%$  av avlest verdi [27]. Siden det ble målt strømverdier rundt 0,2 – 0,3 mV er det ikke særlig tvil om at det er dette som i hovedsak er skyld i de høye galvaniske korrosjonsratene sammenlignet med verdier fra vekttapsmålingene. Ved å bevege

seg under spesifikasjonene for potensiostatet, er det også mulig at multiplekseren som vanligvis betraktes som et passivt instrument, også gav en viss feilmargin.

Det påpekes også at ved å følge DNVs standardstørrelse på motstand ville vi også vært helt på yttergrensen av hva det var mulig å logge med et Gamry-potensiostat.

Allikevel er det viktig å huske på at enhver motstand vil gi en viss forstyrrelse av korrosjonsprosessen, slik at det alltid er ønskelig å bruke en så liten motstand som praktisk mulig.

Siden målingene hadde en oppløsning på 0,001 mV, er det mulig at man allikevel kan få ut fullt anvendbare data ved kalibrering av potensiostat mot tilstrekkelig følsomt spenningskilde. Dette til tross for at det til nå ikke har latt seg gjøre å få tak i et slikt instrument. Parallellene viste god overenstemmelse overfor hverandre, både på form og likevektsverdier.

De lave strømverdiene kan også forklare hvorfor RP-trend målingene gav så lite konsistente resultater. De eneste konsistente resultatene fra disse målingene var åpen krets potensialet, som verifiserte åpenkrets-målinger gjort i løpet av forsøk.

Vekttapsmålingene gav overraskende gode resultater. De ble plottet som korrosjonsrater sammen med sammenlignbare forsøk som hadde gått 30 dager lengre (90 dager) og 30 dager kortere (30 dager). Korrosjonsratene ved 60 dager viste seg da å plassere seg omtrent midt mellom disse.

Siden det her var gjort forsøk ved fire temperaturer i stedet for to, ble det avdekket en slakere kurvehelling enn tidligere antatt. Vekttapene ved 60 dager understreket også at korrosjonsraten stabiliserer seg mot lavere verdier over tid. Ut i fra disse 60 dagers vekttapsmålingene antas det en korrosjonsrate fra 0,040 til 0,050 mm/år for temperaturområdet 5 til 25 °C. Det antydes videre i figur 23 at beregnet korrosjonsrate synker ved lengre forsøk. Dette er som forventet siden likevektsstrøm først ble oppnådd etter 25 til 30 dager. Ved forsøk med tid > 30 dager vil vi teoretisk sett få korrosjonsrater som går mot en grenseverdi lik den lavere korrosjonsraten, ved likevektsstrøm dersom tiden går mot  $\infty$ .

Ved å anta en veldig konservativ utnyttelsesfaktor på 0,7 og korrosjonsrate fra 0,040 til 0,050 mm/år vil 2,0 mm sinkbånd da kunne gi tilfredsstillende beskyttelse av stålet i 28 - 35 år innenfor gitt temperaturområde, se appendix, utregning 2.

## Avsetning av belegg og pH-endringer

Den lange varigheten på polariseringen av ståloverflaten på grunn av den galvaniske koblingen med sink har alkalisert miljøet nær ståloverflaten. Dette var under aerobe forhold i henhold til reaksjon (4), og etter hvert som oksygen ble brukt opp, ble reaksjon (3), (5) og (6) dominerende.

Det er i følge [5] kjent at denne økningen i pH nær katode ved katodisk beskyttelse i sjøvann, fører til avsetning av kalkbelegg som  $\text{CaCO}_3$  og  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  på katode-overflaten. Men siden det ikke skjer noen form for utskifting av vann, vil etter hvert konsentrasjonen av kalsium og magnesium gå mot et nivå der det ikke lenger felles ut ved den aktuelle pH, og følgelig vil også reaksjonshastigheten for avsetningen av disse beleggene avta mot null.

I tillegg er det en mulighet for at det også er dannet sink-avsetninger på ståloverflaten.  $\text{Zn}^{2+}$  ioner kan migrere fra sinkanoden til stålkatoden og felles ut i form av blant  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Samlet vil oppbygningen av disse beleggene gi et beskyttende lag som reduserer behovet for strøm. I tillegg vil bortfallet av reaksjon (4) også bidra til det reduserte strømbehovet de første dagene.

pH i elektrolytt etter endt forsøk, ble målt til å ligge omtrent mellom 4,5 og 6. pH ved tillaging av elektrolytt til forsøk ble justert til 8,2. Den lave slutt-pH stammer trolig fra dannelsen av komplekse sinkioner, men en kvantitativ analyse av dette med instrument for atom absorpsjon lot seg ikke gjøre. Et fall i pH for en stagnant løsning i et lukket volum, stemmer med resultater oppnådd i lignende forsøk [20], hvor slutt-pH ble målt til å ligge mellom 6,60 og 6,79. Derimot stemmer dette ikke med [22], hvor det tenderte mot økning av pH, det var der en spredning mellom ca 8,5 og 9,5 for samtlige forsøksserier unntatt en. En lav pH forsterker egenkorrosjonen av sink, og en vil da oppnå noe redusert levetid på anodene i forhold til i en nøytral løsning.

Ved undersøkelse av belegget i SEM ble det sett at korrosjonsprodukt hadde en ønsket form i henhold til teori. De heksagonale platene dannet et åpent, tredimensjonalt nettverk i figur 27. I underkant av de vertikale platene sees en "stripete" flate. Dette antas å være rester av den opprinnelige anodeoverflaten som ble pusset ned før forsøk, siden det er veldig markante og lange, parallelle linjer. Tetthet av plater økte i nedre kant av sinkplate, noe som kom tydelig fram i figur 29. Dette antas å være på grunn av at det var stagnant løsning i cellene. Siden sink

har større egenvekt enn sjøvann, er det naturlig at vi får en større konsentrasjon av sinkioner i bunnen, som danner sinkoksid.

Sammenligner vi figur 27 med figur 7 fra [17] ser vi at det er mindre korrosjonsprodukt i vårt eksempel, til tross for at vårt forsøk har kjørt atskillig lenger. I motsetning til forsøk i figur 7, var vårt forsøk tilnærmet oksygenfritt etter kort tid. Dette gav en lavere strømtetthet og mindre korrosjon av sinkanoden. I tillegg stod våre prøver vertikalt, noe som antagelig ytterligere bidro til denne effekten, og derfor stemmer trolig figur 28 mye bedre overens med figur 7 fra teorien.

På stålflaten ble det observert et veldig mye tettere lag av oksidplater. Dette bekrefter at stål passiveres mer over tid, og videre at også strømbehovet for å beskytte dette trolig vil minke over tid.

På sinkprøven ble det også verifisert at både de heksagonale blokkene samt ”ubestemmelig masse” mellom disse, bestod av sink og oksygen, noe som stemmer overens med teori om sinkoksid som den dominerende avsetningsform. I tillegg til ble også registrert klor, svovel samt en svak indikasjon på magnesium i området mellom heksagonale blokker. Klor og svovel stammer trolig fra små mengder sinkklorider eller oksyklorider, med enda mindre mengder ZnS.

På prøven av karbonstål ble det i tillegg til elementene funnet på sinkprøve, også funnet jern og kalium på begge analysene. Jern dukker naturlig nok opp siden dette er bakgrunnsmateriale. Det er tenkelig at kaliumioner i løsningen har blitt trukket mot stålflaten, siden det ble funnet på begge analysene men dette er ikke videre begrunnet gjennom teorien. Det ble ikke funnet avvik i elementanalyse i bunnfall, i forhold til resten av prøven.

## **Anbefalinger**

Det anbefales å sørge for god elektrisk kontakt i kontaktpunkter mellom motstand og metallplater. Sjekk potensial med en gang, det bør sørges for at det ikke er noen form for oksidlag på kontaktpunkt mellom elektrisk motstand og metallflate. Og heller ikke noe oksidlag på kontaktflate mellom potensiometer og metallflate.

En bedre kontroll av spesifikasjonene for instrumentet ville kunne avdekket at de målte potensialverdiene var under usikkerhetsgrensen for potensiometeret. Mer erfaring ved bruk av instrumentet og fra lignende forsøk ville selvsagt også ha gjort det lettere å se hva man gjorde feil på et tidligere tidspunkt.

Det er også verdt å merke seg at feilavlesningene også var delvis skjult. Dette skyldes flere forhold. For det første ble i begynnelsen av forsøket målt til å være så høye/lave at man var langt innenfor usikkerhetsområdet til potensiometeret. Slik kunne feilavlesningene uansett ikke ha blitt avslørt i den første delen av forsøket før verdiene hadde begynt å stabilisere seg. Selv om usikkerheten til målingene var  $\pm (1 + 0,3 \% \text{ av målt verdi}) \text{ mV}$ , var det allikevel mulig å gjøre målingene med en nøyaktighet på 0,001 mV.

Og ved det gitte forsøksoppsettet måtte en kalkulere korrosjonsrate først etter avslutning av forsøket, og en avdekket da ikke det store avviket mellom galvanisk vekttap og veid vekttap før etter endt forsøk.

Ved repetisjon av forsøk med samme størrelses-skala, anbefales det å bruke 20 Ohms motstander, minimum 10 Ohm.

Det var også et problem at den interne klokka på datamaskinene som brukte gamry, sakk ut. En mulig årsak til dette er det interne klokkebatteriet på hovedkortet. Det anbefales å byttes ut før langtidsforsøk, for å unngå dette. En annen årsak kan være overføringsmåten man sender data fra datamaskin til diskett. Siden det er et gammelt operativsystem, kan det belaste system-minne betraktelig at man har data liggende i utklipps-minne. Det anbefales derfor også å restarte maskinen før hver måleserie.



# Konklusjon

## Oppsett

Det ble ikke observert noen som helst form for væskelekkasje i underkant av cellene. Og gjennomsnittlig hadde det fordampet et volum mindre enn 5 % av den opprinnelige væsken fra cellene.

Oppsettet med doble tetningsmekanismer har dermed fungert godt.

Det oppstod underveis problemer med datamaskin som logget verdiene for ”free-run” forsøkene etter kort tid. Ettersom denne type forsøk går uavhengig av potensiostat, gav dette seg først og fremst utslag i ekstraarbeid med ny kalibrering, etterbehandling av data og 1 time tapte potensialmålinger.

## Avlesninger

Disse forsøkene ble utført under anaerobe forhold størstedelen av tiden, og er ikke direkte sammenlignbare med standard strømbehov ved ulike temperaturer, som vi finner i for eksempel DNVs standard for katodisk beskyttelse, RP-B401 [6].

Åpen krets potensialet viste seg å ligge rundt -1050 mV stort sett hele forsøksperioden for samtlige celler, unntatt siste parallell-celle som hadde målefeil. Man kan derfor konkludere med at sinkbåndet gav tilstrekkelig negativt potensial for å beskytte stålet ved alle fire temperaturer undersøkt.

Ved undersøkelse i SEM ble det avdekket et noe mer åpent nettverk av sinkoksid-plater, sammenlignet med publiserte resultater fra aerobe forsøk. Dette minsker risikoen for passivering av sinkanode, noe som kan skje i stagnante løsninger over tid.

Korrosjonsrater beregnet fra vekttapsforsøk gav veldig konsistente verdier, og stemte godt overens med tidligere forsøk. Det ble fra disse data regnet ut en korrosjonsrate fra 0,040 til 0,050 mm/år, noe som ved konservative antagelser vil gi en forventet beskyttelsestid fra 28 til 35 år innenfor gitt temperaturområde.

Det ble konstatert jevn korrosjon av sink selv ved lav pH, og en utnyttelsesfaktor på 0,8 er trolig et konservativt estimat. Men siden sinkbånd har vært testet maksimalt et halvt år i fullskalaforsøk, anbefales det allikevel en utnyttelsesfaktor lik 0,7.

Pga. bruk av for lav motstand ble oppnådde strømverdier for usikre til å kunne brukes til beregning av galvanisk vekttap, men viser likevel tydelig at likevektsstrøm ble etablert allerede etter 30 til 40 dager.

# Referanser

## Tekstreferanser:

1. Grøndalen, Ø., *Materiallære*, ed. 2nd. 2002, Bergen: Fagbokforl. 242 s.
2. Ferkingstad, H.H., *Elektrokjemisk testing av sink- og aluminiumsanoder for høytemperaturservice i trykktanker av karbonstål*. 2005, UiS: Stavanger. p. 46, 42 bl.
3. Bardal, E., *Korrosjon og korrosjonsvern*. 2nd ed. 1994, [Trondheim]: Tapir. 337 s.
4. Bardal, E., *Corrosion and protection*. 2004, London: Springer. XI, 315 s.
5. Trethewey, K.R. and J. Chamberlain, *Corrosion for science and engineering*. 1995, London: Longman. XIV, 466 s.
6. DNV, *Cathodic Protection Design Recommended Practice*, in *DNV-RP-B401*. 2005, GAN Grafisk.
7. Zhang, X.G., *Corrosion ratios of steel to zinc in natural corrosion environments*. *Corrosion*, 1999. **55**(8): p. 787-794.
8. Revie, R.W. and H.H. Uhlig, *Uhlig's corrosion handbook*. 2000, New York: Wiley. XXXVI, 1302 s.
9. NORSOK, *Common Requirements Cathodic Protection*, in *M-503*. 1997.
10. ASTM, *Metal Corrosion in the Atmosphere*. 1968. p. 360-391.
11. Boyd, C.J.S.o.W.K., *Zinc, Its Corrosion Resistance*. 1986.
12. Zhang, X.G., *Galvanic corrosion of zinc and its alloys*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. **143**(4): p. 1472-1484.
13. E. D. Mor, A.M.B.a.G.P., *Behaviour of Zinc in Seawater in the Presence of Sulphides*. *Br. Corros. J.*, 1973. **1974**(1): p. 53-56.
14. Pourbaix, M., *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*. 1963, Gauthier Villars: Paris. p. p. 406.
15. Roetheli, B.E. and G.L.L. Cox, W. B., *Metals Alloys*. 1932. 3, 72.
16. Bornholdt, R.A.P., J. , *SEM examination of corrosion product morphology for anodically polarized zinc*. *Metallography*, 1975. **8**(5): p. p 401-409.
17. Perkins, J.L., W. H.; Graham, K. J.; Todd, J. M. , *Anodic corrosion of zinc alloys in seawater*. *J Electrochem Soc*, 1977. **v 124**(n 6): p. p 819-826.
18. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 1966: Pergamon Press.
19. Yadav, A.P., et al., *Surface potential distribution over a zinc/steel galvanic couple corroding under thin layer of electrolyte*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(9): p. 3121-3129.
20. Drugli, J.M., *Testing for determination of current density by cathodic protection of steel in areas without or with small exchange of seawater*. 1992, Sintef.
21. Drugli, J.M., *Evaluation of corrosion protection of a carbon steel umbilical*. 1996, Sintef.
22. Lauvstad, G.Ø., *Corrosion protection of carbon steel umbilical - corrosion rate of zinc*. 2006, Sintef.
23. ASTM, *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*, in *D1141*. 1998.
24. *Ellipse*, in *Store norske leksikon*. 2008.

25. Haarberg, S.E., Tor Gunnar, *Corrosion protection of carbon steel umbilical with zinc*. 2002, Sintef.
26. Eggen, T.G., *Langtidstesting av umbilicals med innvendig anodematerial*. 2003, Sintef.
27. Gamry\_Instruments. *Specifications*. Series G<sup>TM</sup> 300 Potentiostat [cited 2008 2nd of June]; Available from: [http://www.referanskimya.com/pdfs/gamry/Series\\_G300.pdf](http://www.referanskimya.com/pdfs/gamry/Series_G300.pdf).

## Figurliste

Figur 1 Fri energi profil for reaksjonen som omdanner reaktantene A og B, om til produktene C og D, via overgangsstadiet. Figuren er hentet fra [5].	5
Figur 2: En termodynamisk energiprofil for metaller og deres forskjellige kjemiske forbindelsene, hentet fra [5]	7
Figur 3 En reversibel elektrokjemisk celle med standard elektrode (også kalt Daniell-celle)...	8
Figur 4 Korrosjonsrater for stål a) og sink b) i ulike miljø. De ulike miljøene er representert ved atmosfære, jord (nedgravd) og sjøvann [7].	10
Figur 5 Forhold mellom egenkorrosjonsrate for stål/sink som en funksjon av tid i sjøvann [7].	11
Figur 6 Vekttap av sink-prøver etter 48 timer neddykket i kunstig sjøvann ved ulik pH [13].	18
Figur 7 Viser typisk korrosjonsproduktstruktur dannet på sink offeranode galvanisk koblet til stål i sjøvann. Prøvene har stått i stagnant løsning i 100timer, og viser plater av ZnO krystaller [17].	19
Figur 8 Grafisk fremstilling av potensial som funksjon av avstand fra origo. Origo på førsteaksen representerer kontaktpunkt mellom sink og stål, negative verdier er distanse inn på bar sinkflate, positive verdier distanse inn på bar stålflate. De ulike linjene representerer målinger foretatt etter ulike perioder. Figur hentet fra [19].	21
Figur 9 Galvanisk strøm som funksjon av avstand mellom sink og stål. Elektrolytt er Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , og de ulike linjene representerer tykkelse på elektrolytt-sjikt. Hentet fra [12].	22
Figur 10 Grafisk estimering av galvanisk strøm i form av polarisasjonskurver. E <sub>c</sub> og E <sub>a</sub> representerer hhv. katode- og anodepotensial som funksjon av galvanisk strøm mellom sink og jern [12].	23
Figur 11 Evans diagram for katodisk beskyttelse av karbonstål med sink [20].	24
Figur 12 Skjematisk oppbygning av mettet kalomel elektrode [5]	29
Figur 13 Detaljbilde av en enkelt celle, ferdig oppkoblet.	30
Figur 14 Strømtetthet målt ved 25 °C, node 1.	33
Figur 15 Strømtetthet målt ved 25 °C, node 2.	34
Figur 16 Strømtetthet målt ved 15 °C, node 5.	34
Figur 17 Strømtetthet målt ved 15 °C, node 6.	35
Figur 18 Strømtetthet målt ved 10 °C, node 3.	36
Figur 19 Strømtetthet målt ved 10 °C, node 4.	36
Figur 20 Strømtetthet målt ved 5 °C, node 7.	37
Figur 21 Strømtetthet målt ved 5 °C, node 8.	38
Figur 22 Åpen krets potensial gjennom forsøksperioden.	39
Figur 23 Korrosjonsrate for sink målt over 60 dager, sammenlignet med tidligere verdier [22].	40
Figur 24 Søylediagram som viser vekttap på sink (etter fjerning av korrosjonsprodukter).	41
Figur 25 Foto av sinkprøve nr 7 etter endt forsøk.	42
Figur 26 Eksempel på en ellipse. AA' er den store akse, aa' den lille akse. Aksenes skjæringspunkt C er ellipsens sentrum [24].	42

Figur 27 Oversiktsbilde, tatt omtrent på midten av sinkplate nr 5.....	44
Figur 28 Detaljbilde av heksagonale plater. Dannelse av klaser skimtes innimellom plater...	45
Figur 29 Bilde av typisk korrosjonsprodukt på stålplate.....	45

## Tabelliste

Tabell 1 Typiske strømkrav for katodisk beskyttelse av bart stål. Tabellen er gjengitt fra [8] s. 1066.....	12
Tabell 2 Strømkrav for katodisk beskyttelse av eksponert, bart stål iht. Det Norske Veritas. Strømkravet [ $A/m^2$ ] er oppgitt som funksjon av vanddybde og temperatur på vannet.....	13
Tabell 3 Den galvaniske rekka i sjøvann. De svarte feltene aktivt potensial-område.....	17
Tabell 4 Oversikt over forsøksoppsett .....	27
Tabell 5 Kjemisk sammensetning av syntetisk sjøvann [g/liter] hentet fra [23].....	29
Tabell 6 Tabell over grovhet på pussepapir og pussetid på pussemaskin.....	31
Tabell 7 Oversikt over pH før og etter forsøks-serien .....	43

# Appendix

Eksempel på grov beregning av galvanisk vekttap på sink-anode (koblet til node nr 1.)

## Utregning 1

$$w[\text{gram}] = \frac{i[A/cm^2] * \Delta t[s] * M}{n * F}$$

$$w[\text{gram}] = \frac{0,08[A/m^2] * 0,001573m^2 * 536.000[s] * 65,4}{2 * 96.480}$$

$$\underline{\underline{w[\text{gram}] = 0,023[\text{gram}]}}$$

Tilnærming for forløpt tid:

$$\Delta t = 52,5[\text{dager}] * 24 * 60^2[\text{sekunder/dager}]$$

Det målte vekttapet gjennom vekttapsmåling var 0,0788gram for samme node (1)

## Utregning 2

$$\text{levetid} = \frac{\text{tykkelse}_{\text{anode}} * \text{utility} - \text{faktor}}{\text{korrosjonsrate}}$$

$$\text{levetid} = \frac{2,0[\text{mm}] * 0,7}{0,040[\text{mm/år}]}$$

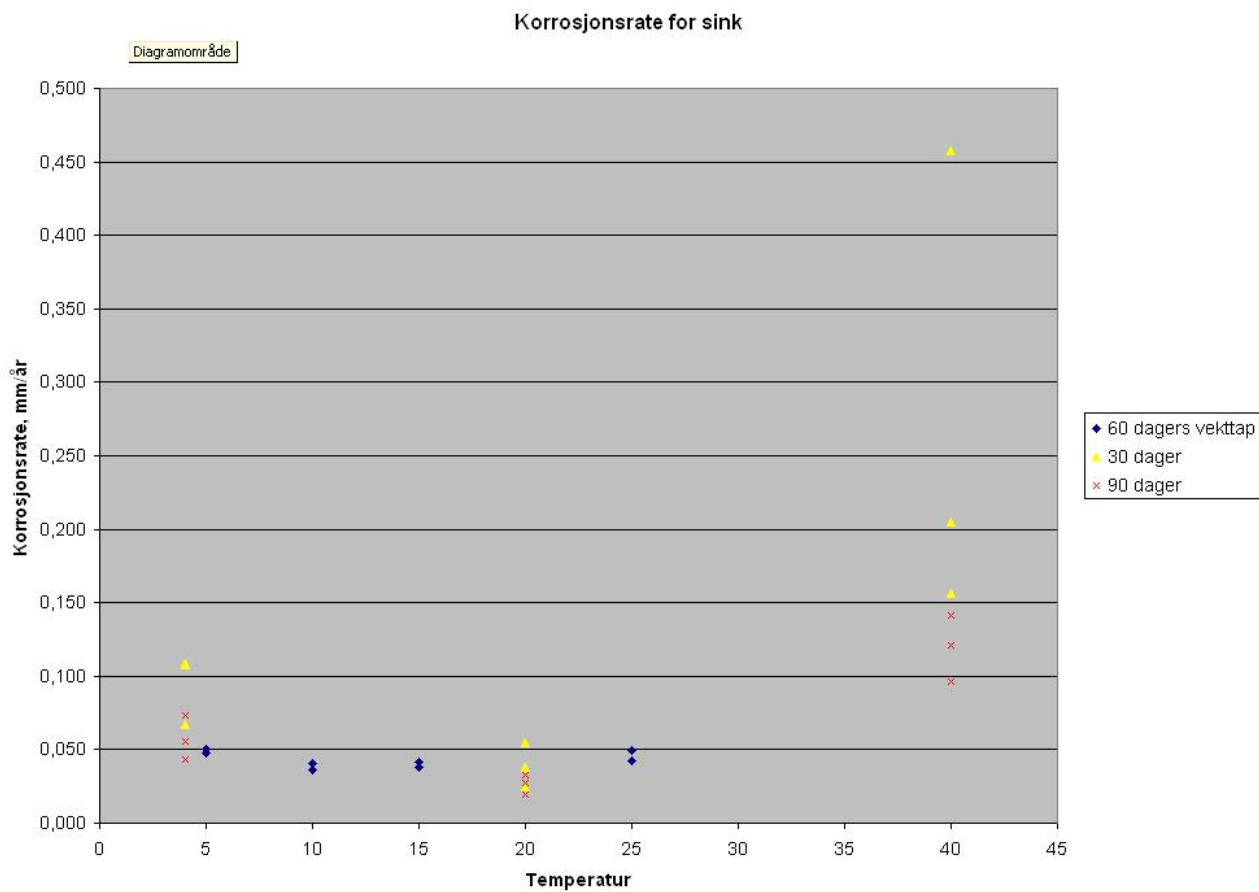
$$\underline{\underline{\text{levetid} = 35[\text{år}]}}$$

**Tabell 1** Vekttap på sinkplater, målt etter fjerning av belegg.

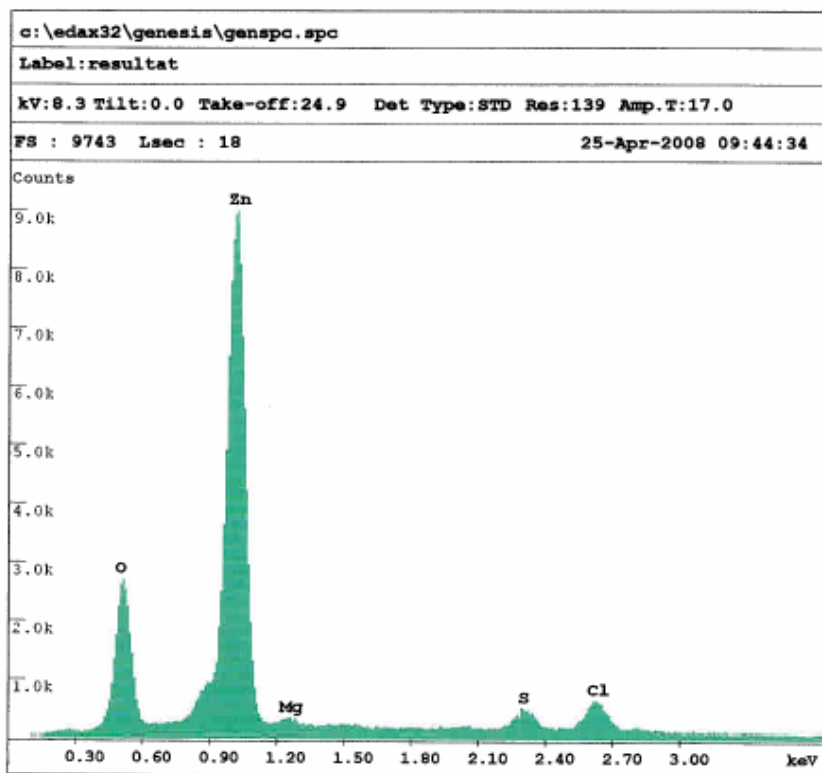
Temperatur:	Prøve:	Node:	Sink [gram]:		Differanse:	% Differanse:
			Før forsøk:	Etter forsøk:		
5	5	7	30,6839	30,5952	0,0887	0,29
5	6	8	30,1686	30,0780	0,0906	0,30
10	1	3	30,2350	30,1697	0,0653	0,22
10	2	4	30,6720	30,5973	0,0747	0,24
15	3	5	30,3750	30,3045	0,0705	0,23
15	4	6	30,3320	30,2559	0,0761	0,25
25	7	1	30,8100	30,7312	0,0788	0,26
25	8	2	30,5057	30,4123	0,0934	0,31

**Tabell 2 Vekttap på på stålplater, målt ved veiing før fjerning av belegg.**

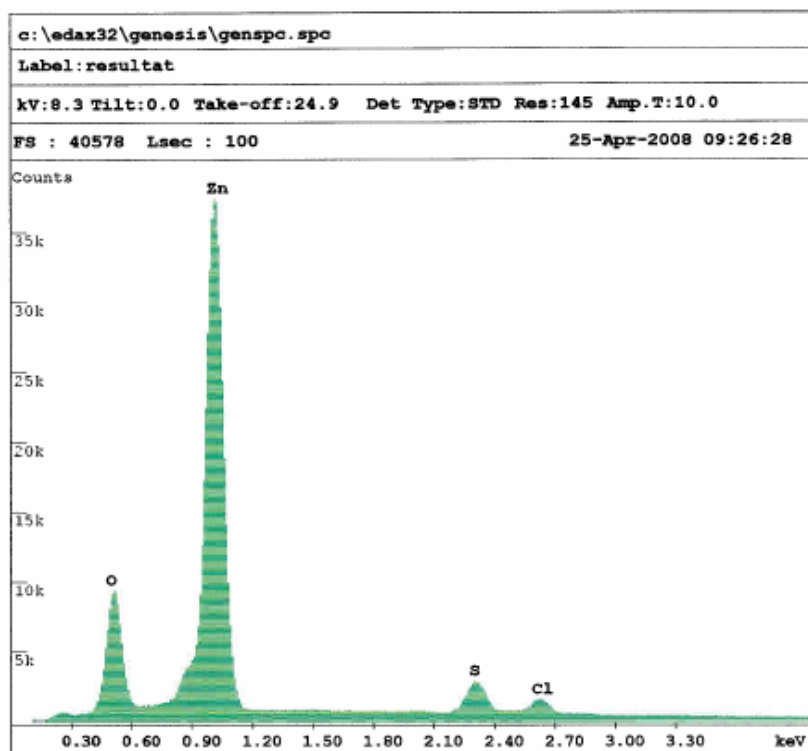
Temperatur:	Prøve:	Node:	Ståldifferanse med belegg [gram]:			% Differanse:
			Før forsøk:	Etter forsøk:	Differanse:	
5	5	7	35,7726	35,7418	0,0308	0,09
5	6	8	35,3189	35,3128	0,0061	0,02
10	1	3	35,8280	35,8197	0,0083	0,02
10	2	4	35,7040	35,6898	0,0142	0,04
15	3	5	36,2110	36,1980	0,0130	0,04
15	4	6	35,9440	35,9435	0,0005	0,00
25	7	1	36,0594	36,0531	0,0063	0,02
25	8	2	35,9484	35,9394	0,0090	0,03



**Figur 1 Korrosjonsrate for sink uten trendlinjer**

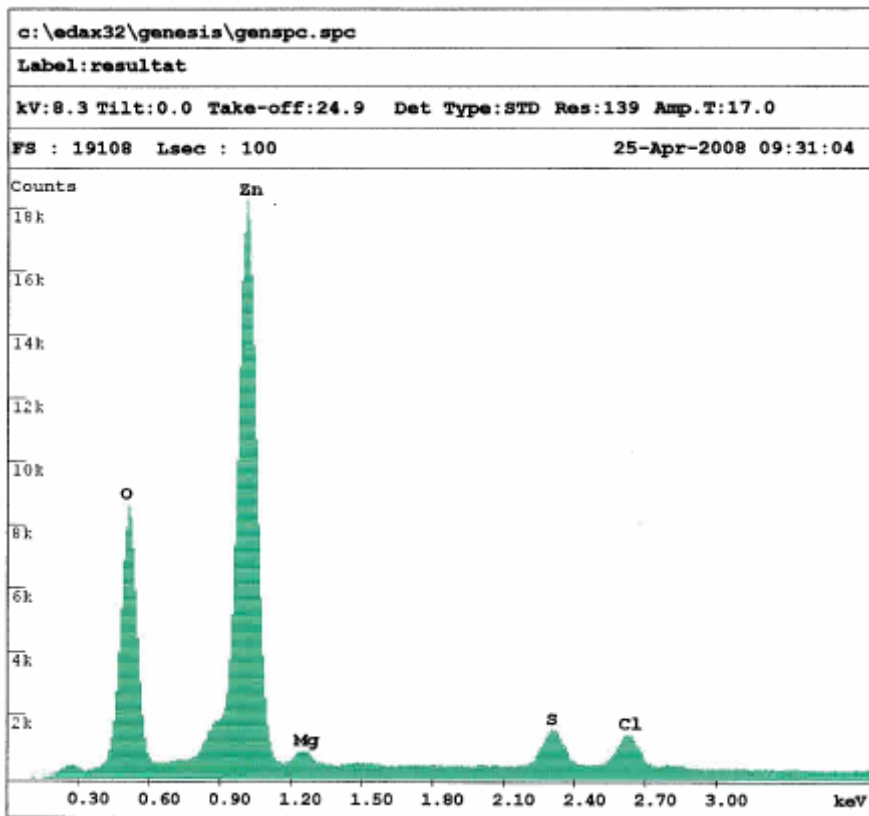


Figur 2 Kvalitativ elementanalyse fra SEM, nr 944. Tatt nede i bunnfall på ”ubestemmelig masse” mellom sinkblokkene, på sinkprøve 5.

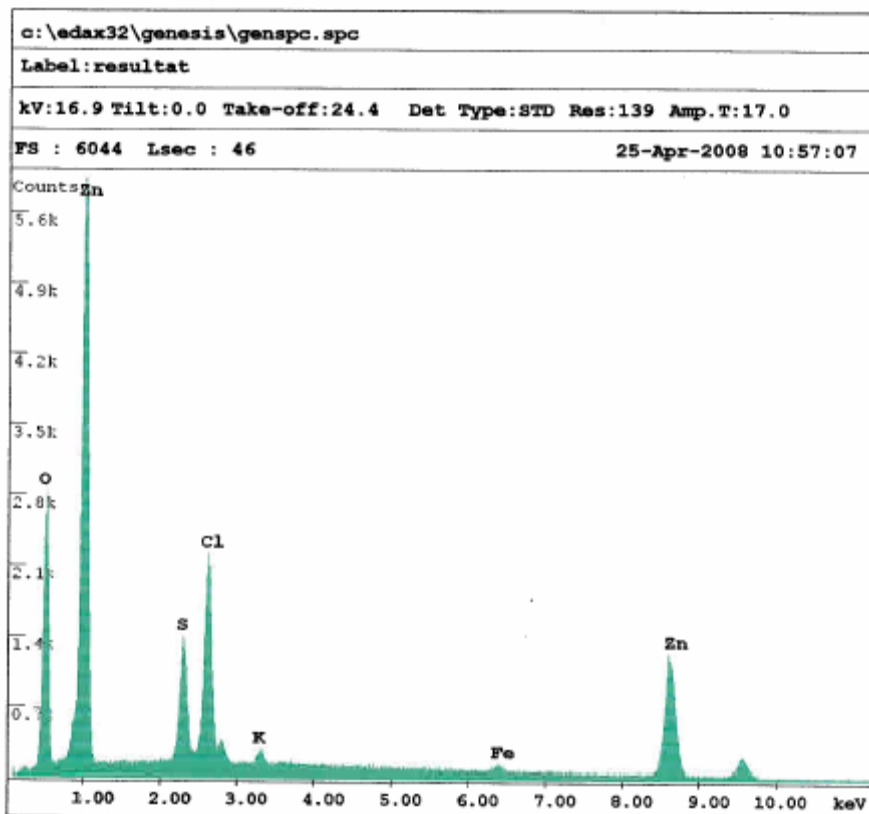


Figur 3 Kvalitativ elementanalyse fra SEM, nr 926. Tatt direkte på ”sink-blad”, funnet ved omtrent 2000x forstørrelse på sinkprøve 5.

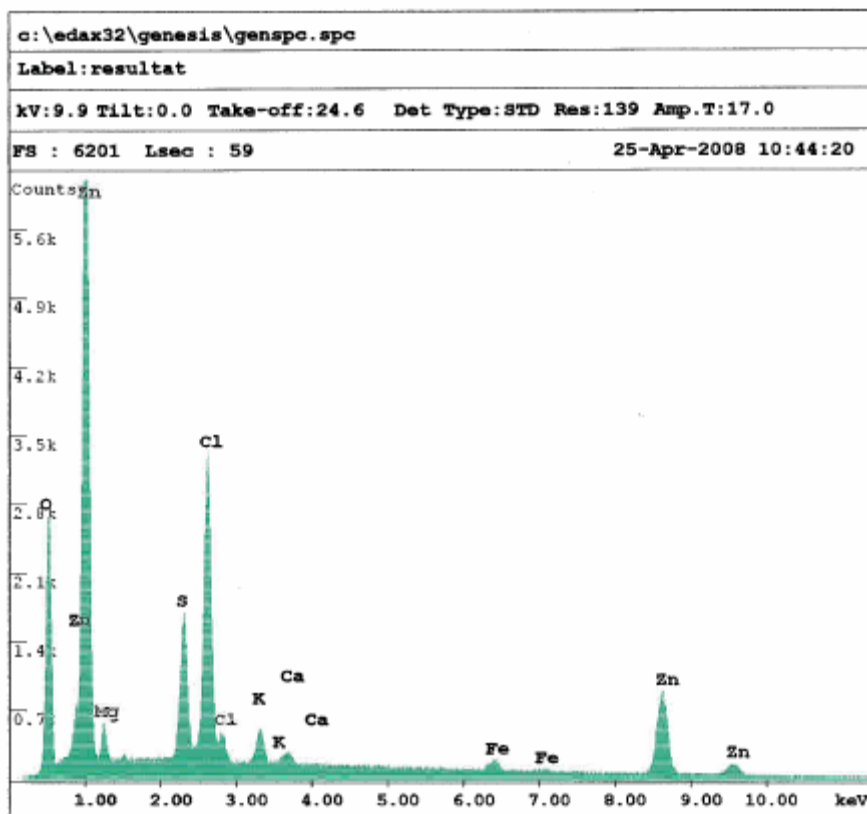




Figur 4 Kvalitativ elementanalyse fra SEM, nr 931. Tatt over "nesten hele flaten", funnet ved omtrent 658x forstørrelse på sinkprøve 5



Figur 5 Kvalitativ elementanalyse fra SEM, nr 1057. Tatt ca midt på stålprøve.



Figur 6 Kvalitativ elementanalyse fra SEM, nr 1044. Tatt nede i bunnfall på stålprøve.

INSPECTION CERTIFICATE 3.1 EN 10204										N° 629699 - 1			
Epaissieur			Analyse Chimique garantie							N° de commande usine			
Stige de l'usine producente Trade Mark <b>TRITH</b>			$\leq C \leq 0,170$ $P \leq 0,040$ $S \leq 0,040$ $\leq Mn \leq 1,400$ $\leq Si \leq 0,250$ $\leq Cu \leq$							N° de commande usine Works order number <b>6 20165</b>			
Client et/ou destinataire - Besteller and/or Empfänger - Purchaser and/or consignee <b>RUUKKI NORGE AS</b> <b>PROF BIRKELANDS VEI 21 BOX 140 FURUSET</b> <b>NO 01001 OSLO 10</b>			N° de commande client Kundenbestell Nummer Purchaser order number <b>X 3506/972</b>							N° de livraison Lieferanzahl As delivered (1) BL			
Identification du produit		Longueur		Masse		Traction - Zugversuch - Tensile test		Energie absorbée - Kerbschlagarbeit - Impact test		Service Qualité			
Désignation Item Nr N° de commande Schweiß Nr Heat Nr <b>1 14112 001 PLA30X3</b>		Longueur Länge Length (m) <b>6,000</b> <b>6,200</b>		Masse Gewicht Weight (g) <b>4,888</b>		Re    Rm    A% <b>305</b> <b>437</b> <b>N/mm<sup>2</sup></b> <b>35,2</b>		Type Form KV    0		Moyenne Mittelwerte Average <b>J</b>		Le... <b>7.11.06.</b>	
Composition chimique - Chemical composition													
C    Mn    P    S    Si    Al    Cu    Nb    N    Mo    V													
E 0,073 0,575 0,024 0,035 0,171    0,004													
Les essais de pliage sont satisfaisants. Die Ergebnisse der Faltversuchen entsprechen den Vorschriften. The test results are satisfactory. Die Prüfungsergebnisse entsprechen den Vorschriften. We certify hereby that the above mentioned products are consistent with the order prescription.													
G. PHILIPPE													

**Vedlegg 2.**

20-11-02:15:00 :Nexans Norway AS  
20-11-02 14:04 FKH HSIKUF HS

11L 022537305 :22637078

5.01/01

*Stian kaulsa.*

Test report "2.2"  
as per EN 10 204

Customer	:Astrup AS Haavard Martinsen vef 34 0978 Oslo / Norwegen		
Material	:Zinkband, Abm.: 1,05 - 1,06 mm x 70 mm		
Quality	: "FZ-R"	Date of delivery	: 08.11.2002
Sales-No.	: A143563	Quantity	: 30 kg

**ANALYSIS**

Pb:	0,0017 %
Cd:	0,0002 %
Sn:	<0,0001 %
Cu:	0,0007 %
Fe:	0,0002 %
Al:	<0,0001 %
Zn:	as remainder %

Note :

Date : 08.11.2002

Quality Department

*Nexans Norway AS  
att: Wangnes*

*Dues o.mr. 4500/58017*

*Stian*  
ASTRUP AS  
*Janne Kauten*

T-468 S.03/04 F-388

+4769184248

+4769184248

Fra-NEXANS NORWAY AS

03-10-03 14:26