

Egenkorrosjon av aluminium offeranoder

Anders Torgersen

Undervannsteknologi

Innlevert: juni 2014

Hovedveileder: Ole Øystein Knudsen, IPM

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for produktutvikling og materialer

MASTEROPPGAVE
Våren 2014
for stud. techn. Anders Torgersen

Egenkorrosjon av aluminium offeranoder

Bakgrunn:

Konstruksjoner som står i sjøvann beskyttes mot korrosjon med offeranoder. For olje og gassinstallasjoner er det nesten utelukkende aluminiumsanoder som benyttes. Man har nå over 40 års erfaring med slike anoder. Typisk blir anodene brukt i kombinasjon med maling, slik at anodene kun beskytter skadene i belegget. Dette gjør at anodene får svært lang levetid. Det har imidlertid vist seg at anodene ser ut til å tæres mer enn tilstanden til belegget skulle tilsi. På konstruksjoner som er tatt ut av drift og tatt til land ser vi at anodene er relativt mye tært, selv om belegget er i god stand. Forklaringen på dette kan være at andre deler av konstruksjonen trekker mer strøm fra anodene, eller at egenkorrosjon til anodene er større enn antatt. En studie utført på SINTEF tyder på at det er det siste som er tilfellet.

Målsetning:

Å avklare om egenkorrosjon til aluminium offeranoder generelt er høyere enn de verdiene man oppnår ved testing i henhold til DNV RP-B-401.

Deloppgaver:

1. Litteratursøk: State-of-art på egenkorrosjon av aluminium offeranoder og testmetoder for anodekapasitet.
2. Lage en detaljert testplan. Vi vil forsøke å få prøver av aluminiumsanoder fra en konstruksjon som har vært eksponert offshore. Hvis det ikke lykkes vil vi bruke nye anoder. Stikkord vil være pH på anodeoverflata og måling av korrosjonshastighet ved LPR eller EIS.
3. Gjennomføring av testprogram.
4. Karakterisering av korrosjonsangrep på anodeprøvene i SEM eller andre egnede metoder.
5. Rapportering.

Oppgaveløsningen skal basere seg på eventuelle standarder og praktiske retningslinjer som foreligger og anbefales. Dette skal skje i nært samarbeid med veiledere og fagansvarlig. For øvrig skal det være et aktivt samspill med veiledere.

Innen tre uker etter at oppgaveteksten er utlevert, skal det leveres en forstudierapport som skal inneholde følgende:

- En analyse av oppgavens problemstillinger.
- En beskrivelse av de arbeidsoppgaver som skal gjennomføres for løsning av oppgaven. Denne beskrivelsen skal munne ut i en klar definisjon av arbeidsoppgavenes innhold og omfang.
- En tidsplan for fremdriften av prosjektet. Planen skal utformes som et Gantt-skjema med angivelse av de enkelte arbeidsoppgavenes terminer, samt med angivelse av milepæler i arbeidet.

Forstudierapporten er en del av oppgavebesvarelsen og skal innarbeides i denne. Det samme skal senere fremdrifts- og avviksrappporter. Ved bedømmelsen av arbeidet legges det vekt på at gjennomføringen er godt dokumentert.

Besvarelsen redigeres mest mulig som en forskningsrapport med et sammendrag både på norsk og engelsk, konklusjon, litteraturliste, innholdsfortegnelse etc. Ved utarbeidelsen av teksten skal kandidaten legge vekt på å gjøre teksten oversiktlig og velskrevet. Med henblikk på lesning av besvarelsen er det viktig at de nødvendige henvisninger for korresponderende steder i tekst, tabeller og figurer anføres på begge steder. Ved bedømmelsen legges det stor vekt på at resultatene er grundig bearbeidet, at de oppstilles tabellarisk og/eller grafisk på en oversiktlig måte og diskuteres utførlig.

Materiell som er utviklet i forbindelse med oppgaven, så som programvare eller fysisk utstyr er en del av besvarelsen. Dokumentasjon for korrekt bruk av dette skal så langt som mulig også vedlegges besvarelsen.

Eventuelle reiseutgifter, kopierings- og telefonutgifter må bære av studenten selv med mindre andre avtaler foreligger.

Hvis kandidaten under arbeidet med oppgaven støter på vanskeligheter, som ikke var forutsett ved oppgavens utforming og som eventuelt vil kunne kreve endringer i eller utelatelse av enkelte spørsmål fra oppgaven, skal dette straks tas opp med instituttet.

Oppgaveteksten skal vedlegges besvarelsen og plasseres umiddelbart etter tittelsiden.


Innleveringsfrist: 10. juni 2014.

Besvarelsen skal innleveres i 1 elektronisk eksemplar (pdf-format) og 2 eksemplar (innbundet), ref. rutinebeskrivelse i DAIM. Det vises til <http://www.ntnu.no/ivt/master-siv-ing> for ytterligere informasjon om DAIM, uttak, kontrakt, gjennomføring og innlevering.

Ansvarlig faglærer / hovedveileder: Professor Olav Egeland
E-post: olav.egeland@ntnu.no
Telefon: 73597112

Hovedveileder: : Professor II Ole Øystein Knudsen
Institutt for produktutvikling og materialer
Telefon: 98230420
E-post: oleoystein.knudsen@sintef.no

**INSTITUTT FOR PRODUKSJONS-
OG KVALITETSTEKNIKK**


Per Schjølberg
førsteamanuensis/instituttleder



Olav Egeland

Ansvarlig faglærer

Sammendrag

Konstruksjoner som står i sjøvann beskyttes mot korrosjon med offeranoder. For olje og gassinstallasjoner er det stort sett aluminiumsanoder av typen AlZnIn, som benyttes. Som oftest blir anodene benyttet i kombinasjon med maling, slik at anodene beskytter kun skader på belegget. Dette fører til en lav anodisk strømtetthet fra anodene og derav svært lang levetid. Det har derimot vist seg at anodene tæres mer enn hva tilstanden til belegget skulle tilsi. En av forklaringene på det, kan være at egenkorrosjonen til AlZnIn-anoder er høyere enn hva som er antatt. Tidligere rapporter fra SINTEF forsterker denne antagelsen. Denne avhandlingen fokuserer derfor på å kartlegge korrosjonshastigheten og korrosjonsmekanismene til AlZnIn-anoder og hvordan de påvirker anodekapasiteten ved ulike anodiske strømtettheter.

Egenkorrosjonen til anodene ble beregnet med LPR målinger underveis i forsøket. Sammen med pH-målinger av væsken mellom overflaten og oksidlaget, har dette gitt en forståelse av hvordan kapasiteten til anodene blir påvirket av langtidseksponering. En massetapsmåling og måling av hydrogenutvikling ble utført for beregning av anodekapasiteten.

Anodeprøver koblet til stålprøver ble undersøkt under påtrykt anodisk strøm, etter testoppsettet i DNV-RP-B401. Det ble brukt naturlig gjennomstrømmende sjøvann med en temperatur på rundt 10 °C. Prøver fra en brukt offeranode fra Ekofisk-feltet, med ubehandlet overflate, og prøver fra en kommersiell AlZnIn-anode, ble tilvirket til formålet. For å simulere aldrende anoder, ble anodene utsatt for en høy anodisk strømstyrke i tre uker. Etter dette ble strømstyrken variert for alle prøvene.

Resultatene av massetap- og hydrogenutviklingsmetoden gav kapasitetsverdier over 2500 Ah/kg, og var innenfor kvalitetskravene beskrevet i DNV-RP-B401. Forsøkslengden var derimot bare på 10 uker i motsetning til 12 måneder som anbefales i standarden. Selv om dette var forsøkt kompensert for med en akselerert korrosjon i de tre første ukene, viste det seg lite utslagsgivende for test-resultatene. Det antas at egenkorrosjonen vil stå for en større andel av reduksjon av kapasiteten ved lengre tids eksponering.

Resultatene fra LPR viste en økning i egenkorrosjon med økende anodiske strømtettheter på anoden. Ved lav påtrykt anodisk strømtetthet på 100 mA/m² var egenkorrosjonen i gjennomsnitt på 118 mA/m². Med utgangspunkt i teoretiske kapasitetsverdier, tilsvarer dette en kapasitet på under 1300 Ah/kg. Til sammenligning anbefaler DNV-RP-B401 en kapasitet på 2000 Ah/kg i designet av CP. ISO 15589-2 oppgir i sine anbefalinger lavere kapasiteter

ved lave anodiske strømtettheter. Standarden tar derimot utgangspunkt i en langt høyere temperatur enn hva som er gjeldende i Nordsjøen. Tidligere målinger av offeranoder i felt tilsier at en lav anodisk strømtetthet er vanlig. Prøven med 100 mA/m^2 anodisk påtrykt strømtetthet kan derfor antas å være innenfor realistiske verdier, selv om det typisk nok vil ligge noe høyere. Basert på resultatene i denne oppgaven er det derfor anbefalt å implementere en seksjon med kapasitet for lave anodiske strømtettheter i DNV-RP-B401. De nye kapasitetsverdier bør beregnes på grunnlag av den faktiske temperatur som forekommer i Nordsjøen.

Summary

Structures submerged in seawater are protected against corrosion by sacrificial anodes. For oil and gas installations aluminum anodes of AlZnIn is most common. Typically the anodes are used in combination with organic coating, so that the anodes protect the surface with damaged coating. This leads to a low anodic current density of the anodes and hence a long life time. It has however been shown that the anodes are consumed at a faster rate than the condition of the coating would suggest. One explanation for the may be that self-corrosion of AlZnIn-anodes was higher than what was expected. Previous findings from SINTEF have verified this assumption. This paper therefore focused on identification of the corrosion rate and the corrosion mechanisms of AlZnIn-anodes, and how they affect the anode capacity at different anodic current densities.

The self-corrosion of the anodes was calculated using LPR measurements throughout the experiment. Along with pH measurements of the electrolyte in between the surface and the oxide layer, has provided an understanding of how the capacity of the anodes are affected by long-term exposure. Mass Loss and Hydrogen Evolution Method were both used to calculate the anode capacity.

Anode samples connected to a steel sample were examined under applied anodic current, using the test setup as described in DNV-RP-B401. Naturally seawater was used with circulation whilst a temperature of 10 °C was constant. Samples from a well-used sacrificial anode from the Ekofisk field and samples from a commercial AlZnIn-anode were machined for the purpose. To simulate aging anodes, the anodes were exposed to a high anodic current for three weeks. After this, the amperage was set different for all samples.

The Mass Loss and Hydrogen Evolution Method resulted in values above 2500 Ah/kg and were within the quality standards described in DNV-RP-B401. However the exposure time was only 10 weeks opposed to the 12 months recommended in the standard. This difference was attempted compensated for by the accelerated corrosion test during the first three weeks; however, little difference on the test results was noticed. It is believed that the self-corrosion will account for a larger share of the capacity reduction, when used in an experiment with a longer exposure time.

The results from LPR showed an increase in the self-corrosion rate with increasing anodic current densities at the anode. At low applied anodic current density of 100 mA/m², the self-corrosion rate was 118 mA/m². On the basis of the theoretical capacity values, it corresponds

to a capacity less than 1300 Ah/kg. By comparison DNV-RP-B401 recommends a capacity of 2000 Ah/kg in the design of CP. ISO 15589-2 specifies in its recommendations, a lower capacity at lower anodic current densities. The standard however bases their values on a much higher temperature than what present in the North Sea. Previous field testing of sacrificial anodes, suggests that low anodic current density is very common. The sample with 100 mA/m² anodic applied current density is assumed to be within realistic values, although it is typically a bit higher. Based on the results in this paper, it is therefore recommended to implement a section with capacity for low anodic current densities in DNV-RP-B401. The new capacity values should be calculated on the basis of the actual temperatures that occur in the North Sea.

Forord

Denne oppgaven er masteroppgaven til forfatteren og er basis for evaluering i faget TPK 4900 ved Norges Tekniske og Naturvitenskapelige Universitet, NTNU. Det eksperimentelle arbeidet i oppgaven er utført hos korrosjonslaboratoriet til SINTEF på NTNU og på sjøvannslaboratoriet SEALAB på Brattøra, mellom 14. januar og 10. juni 2014.

En takk får til min veileder, og initiativtaker til oppgaven, professor Ole Øystein Knudsen. Han har satt av tid hver uke til veiledning gjennom hele semesteret, hvor han har kommet med ideer og tanker rundt problemstillingen og gjennomføringen av prosjektet.

Videre vil jeg takke: verkstedet hos IPK for tilvirkning av forsøksmateriellet, Nils-Inge Nilsen hos SINTEF for hjelp og rettleiing til ulike problem som har dukket opp og Nousha Kheradmand og Julian Tolchard hos NTNU, for hjelp i forbindelsen med SEM analysen.

En takk går også til ConocoPhillips ved Bjarte Birkeland for tilsending av en offeranode fra Ekofiskfeltet.

Til slutt vil jeg takke mine medstudenter på NTNU. Masteroppgaven har vært en lang og travel prosess. Det sosiale felleskapet med kaffepauser, bordtennis og faglig diskusjoner, har vært en oppmuntring og motivasjon i arbeidet.

Anders Torgersen

Trondheim, juni 2014

Nomenklatur

Symbol	Enhet	Forklaring
A_A	m^2	Overflateareal anode
A_C	m^2	Overflateareal katode
a		Konstant i nedbrytning av maling - Andelen bart stål
b		Konstant i nedbrytning av maling - Nedbrytningskonstant.
C	Ah	Strømmengde som benyttes i testing av anoder
C_a	Ah	Elektrokjemisk ytelse for anoder
CP		Katodisk beskyttelse
E_a°	V	Design lukket krets anodepotensial
E_C°	V	Design lukket krets katodepotensial
ΔE°	V	Drivende spenning
ϵ	Ah/kg	Elektrokjemisk anodekapasitet
f_c		Nedbrytningsfaktor av maling
I_A	A	Anodestrøm
I_C	A	Katodestrøm
I_{Korr}	A	Egenkorrosjon
i_a	A/m^2	Anodisk strømtetthet
i_C	A/m^2	Katodisk strømtetthet
i_{Ci}	A/m^2	Startverdi for katodisk strømtetthet ved polarisering
i_{Cm}	A/m^2	Gjennomsnittsverdi for katodisk strømtetthet
i_{Cf}	A/m^2	Sluttverdi for katodisk strømtetthet
i_{H_2}	A/m^2	Strømtetthet til hydrogenutvikling
$i_{p\ddot{a}rtrykt}$	A/m^2	Påtrykt strømtetthet
i_{korr}	A/m^2	Egenkorrosjon i form av strømtetthet
M	g/mol	Molar masse
m_a	kg	Individuell anodemasse
N_a		Antall anoder
R_A	Ω	Motstand i anoden
ρ	Ωm	Motstand i sjøvann
U		Utnyttelsesgrad til anoder
Δw	g	Vekttap ved testing av anodekapasitet
z		Valenselektroner

Innhold

Sammendrag	I
Summary	III
Forord	V
Nomenklatur	VII
1 Introduksjon	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Målsetning	1
1.3 Oppgavens begrensinger	1
1.4 Metodikk	2
1.4.1 Databaser	2
2 Teoretisk bakgrunn	3
2.1 Prinsippet katodisk beskyttelse	3
2.1.1 Offeranoder	4
2.2 Offeranoder av aluminium	5
2.2.1 Legeringselementer i aluminium offeranoder	6
2.3 Design av CP med AlZnIn	13
2.3.1 Beskyttelsespotensial	13
2.3.2 Strømtetthet	13
2.4 Anodekapasitet	16
2.4.1 Elektrokjemisk testing	17
2.4.2 Elektrokjemisk kapasitet som funksjon av eksponeringstid	21
2.4.3 Elektrokjemisk kapasitet som følge av anodisk strømtetthet	23
2.4.4 Påvirkning av pH	24
2.4.5 Elektrokjemisk kapasitet som følge av temperatur	26
2.4.6 Kapasitetsverdier fra leverandørindustrien	27
2.4.7 Teoretiske kapasitetsverdier	27

2.5	Belegg.....	28
2.5.1	Maling	28
2.5.2	Kalkforekomster.....	29
2.5.3	Marin begroing.....	29
2.6	Oppsummering og diskusjon av tidligere arbeid.....	31
3	Eksperimentelt	33
3.1	Material og tilvirkning.....	33
3.1.1	AlZnIn-bracelet anode.....	33
3.1.2	AlZnIn stand-off-anoder	33
3.2	Potensial- og strømlogging.....	35
3.3	Laboratorieoppsett.....	35
3.3.1	Oppbygging av Oksid.....	35
3.3.2	Individuell massetapsoppsett.....	36
3.3.3	Polarisasjonsmålinger og LPR	37
3.3.4	Hydrogenmålinger.....	37
3.4	Prosedyre	38
3.4.1	Oppbygging av oksid	38
3.4.2	Individuell massetapsoppsett.....	38
3.4.3	Polarisasjon og LPR	39
3.4.4	Hydrogenmålinger.....	40
3.4.5	pH-målinger	40
3.4.6	Feilmargin i målingene.....	41
3.5	Overflatekarakterisering	41
4	Resultater	43
4.1	Simulering av aldrende anoder	43
4.2	Egenkorrosjon av prøvene	44
4.2.1	Areal og strømtetthet.....	44

4.2.2	Polarisasjonskurver	45
4.2.3	LPR.....	46
4.3	Kapasitetsberegninger	48
4.3.1	Massetapsmetoden	48
4.3.2	Målinger av hydrogenutvikling.....	49
4.4	pH-målinger.....	50
4.4.1	Prøvetaking med pH papir.....	51
4.4.2	Mikroelektrode	52
4.5	Overflatekarakteristikk	52
4.5.1	Makroskopisk karakterisering av overflaten	52
4.5.2	Mikroskopisk karakterisering av overflaten med EDS-analyse i SEM.....	57
5	Diskusjon	61
5.1	Egenkorrosjon målt med LPR og polarisasjonskurver	61
5.2	Måleteknikker og bestemmelse av kapasitet	64
5.3	Oksiddannelse og forsurening av overflaten	67
5.4	Anodematerial og overflatekarakteristikk	67
5.5	Overordnet diskusjon.....	68
6	Konklusjon.....	69
7	Forslag til videre arbeid	71
8	Referanser	73
	Vedlegg	i
	Vedlegg A – Simulering av aldrende offeranode	iii
	Polarisasjonskurver de tre første ukene	iii
	Vedlegg B – Polarisasjonskurver uke 4 og uke 10.....	v
	Uke 4 – Polarisasjonskurver uke 4 på Prøve A, B, C og D	v
	Polarisasjonskurver uke 10 – avsluttende for prøve A, B, C, D og E.....	viii
	Vedlegg C – Massetapsmetoden.....	xi

Vedlegg D – EDS resultatxiii

1 Introduksjon

1.1 Bakgrunn

Konstruksjoner som står i sjøvann beskyttes mot korrosjon med offeranoder. For olje og gassinstallasjoner er det nesten utelukkende aluminiumsanoder som benyttes. Man har nå over 40 års erfaring med slike anoder. Typisk blir anodene brukt i kombinasjon med maling, slik at anodene kun beskytter skadene i belegget. Dette fører til en lav anodisk strømtetthet fra anodene og derav svært lang levetid. Det har midlertidig vist seg at anodene ser ut til å tæres mer enn tilstanden til belegget skulle tilsi. På konstruksjoner som er tatt ut av drift og tatt i land ser vi at anodene er relativt mye korrodert, selv om belegget er i god stand. Forklaringen på dette kan være at andre deler av konstruksjonen lekker mer strøm fra anodene eller at egenkorrosjonen til anodene er større enn antatt. En studie utført på SINTEF tyder på at det siste som er tilfellet.

1.2 Målsetning

Å avklare om egenkorrosjon til aluminium offeranoder er generelt høyere enn de verdiene man oppnår ved testing i henhold til DNV-RP-B401.

Delmål:

- Gjennomføre en litteraturstudie av egenkorrosjon av AlZnIn-offeranoder og testmetoder for anodekapasitet.
- Lage og gjennomføre et testprogram for testing av kapasitet og korrosjonshastighet til aluminium offeranoder.
- Gjøre en overflateanalyse av korrosjonsangrepene.

1.3 Oppgavens begrensninger

Forsøket begrenser seg til seks prøvestykker fra to ulike aluminiumsanoder. De anodisk påtrykte strømtetthetene var valgt med stor spredning på henholdsvis 0,1, 2, 5 og 10 A/m² for det ene anodematerialet og 18 A/m² for det andre. Før forsøket begynte, var det uvisst at de lave anodiske strømtetthetene under 1 A/m² gav de mest interessante resultatene. Konklusjonen i oppgaven baserer seg mye på resultatdata fra en enkelt prøve. Dette fører til en feilmargin må tas med i beregningen og resultatene har sine begrensninger.

Hvilke påvirkning temperatur har på kapasiteten og egenkorrosjonen til offeranoder, er ikke undersøkt i denne oppgaven. Oppgaven begrenser seg til resultat ut i fra sjøvannstemperaturen i Trondheimsfjorden.

1.4 Metodikk

For å få en oversikt over oppgaven er det først foretatt en litteraturstudie av: AlZnIn-offeranoder, legeringselementenes påvirkning, design-parameterne i katodisk beskyttelse, kapasiteten til offeranoder og ulike belegg som dannes på både anode og katode i en galvanisk kobling. Studiet har basert seg i størst mulig grad på primærkilder som forskningspublikasjoner. Sekundærkilder som standarder har blitt benyttet for å kartlegge hva som er praksisen i dag og sammenligning på tvers av standarder. Andre sekundærkilder som tidsskrifter, lærebøker og oversiktsartikler har òg blitt benyttet. Eksklusjonskriteriene for søk av relevant litteratur har vært å begrense seg til publikasjoner utgitt på engelsk eller norsk.

Etter litteraturstudie var gjennomført ble forsøk med to ulike Al-anoder utført, med til sammen seks prøvestykker. Testoppsettet ble basert på DNV-RP-B401 sin kvalitetstest i Appendix C. Det ble tatt opp LPR nesten hver uke gjennom forsøksperioden og polarisasjonskurver i starten og slutten. Ut fra målingene ble egenkorrosjonen av anodene beregnet. Massetapsmålinger og hydrogenutviklings-målinger ble benyttet for å beregne kapasiteten til anoden. Det ble gjennomført pH-målinger av væsken mellom overflaten og oksidlaget for å bekrefte en forsuring av løsningen nær aluminiumsoverflaten. Etter forsøket ble prøvene analysert i lysmikroskop og SEM.

1.4.1 Databaser

Av databaser ble Science Direct og One Petro benyttet. For sekundærkilder som lærebøker og oversiktsartikler, ble Google Scholar, Google og Bibsys benyttet. Standardene ble hentet fra www.Standard.no og de ulike standardene sine hjemmesider.

2 Teoretisk bakgrunn **Equation Section 2**

Første delen av dette kapittelet vil presentere relevant teori knyttet til katodisk beskyttelse av stål med offeranoder og maling. Videre vil det gå mer i dybden på hvordan teste kapasiteten til Al-anoder, samt hva som påvirker den.

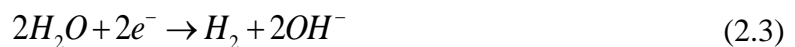
2.1 Prinsippet katodisk beskyttelse

Katodisk beskyttelse er en gammel metode for å kontrollere korrosjon, heretter kalt CP. Metoden ble først tatt i bruk og dokumentert av Sir Humphrey Davy i 1824 [1]. Prinsippet er at korrosjon i fuktig miljø forløper ved en elektrokjemisk prosess der anodiske og katodiske reaksjoner forekommer samtidig. I en korrosjonsprosess er det ingen elektrisk ladning som bygger seg opp på metallet da reaksjonshastigheten på både katoden og anoden er lik [2].

Den anodiske reaksjonen på stål vil være en oksidasjon av metallet til ioner og følgende reaksjon oppstår.

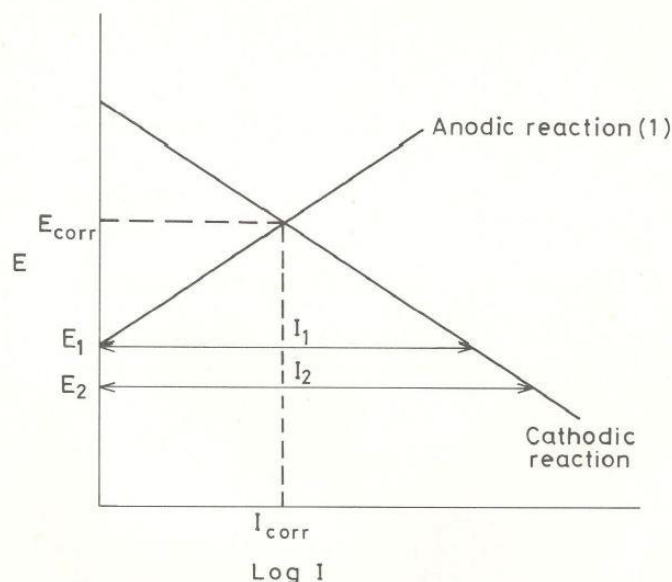


Den katodiske reaksjonen er en reduksjonsprosess hvor det er flere mulige reaksjoner. I surt miljø vil reaksjonen (2.2) vil være dominerende. I et basisk miljø, vil en reduksjon av vann og dannelse av hydroksider, med reaksjon (2.3), være mer dominerende. Er derimot vannet rikt på oksygen vil en reduksjon av oksygen og dannelse av hydroksid på overflaten også bidra vesentlig, vist ved likning (2.4).



Reaksjonsraten til reaksjonene i likning (2.1) og (2.2) kan man justere ved å påføre eller trekke fra elektroner til stålet. Tilfører man elektron fra en ekstern kilde til metallet, vil reaksjonen (2.1) avta og tilsvarende reaksjon (2.2) øke, som er prinsippet ved CP av stål. Denne prosessen kan synliggjøres med en funksjon av potensialet på metallet mot logaritmen til de anodiske og katodiske reaksjonene uttrykt ved strømtettheter som vist eksempelvis i Figur 1. Potensialet E_{korr} og strømtettheten i_{korr} oppstår ved krysningen av den anodiske og katodiske

reaksjonskurvene. Under CP av metallet blir elektron påtrykt og den anodiske oppløsningen synker til et potensial E_1 og den katodiske strømmen øker til I_1 . Øker man strømtilførselen ytterligere til I_2 vil potensialet synke til E_2 og metallet vil være overbeskyttet da det ikke påvirker den anodiske reaksjonen noe mer. [2]



Figur 1 - Kinetikken ved anodisk og katodisk reaksjoner [2]

2.1.1 Offeranoder

Bruken av offeranoder er en velkjent teknikk for CP av karbonstål. Teknikken har resultert i flere standarder som forklarer bruken av offeranoder til offshore applikasjoner [3-5]. Sink, magnesium og aluminium er alle anodematerialer som det er forsket mye på og som finnes i mange ulike typer legeringer. På malt eller bart stål i sjøvann benyttes vanligvis aluminiumsanoder grunnet lave kostnader og vekt. Sink benyttes i situasjoner der det er fare for passivering av overflaten ved lave anodiske strømtettheter, som ved nedgravde rørledninger. Magnesium blir benyttet ved tilfeller av miljø med høy motstand fordi det gir en høy drivende spenning. Til tross for passiveringsproblematikken med aluminium har det tatt en ledende rolle i CP [6]. Med dens lave tetthet på 2780 kg/m^3 og høy elektrokjemisk kapasitet på henholdsvis 3,3 og 2,3 ganger sink og magnesium, har den blitt et attraktivt alternativ [7].

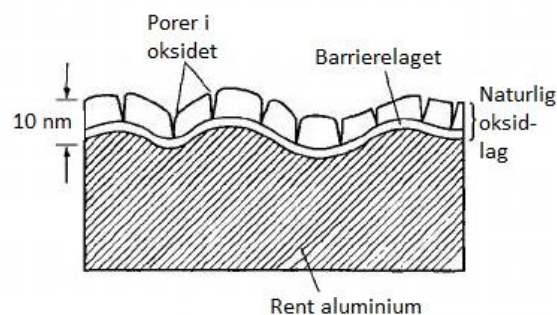
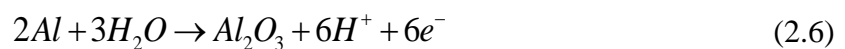
Aluminiums-anoder virker med å supplere elektron til et en katode ved en elektrisk kobling og en korresponderende mengde ioner ved følgende ligning.



En økt avstand mellom anoden og stålet det skal beskytte, vil minke strømtettheten i_c og heve potensialet, E/C (V), på stålet. Plasseringen av anodene er derfor viktig ved design av CP. For at anoden skal ha størst mulig kapasitet, gi tilstrekkelig lavt potensial og ikke parriveres, er det lagt til ulike legeringselementer.

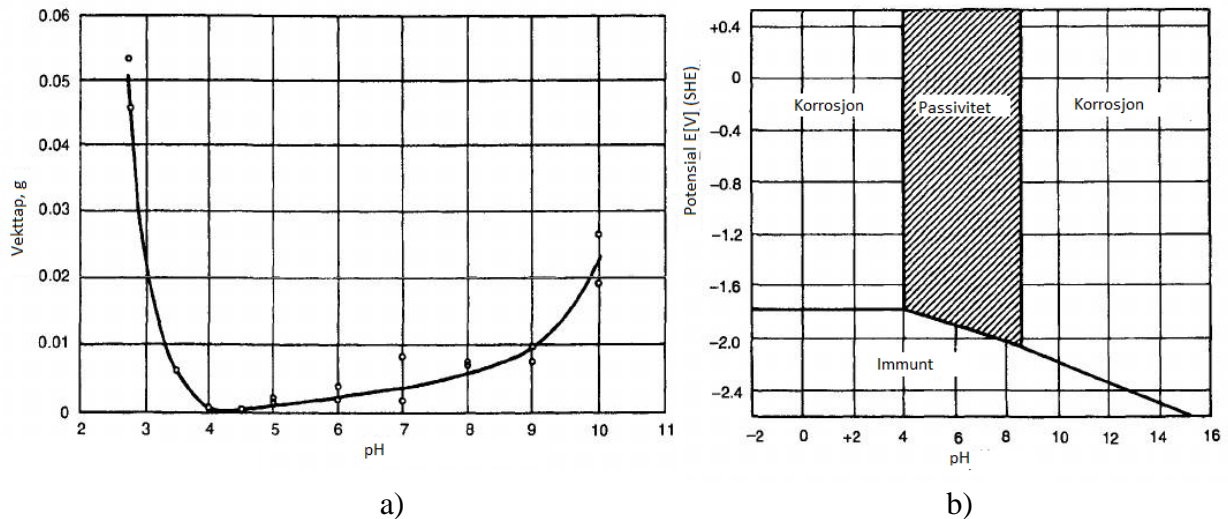
2.2 Offeranoder av aluminium

Aluminium har en gunstig plass på spenningsrekken for bruk i CP. Det er det metallet, foruten om beryllium og magnesium, som er lavest elektrokjemisk potensiale. Aluminium danner et passiverende oksidlag ved at Al^{3+} fra ligning (2.5) reagerer med oksygen og danner Al_2O_3 ved ligning (2.6), som blir sterkt bundet til overflaten. Oksidet er normalt rundt 5 nm tykt i luft, men kan bli mye tykkere i vann eller ved høye temperaturer [8]. Belegget består av to lag der det innerste er et kompakt amorft barrierelag der tykkelsen er bestemt ut i fra temperaturen. Det ytterste laget er et mer porøst og hydratisert oksid som vist i Figur 2. Ved lavere temperaturer (<70 °C) består det ytterste laget stort sett av bayeritt $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ [9]. Det meste av forskningen rundt korrosjonsprosessen til aluminium er basert på de kjemiske egenskapene til disse oksidlagene.



Figur 2 - Passiverende oksidbelegg på aluminium [8]

Den termodynamiske stabiliteten til oksidlaget vises ved et Pourbaix-diagram, Figur 3b). Her vises en passiv sone mellom pH 4 og 8,5 hvor oksidet beskytter aluminiumet. Synker pH under 4, vil korrosjonsraten til aluminiumet stige betraktelig som vist fra en empirisk test i Figur 3a).



Figur 3 -2a) viser vekttapet til aluminiums-legering 3004-H1 utsatt for destilert vann med ulik pH i 1 uke. Overflatearealet var $15,6 \text{ cm}^2$ og temperaturen var $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

4b) Pourbaixdiagram for aluminium. [8]

Hvordan aluminium korroderer, er avhengig av miljøet det er eksponert i. Parametere som pH-nivå, aggressive substanser, potensialet påvirker korrosjonsstrømtettheten. I klor-rikt miljø reagerer aluminium med gropkorrosjon [10]. Groper dannes fra lokalt aggressive miljø, som bryter ned det normalt beskyttende oksidlaget. Dette lokale miljøet i gropene inneholder halogen anion som Cl^- . Klorid-ionet er kjent for å fasilitere nedbrytningen av oksidlaget. I gropene dannes AlCl_3 og har i en mettet løsning en pH på 3.5. Ved så lav pH passiveres ikke overflaten og korrosjon oppstår [8].

Størrelsen på gropene kan variere og er avhengig av legeringssammensetningen og kvaliteten på oksidlaget [8]. Oksidlaget har gode isolerende egenskaper og fører til at aluminiumsoverflaten ikke virker som en katode. Den lave ledningsevnen til oksidet fører til lokal korrosjon rundt urenheter eller legeringer i aluminiumet. Disse «fremmedelementene» virker som en katode grunnet aluminiums uedle karakter. Denne aktiveringen av overflaten kan brukes til en fordel ved benyttelse av aluminium i CP-sammenheng og er forklart mer i neste delkapittel [11].

2.2.1 Legeringselementer i aluminium offeranoder

Mange ulike aluminiumslegeringer er forsket frem med elementer som Sink (Zn), titan (Ti), kvikksølv (Hg), indium (In), gallium (Ga), bly (Pb) og tinn (Sn) [1, 6, 12, 13]. Formålet med legeringselementene er å unngå passivering og endre overflateegenskapene til rent aluminium i sjøvann. Studiene rundt dette har vært svært empiriske og resultatene er mange

kommersielle legeringer på markedet [6]. Spesielt har In og Hg vist seg å ha en positiv og effektiv effekt for aktivisering av aluminiumsoverflaten [13, 14]. Disse legeringselementene er derimot karakterisert som miljøfiendtlig og kvikksølv er ikke lenger lovlig å bruke på norsk sektor. AlZnIn er en av de mest brukte aluminiumslegeringene i Nordsjøen, og har vist seg å inneha gode egenskaper [13, 15, 16]. Dette til tross, har man fortsatt ikke en klar forståelse hvordan aktiviseringsegenskapene til legeringselementene i aluminium fungerer [14, 17].

2.2.1.1 Indium

Indium (In) er lite løselig i aluminium, men er det mest vanlige legeringselementet brukt til aktivisering av offeranoder [18]. Legeringskonsentrasjonen av In er avgjørende for aktiveringen. Lave konsentrasjoner vil resultere i passivering, eller veldig sen aktivisering av overflaten. Dette gjelder spesielt for små anoder med liten overflate. Større anoder med større overflate har vist seg å takle små konsentrasjoner bedre. For mye In aktiverer raskt anoden, men har vist seg å redusere kapasiteten, ϵ . Smith m.fl. forklarte dette med at en sekundær fase av In blir dannet og virker katodisk til aluminium, hvorpå egenkorrosjonen økte [18]. Gibson utførte en studie av to ulike AlZnIn-anoder, hvor en var en kommersiell anode og en med lavere konsentrasjon av indium. Resultatet av forsøket indikerte at lavere konsentrasjon av indium hadde en negativ påvirkning av kapasiteten ved ulike strømtettheter og temperatur [13]. Mer om kapasiteten til anoder i kap 2.4. At konsentrasjonen er såpass avgjørende har gjort produksjonen av AlIn legeringer vanskeligere enn det å benytte seg av Hg som aktivator [18].

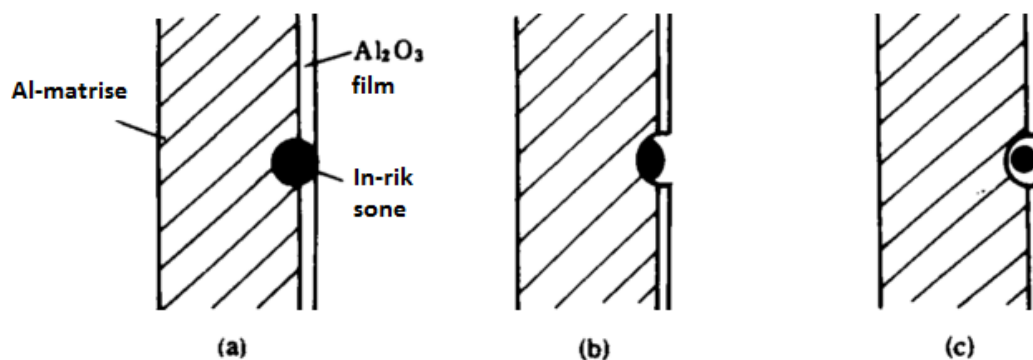
In virker ved å senke potensialet for punktkorrosjon og redusere den passive sonen til Al. Dette vil si at Al blir aktivert ved å svekke oksidlaget. Ved tilsetning av In^{3+} -ioner i en klorholdig elektrolytt som sjøvann, eller når Al er levert med In, skifter åpen krets potensialet i katodisk retning [19]. Denne effekten kan forklares ved høyere oppløsning og økt hydrogenutvikling når In er til stede.

Som nevnt er In lite løselig i Al og vil derfor kun være delvis i fast løsning og som utfellinger eller inter-metallisk forbindelser. Reboul m.fl. foreslo at utfellingene fører til områder på overflaten hvor oksideringen kan starte [20]. Det kan tenkes at det første trinnet i denne aktiviseringsprosessen, er avsetning av aktivator i metallisk form på aluminiumsoverflaten. Reboul foreslo videre at dette kunne oppstå ved følgende «utbyttingsreaksjon» visst det er løse In^{3+} -ioner i elektrolytten.



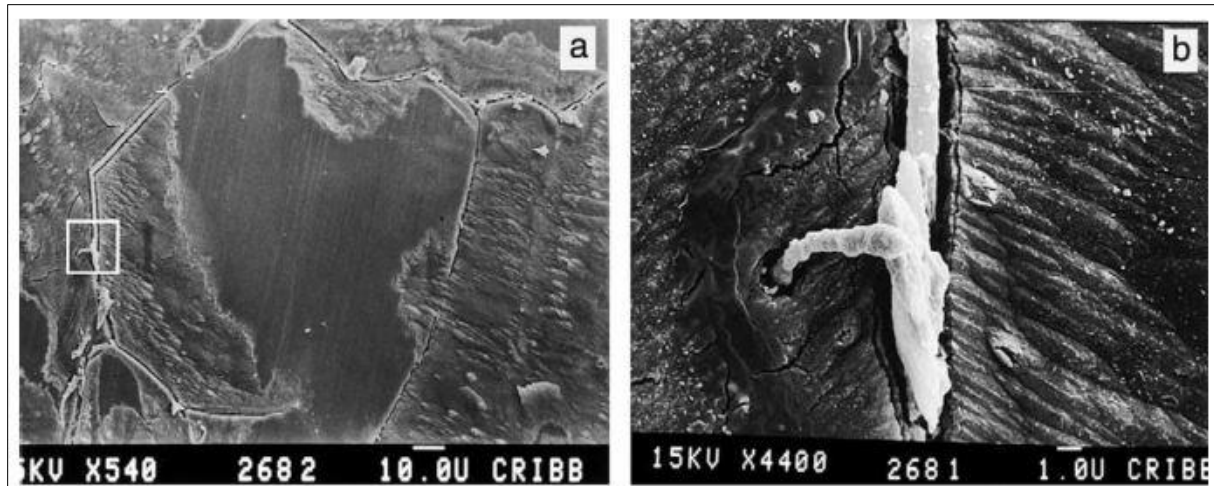
Carrol m.fl. utgav flere artikler om indium aktivering av rent aluminium i 1991-1994. Majoriteten av forsøkene gikk ut på å se hvordan indium løst i en elektrolytt påvirket overflaten til de rene aluminiumsprøvene. Forfatterne konkluderte med at utfelling av In^{3+} nær eller på overflaten i kontaktflaten mellom metall-oksida, førte til oppløsning av oksidbelegget. Dette førte til anodisk aktivitet i løsninger hvor man normalt ville fått en passivering. [19]

Prosessen for aktivisering av AlIn-anoder kan beskrives i tre steg, som vist i Figur 4 (a), (b), (c), hvor de svarte flekkene representerer den segregerte fasen med indium. Indiumet vil virke som en anode i en galvanisk celle, med det oksidbelagte aluminiumet omkring som en stor katode. Anoden, indium, vil da gå i oppløsning inntil matrisen av aluminium er eksponert til elektrolytten. Så vil aluminiums-matrisen lage en ny galvanisk celle med oksidlaget og gå i oppløsning (b). Den indiumrike segregerte sonen vil da bli en katode og stopper å løse seg opp. Etter hvert vil den indium-rike partikkelen løses fra matrisen ut til elektrolytten (c). [21]



Figur 4 - Aktivisering av AlZnIn-anoder i tre steg [21]

Munoz m.fl. utførte en analyse av aktiveringen av AlZnIn-anoder, og påviste at korrosjonsangrepet oppsto i korn grensene og interdendritiske soner. Intermetalliske partikler legger seg oftest i slike soner, og Munoz bekreftet at de var rike på indium og sink [22]. De utførte en SEM analyse av en AlZnIn-legering som var polarisert til -0,95 V vist i Figur 5 (a). Ved en nærmere forstørring, Figur 5 (b), kan man se hulrommet rundt indiumspartikkelen, som samsvarer med teorien fra Figur 4.



Figur 5 – (a) SEM mikroskopi av AlZnIn-legering etter å ha vært anodisk polarisert i 0.5 M NaCl med pH = 5. (b) Høyere forstørrelse. [22]

Utfelling av indium på oksidoverflaten til aluminium er derimot ikke nok til å aktivere overflaten. I motsetning til AlHg-legerte anoder, trenger indium en klorholdig elektrolytt for å bli aktivert. Forsøk av Breslin og Carrol viste at aktiviseringsraten økte proporsjonalt med konsentrasjonen av klor-ion i løsningen. Det motsatte var derimot tilfelle med Hg, da konsentrasjonen hemmet aktiviseringen [14]. Denne tiltrekningen av Cl^- vil gi en forskjell på overflateangrepet ved AlHg og AlIn der Hg fører til en mer uniform korrosjon og In til punktkorrosjon [19].

2.2.1.2 Sink

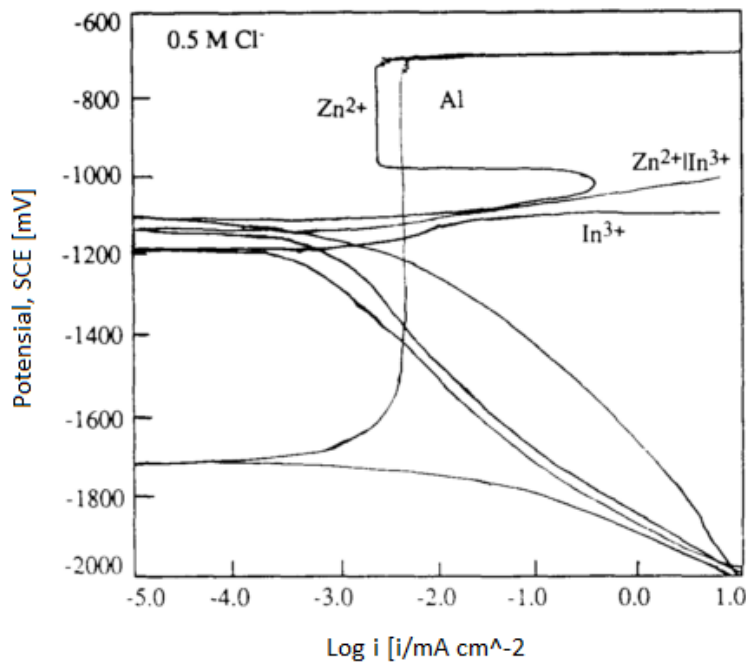
I motsetning til indium, har sink god løselighet i aluminium. Sink sin rolle i en aluminiumlegering er fortsatt ikke helt forstått, og det er flere teorier om virkemåte. Munoz foreslo at sinkdannelse på overflaten fører til en høyere grad av sprekkdannelse i oksidlaget [22]. Sprekkdannelsen skjer med dannelse av ZnAl_2O_4 , og resulterer i en ustabilitet i aluminiumsoksidet. Dette var begrunnet med at ZnAl_2O_4 har høyere mol volum enn aluminiumsoksid, og fører så til spenningskorrosjon og sprekkdannelse av oksidet [22].

En liten mengde Zn har hovedsakelig en virkning på spredningen og re-passivering av metastabile groper, men ikke frekvensen av initieringen/dannelsen av gropene. En stor mengde Zn øker derimot oppløsningskinetikken lokalt og tilrettelegger overgangen til stabil punktkorrosjon [22].

Aluminiumslegeringen med sink senker potensialet til aluminiumet, men utviklingen av hydrogen øker. Tidligere forsøk har vist at kapasiteten til aluminiumsanoder halveres med

tilsetning av sink [23]. Tilsetning av indium vil derimot løfte kapasiteten tilbake. Man kan si at indium hemmer utviklingen av hydrogen ved å øke den lokale pH-verdien i de aktive områdene av anoden. Så istedenfor en pH på 2,0, kan den stige til 3,0. Dette vil da øke kapasiteten til anoden [13].

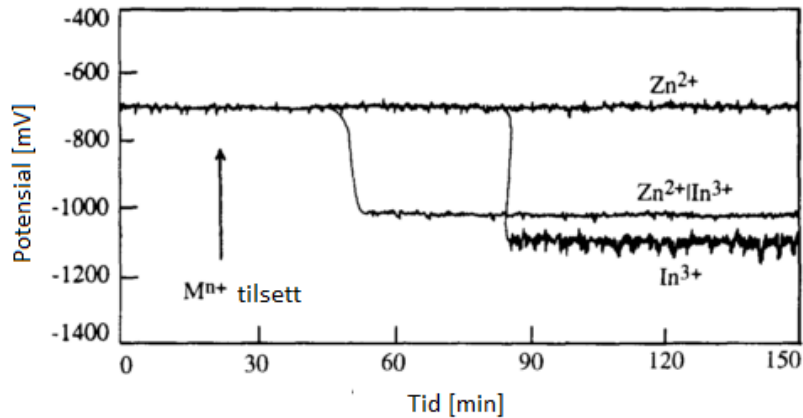
Sink reduserer pH ved null ladning i oksidet [24]. For å forstå konsekvensen av dette, er det behjelpelig først å forstå hvordan groper dannes. For gropdannelse må klor-ion først adsorberes på oksidoverflaten, så penetrere oksidet, for så å reagere lokalt med metallet. En viktig parameter som kontrollerer overflatespenningen og adsorpsjons-karakteristikken til oksidlaget, er pH ved null ladning, pH_{pzc} . pH-en til null ladning er hvor overflateoksidet har en nettoladning på null. Sink har vist seg å senke pH-en lavere enn pH_{pzc} og overflaten vil da ha en positiv karakter og tiltrekke seg anion som Cl^- [24]. Som tidligere forklart er klor-ionet viktig for aktiviseringen med indium. Sink og Indium vil da ha en synergieffekt i aktiviseringsprosessen.



Figur 6 – Polarisasjonskurver for rent aluminium polarisert i en 0.5 M NaCl løsning, med enten 0.01 M ZnSO₄, 0.005 M In₂(SO₄) eller 0.005 M ZnSO₄ og 0.0025 M In₂(SO₄)₃. [25]

Sink alene har vist seg eksperimentelt å ha lite effekt på aktiviseringen av aluminium. Illustrert med polarisasjonsdiagrammet i Figur 6. Sammenligningen med den øvre del av anodekurven i polarisasjonsdiagrammet når Zn²⁺ er til stede og polarisasjonskurven for rent

aluminium, er det foreslått av Carrol og Breslin at sink blir utfelt på overflaten [25]. I en ternær eller kvarternær legering har derimot sink langt større påvirkning. Figur 7 viser synergieffekten til sink og indium i et potensial-tids diagram, hvor en løsning av NaCl tilsatt salter av henholdsvis Zn og In. Forfatterne presenterte videre flere synergieffekter som høyere oppløsningsrater, hemmet repassivering og raskere initiering av aktiviseringen, enn ved kun bruk av indium [25].



Figur 7 – OCP-tid plott av rent aluminium i en 0.5 M NaCl løsning med enten 0.01 M ZnSO₄, 0.005 M In₂(SO₄) eller 0.005 M ZnSO₄ og 0.0025 M In₂(SO₄)₃. [25]

2.2.1.3 Andre elementer i aluminiumslegeringen

Av urenheter i aluminiumsanoder, er jern og kopper de mest skadelige. De vil virke som katoder til aluminium, og har en høy strømtetthet som går til utvikling av hydrogen [13]. Et utvalg av elementene som man kan spore i en aluminiums-matrise er gjengitt i Tabell 1.

Tabell 1 – Strøm til utvikling av hydrogen for ulike legeringselement i aluminiumsanoder [26]

Element	-log i _{0,H}
Jern	5,6
Kopper	7,8
Aluminium	8,0
Sink	10,5
Indium	11,3
Kvikksølv	12,3

Det er elementene med en lavere hydrogenspenning enn aluminium, og mer nobelt potensial, som reduserer kapasiteten til anoden. Jern og kopper har lave hydrogenspenninger og er veldig katodisk mot aluminium. En lavere renhet i aluminiums-legeringen kan derfor sies å gi økte katodiske områder, og mer av strømmen er gått til utvikling av hydrogen i istedenfor å beskytte strukturen [13]. Kopper er utenhetet med størst negativ påvirkning og reduserer sterkt kapasiteten allerede ved 0,01 wt%. Jern har noe høyere toleranse på 0,10 wt%, og har derimot vist seg å ha noe positiv effekt i veldig små kvantum.

Den negative effekten jern har på aluminium kan derimot hemmes med tilsetning av noe silisium, siden dette elementet sekvenserer jern til $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}$. Denne forbindelsen har vist seg å ikke være like negativ på kapasiteten til anoden som ved andre former [27]. Visst konsentrasjonen av silisium overgår hva som er nødvendig for denne sekvenseringen, virker silisium som en katode til aluminium og hemmer kapasiteten. Denne negative effekten har vist seg å være gradvis negativ og kan derfor tolereres i noe høyere grad enn jern og kopper [13].

DNV-RP-B401 oppgir følgende anbefaling maksverdier for urenheter og legeringselementer i AlZnIn-anoder som vist i Tabell 2.

Tabell 2 – Anbefalt grense for konsentrasjon av legeringselementer i Al-anoder [4]

Legeringselementer	Wt%
Zn	2,5-5,75
In	0,015-0,040
Cd	≤ 0,002
Si	≤ 0,012
Fe	≤ 0,09
Cu	≤ 0,003
Pb	na

2.3 Design av CP med AlZnIn

Prinsippet med CP er at all katodisk overflate må være polarisert til et gitt beskyttelsespotensiale. Måten dette er gjort på er godt definert i standarder og anbefalte praksiser [4, 5, 28, 29]. Ved design av CP regner man først ut arealet som skal beskyttes og strømbehovet det krever. Så blir offeranoden valgt med dens virkningsgrad, kapasitet og resistivitet. Ut i fra potensialet på katoden og anoden, sammen med resistiviteten, kan individuell strøm fra anoden beregnes ut fra ohms lov. Potensialet, strømtettheten og kapasiteten til anodene påvirker alle hverandre og er utslagsgivende faktorer i design av CP systemet.

2.3.1 Beskyttelsespotensial

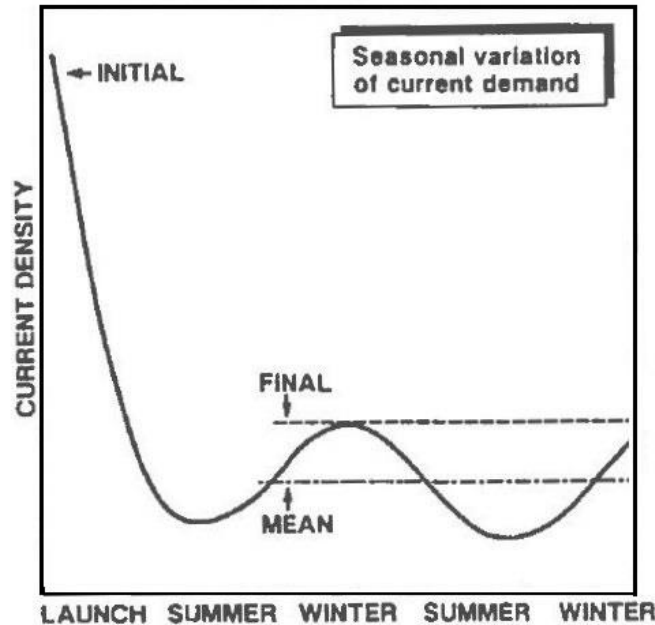
For å måle potensiale i sjøvann anbefaler ISO 15589-2 en kalomelektrode eller en type sølv/sølvklorid-elektrode [5]. Monitorering av CP i sjøvann krever robuste løsninger og elektroder av sølv/sølvklorid/sjøvann eller anodelegerte sink elektrode er anbefalt. Tidligere forsøk har indikert at Ag/AgCl/sjøvann er det ideelle valget [30]. Referanseelektroden bør være så nær overflaten som mulig, hvor potensiale skal måles [2]. For lavlegerte stål neddykket i sjøvann, anbefaler DNV et potensiale på $-0,80$ V Ag/AgCl, som design beskyttelsespotensiale E_C° (V) [4]. Noen opererer også med lavere potensiale for anaerobe forhold på $-0,90$ V, men DNV-RP-B401 opererer ikke med variable spenninger.

Lukket krets anode potensialet er betegnet E_a° (V), og differansen mot E_C° (V) gir drivkraften i et CP-system, ΔE° (V). DNV-RP-B401 anbefaler at Al-anoder skal ha et potensiale $E_a^\circ = -1,05$ V Ag/AgCl/sjøvann [4]. Hvilket potensial Al-legeringen klarer å levere, er en del av den elektrokjemiske evalueringen i testene forklart i kap 2.4. Effekten til anoder i form av anodepotensialet er derimot ikke fokusområdet i denne oppgaven og vil ikke bli sett noe nærmere på.

2.3.2 Strømtetthet

Strømtettheten fra katoden er avhengig av lokale forhold, som oksygennivå, pH og evnen til å bygge opp et beskyttende belegg av kalk på stålet. Økt oksygenkonsentrasjon ved overflaten kan komme av havstrømninger, turbulens eller et mer oksygenrikt miljø, og vil bidra til direkte økning av strømtettheten til katoden [2]. Strømtettheten som kreves for å beskytte en overflate betegnes i_C og er oppgitt i A/m^2 eller mA/m^2 . I teorien opererer man med tre strømtettheter: startverdien i_{Ci} , gjennomsnittverdien i_{Cm} og sluttverdien i_{Cf} . De refererer henholdsvis til nivået som kreves for å polarisere overflaten, opprettholde polarisasjonen og

en strømtetthet for repolarisering av stålet ved f.eks. en storm eller skade som kan oppstå på malte strukturer [5]. Variasjon på strømtetthetene kan illustreres ved Figur 8. Strømtettheten faller i starten da stålet vil få et kalkbelegg og marin vekst som isolerer stålet [4]. Mer om beleggene i kap. 2.5.



Figur 8 - katodisk strømtetthet som funksjon av sesongvariasjon [15].

Ved design av CP-system for en stålstruktur, tar man utgangspunkt i areal av bart stål. DNV-RP-B401 opererer med strømtettheter gjengitt i Tabell 3, mens ISO 15589-2 sier fra 120 til 200 mA/m². Ved høyere temperaturer, over 25 °C, kan man ante en økning i strømtettheten på 1 mA/m² per °C. En temperaturøkning vil akselerere katodereaksjonene på stålet, men også på anoden og redusere anodekapasiteten [5]. Mer om anodekapasitet i kap. 2.4.

Når man har beregnet den katodiske strømtettheten, kan man finne den samlede katodiske polarisasjons-strømmen ved å multiplisere andelen bart stål, A_c , med i_c . Er strukturen malt må man også legge inn en nedbrytningsfaktor f_c . Mer om bruk av maling og nedbrytningsfaktoren i kap 2.5.1.

$$I_c = A_c \cdot i_c \quad (2.8)$$

Strømløseansen fra hver anode er beregnet ut i fra ohms lov, ligning (2.9). Ligningen tar for seg potensialforskjellen på katoden og anoden, samt den samlede resistiviteten til anoden og rundt liggende elektrolytt. Flere likninger har blitt utviklet for resistiviteten [31] og DNV-RP-

B401 har samlet fire likninger for ulike geometrier og typer anoder [4]. Felles for alle er at de opererer med en sjøvannsresistivitet på rundt 25-35 ohm·m, for henholdsvis 4 til 3 % saltinnhold ved 10 °C. I realistiske situasjoner vil potensialet variere. De Waard rapporterte om en reduksjon i resistivitet ved variable potensialer. Han kom frem til en reduksjon av resistivitet på 50 % sammenlignet med de mest brukte motstandsformlene [32]. Dette vil da påvirke den drivende spenningen ΔE og anodiske strømmen I_a .

$$I_a = \frac{E_c - E_a}{R_A} \quad (2.9)$$

Tabell 3 Anbefalt start og slutt-nivå for katodisk strømtetthet for bart eksponert ståloverflate i sjøvann [4].

Dybde [m]	Tropisk		Sub-tropisk		Temperert		Arktisk	
	[A/m ²]		[A/m ²]		[A/m ²]		[A/m ²]	
	> 20 °C		12-20 °C		7-11 °C		< 7 °C	
	Start	Slutt	Start	Slutt	Start	Slutt	Start	Slutt
0-30	0,115	0,100	0,170	0,110	0,200	0,130	0,250	0,170
>30-100	0,120	0,080	0,140	0,090	0,170	0,110	0,200	0,130
>100-300	0,140	0,090	0,160	0,110	0,190	0,140	0,220	0,170
>300	0,180	0,130	0,200	0,150	0,220	0,170	0,220	0,170

Når man har beregnet hvor mye strøm strukturen trekker og hvor mye hver anode kan levere, kan antall anoder beregnes ved formel

$$\frac{I_c}{I_a} = N_{anoder} \quad (2.10)$$

Anodisk strømtetthet er hvor mye strøm anoden leverer per overflateareal. Tidligere forsøk har vist at AlZnIn anoder er ganske fleksible på leveransen og kan levere opptil 15 A/m² [31]. Operasjonelle verdier er derimot langt lavere. Evans rapporterte data fra en plattform til Conoco i Mexicogolfen som benyttet seg av AlZnIn anoder, der det ble beregnet en startverdi for den anodisk strømtettheten på 4,65 A/m² [16]. Dette var høye startverdier, men som illustrert i Figur 8, vil de operasjonelle gjennomsnittsverdiene være lavere.

Oseberg B plattformen ble bygget på 80-talet og er en bunnfundamentert plattform med stålunderstell. Plattformen var designet med en levetid på 40 år. Som korrosjonsbeskyttelse var det benyttet tjære-epoksy i kombinasjon med AlZnIn anoder. Siden det på den tiden var en frykt for passivering av aluminiumsanoder ble det installert permanent monitoreringssystem med flere referanseelektroder. Lye rapporterte om tilstanden til plattformen og anodene etter ett år i bruk. Resultatet var en lav gjennomsnittlig anodisk strømtetthet på 166 mA/m^2 [15]. Det ble derimot dokumentert store individuelle variasjoner.

Compton m.fl. gjennomførte en studie med 12 ulike Al-anoder der de ble delt inn i klasser på 5, 10, 15 og 20 år levetid med tre anoder i hver klasse med ulik størrelse. Den anodiske strømtettheten her varierte fra 5.4 A/m^2 på de minste anodene som skulle bare vare i fem år til $2,3 \text{ A/m}^2$ på de største med levetid på 20 år. Større anoder med lengre levetid fikk altså en betydelig lavere anodisk strømtetthet [31]. Installasjoner i Nordsjøen har derimot et CP-design med en levetid på 40 år. Fischer m.fl. publiserte i 1993 en rapport om monitorering av installasjoner i Nordsjøen og Mexico Gulfen. Installasjonene hadde et malt stålunderstell og hadde flere peler og brønner ned i havbunnen, som alle var knyttet opp til et felles CP system bestående av AlZnIn-anoder. Strømtettheten ut fra anodene var i starten 100 mA/m^2 , men hadde økt til 500 mA/m^2 etter nærmere åtte år i bruk [33].

Kiefer rapporterte fra 14 strukturer i Mexico-gulfen hvor anoder ble etter-montert. Det ble for det meste benyttet AlZnSi-anoder, foruten en av plattformene med AlZnIn-anoder. Den anodiske totalstrømmen delt på antall anoder og anodeoverflate gav en anodisk strømtetthet på 186 mA/m^2 [34].

Typiske anodiske strømtettheter har vist seg å variere mellom $0\text{-}500 \text{ mA/m}^2$ [15, 33, 34], men og være opptil $1000\text{-}5000 \text{ mA/m}^2$ [16, 33]. Hva som er det mest gunstige valget i et CP design er avhengig av hvor stor anodevekt man kan benytte, ønsket levetid, hvordan aktiviteten i de elektrokjemiske prosessene påvirker kapasiteten til anoden og hvor mye av det katodiske arealet som er malt.

2.4 Anodekapasitet

Anodekapasitet eller anodens elektrokjemiske ytelse er en betegnelse for hvor mye strøm man kan få ut av en gitt vekt anoder. Kapasiteten til anoden er også polarisasjonsegenskapene til anoden ved det lukkede anodiske krets potensialet E_a° (V), som nevnt i kap 2.3.1. Den elektrokjemiske ytelsen er oppgitt i ϵ (Ah/kg) eller Ca (Ah) der utnyttelsesgraden og

anodemassen er med i beregningen. Kapasiteten og potensialet E_a° (V) blir benyttet til å beregne strømtettheten og nødvendig samlet anodemasse ut ifra Ohms og Faradays lov. Kapasitetene kan presenteres i ligning (2.11) hvor m_a er anodemassen (kg) og u er utnyttelsesfaktoren.

$$C_a = m_a \cdot \varepsilon \cdot u \quad (2.11)$$

2.4.1 Elektrokjemisk testing

Anodens kapasitet avhenger av flere faktorer: Miljøet (temperatur, pH, konsentrasjon av klorid), eksponeringstid, anodisk strømtetthet og konsentrasjon av forurensinger i legeringen [35]. For å måle virkningsgraden til offeranoder er det i dag NACE TM0190, DNV-RP-B401 og ASTM-G5 som oftest anvendes [4, 36, 37], som har støtte fra NS-EN 12496 og ISO15589-2 [5, 28]. NACE TM0190 definerer to metoder som er måling av massetap og hydrogenutvikling. Hydrogenutviklingsmetoden målet andelen anodisk strøm som går til hydrogenutvikling mens massetapsmetoden måler hvor mye av anodemassen som blir oppløst med en målt strømmengde. DNV opererer kun med massetapsmetoden, men har definert både en hurtigstest og en langtidstest. ASTM-G5 beskriver en potensialtest hvor materialet blir eksponert med et kontrollert potensiale og strømmen målt. Testen er god til å måle passivitet i et material, men litteraturen benytter i hovedsak testen til DNV for det formålet og ASTM-standardene er lite nevnt i tidligere forsøk med offeranoder. ASTM-G5 forklarer hvordan man kan ta opp polarisasjonskurver til passive metaller, men med fokusområde på potensialet. Videre i denne oppgaven vil opptak av polarisasjonskurver være benyttet og forklart i kap. 2.4.1.1, men da med fokus på strømtettheten i_{korrr} . ASTM sin standard vil derfor ikke videre bli forklart.

Massetapsmetoden benytter en galvanostat, som sender en kontrollert strøm gjennom en krets bestående av en offeranode og en katode av stål. NACE TM0190 anbefaler to uker eksponering med potensialmålinger etter 3, 24, 48, 72 og 336 timer. Etter testen blir prøvene rensed og veid og kapasiteten, ε (Ah/kg), blir beregnet ut fra følgende formel,

$$\varepsilon = \frac{C_a \cdot 1000}{\Delta w} \quad (2.12)$$

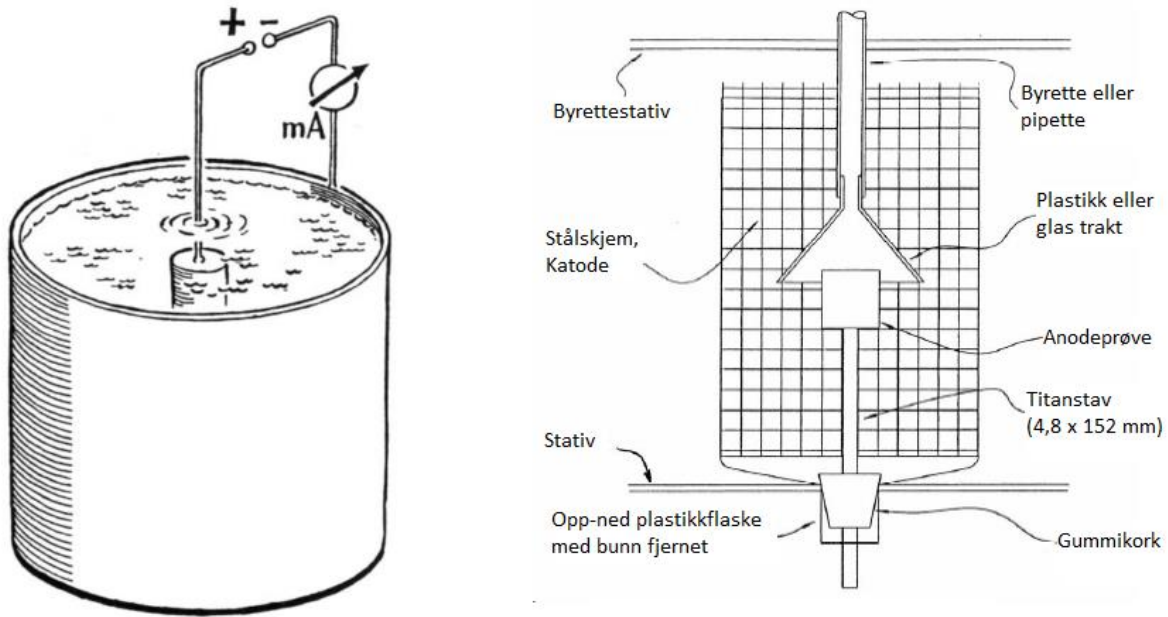
hvor C er den samlede strømmengden i Ah og Δw er vekttapeet i gram. DNV anbefaler en kortidstest på fire dager eller en langtidstest på 12 måneder. Kortidstesten benytter høye

variable anodiske strømtettheter over en firedagersperiode på henholdsvis 15, 4, 40 og 15 A/m², der hver strømverdi blir holdt i 24 timer. Gjennom testen blir potensialet målt på tre forskjellige punkter på anoden etter hver periode, for å kartlegge eventuelle passive soner. Langtidstesten er mer konservativ og opererer mer med lavere og mer reelle strømverdier. Den kan enten bli kjørt som en frittstående test, hvor anoden er galvanisk koblet til katoden over en kjent motstand, eller ved et galvanometer tilsvarende kortidstesten. Varigheten var først anbefalt seks måneder, men ble revidert i 1993 utgaven til DNV til 12 måneder [38].

Hydrogenutviklings-måling gjøres ved å montere en trakt over anoden i et tilnærmet likt oppsett som for massetapsmålinger. Anoden blir så eksponert for en påtrykt strøm fra en galvanostat for 24 til 72 timer. Effekten til anoden måles ved å lese av antall mL med hydrogengass som dannes i tidsrommet (reaksjonslikning (2.2)), og beregnes fra følgende formel

$$Effektivitet(\%) = \frac{I_a \cdot 100}{I_a + \frac{(132 \cdot V)}{t}} \quad (2.13)$$

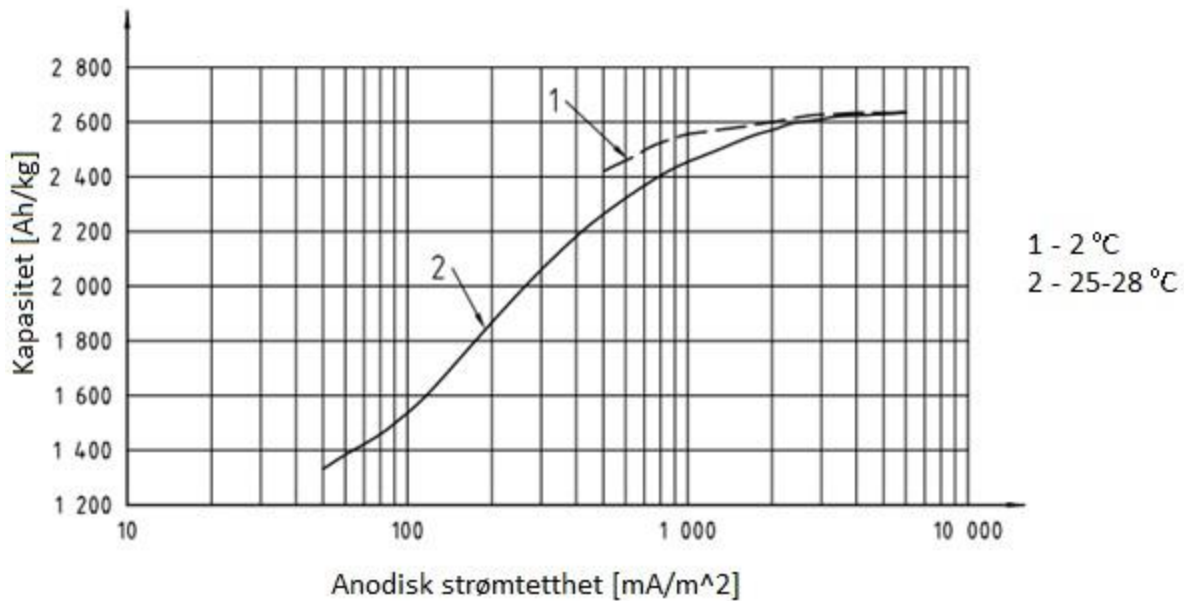
Hvor I er påtrykt strøm i mA, V er hydrogengass i mL og t er eksponeringstid i min. Konstanten 132 er utledet fra tidligere forsøk [36]. Oppsettet for testene er illustrert ved Figur 9.



Figur 9 – T.v. generisk oppsett for kvalitetskontroll av offeranoder med galvanostat. T.h. Oppsamlingsapparat for hydrogen [4, 36].

Al-anoder blir kvalitetsgodkjent i henhold til DNV-RP-B401 og ISO 15589-2 med en kapasitet over 2500 Ah/kg. NACE-TM0190 oppgir ikke kapasitet på AlZnIn, men kommer med eksempel på en kapasitet for AlZnHg på 2623 til 2949 Ah/kg. De oppgir i standarden at resultatet ikke kan benyttes til verifikasjon av anoder, men gir et anslag for effektivitet. Designverdiene til DNV og ISO er mer konservative med en kapasitet på 2000 Ah/kg.

NS-EN 12496 og ISO 15589-2 sier at man skal ta høyde for en sterk reduksjon i kapasiteten, grunnet egenkorrosjon til AlZnIn. Dette gjelder spesielt ved lave anodiske strømtettheter under 1000 mA/m^2 . ISO 15589-2 har samlet empiriske data i Figur 10, hvor eksempelvis 100 mA/m^2 gir en kapasitet på 1500 Ah/kg ved 25-28 °C. Ved 2 °C er kapasiteten noe høyere, men trolig under 2000 Ah/kg.



Figur 10 – Kapasitet som funksjon av anodisk strømtetthet for ALZnIn-anoder i sjøvann [5]

2.4.1.1 Polarisasjonskurver og LPR

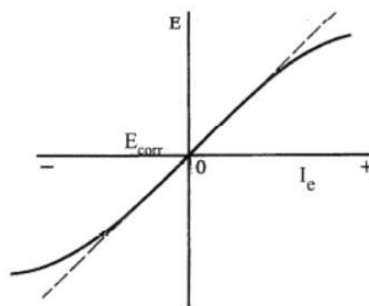
Effektiviteten til anoden kan òg beregnes ved sammenhengen mellom egenkorrosjonen, I_{korr} , til anoden og hvor mye strøm som går til galvanisk beskyttelse, I_a . Egenkorrosjonen til anoden kan fastsettes med opptak av polarisasjonskurver eller Lineær Polarisasjons Resitivitet (LPR). De kjente standardene opererer ikke med denne testmetoden og er lite nevnt i litteraturen. Tidligere forsøk har benyttet ASTM G5-94 [37] på ALZnIn, men da med mål for å knytte potensialet opp i mot kapasiteten [39].

Polarisasjonskurver blir tatt opp ved å justere potensialet bort fra korrosjonspotensialet, som oftest med en potensiostat, og måle strømmen. En kurve er kjørt mer negativ i katodisk retning og en i mer positivt potensial, anodisk retning. Skjæringspunktet mellom kurvene kan ekstrapoleres og gi korrosjonsstrømmen I_{korr} . Overspenningskurvene er ikke alltid rene taffelkurver. Men visst den anodiske eller katodiske kurven har tilstrekkelig lang lineær del rundt korrosjonspotensialet, er det nødvendige grunnlaget for bestemmelse av korrosjonsstrømmen tilstede. Ved noen prøver er taffelverdiene kjent og det er da ofte ønsket å kombinere LPR-metoden med ekstrapolering av den lineære delen av polarisasjonskurvene. For å unngå forstyrrelser av prøvene i en laboratorietest, er polarisasjonskurvene som regel bare tatt i avslutningen av testen. Langtidstesting av anoder har vist en signifikant høyere stigningstall

på den anodiske tafel-linjen på anoder dekt av et korrosjonsprodukt enn på anoder uten [40]. Dette kan tyde på at den praktiske drivende spenningen er lavere enn hva som ligger til grunn i designet.

LPR benytter stigningstallet til tafellinjene som man kan beregne ut fra polarisasjonskurver. I et begrenset område (± 20 mV) rundt korrosjonspotensialet er forholdet mellom potensial og den eksterne strømmen tilnærmet lineær, slik at $\Delta E \propto \Delta I$ for små forandringer. Se Figur 11. Det kan vises matematisk at stigningstallet av kurven i dette potensialområdet, som er gitt av ligning (2.14) (Stern Geary ligningen). B_a og b_c er taffelkonstantene i henholdsvis anodisk og katodisk retning.

$$\frac{dE}{dI_e} = \frac{b_a + b_c}{2.3(b_a + b_c)I_{korr}} \quad (2.14)$$



Figur 11 –Lineære potensial-strøm-kurve rundt korrosjonspotensialet

2.4.2 Elektrokjemisk kapasitet som funksjon av eksponeringstid

For å verifisere laboratorietester er det ofte benyttet en full-skala felt-test. Dette kan enten være laboratorie-tester [40] eller monitorering av eksisterende anoder i felten, som beskrevet i kap 2.3.2. Espelid utførte en studie hvor han sammenlignet kort- og langtidstestene til DNV og en felt-test på 2,5 år. Han oppdaget en klar sammenheng mellom kapasitet og eksponeringstid. Testen tok for seg seks AlZnIn-legeringer fra ulike leverandører som ble eksponert i en frittstående test på seks til tolv måneder. For fem av de seks legeringene falt kapasiteten med 10 % (250 Ah/kg) i langtidstesten. For en av legeringene var reduksjonen på 30 %. Denne trenden var òg observert i felttesten på 2,5 år hvor kapasiteten falt ytterligere med 10-15 % sammenlignet med tolv måneders testen [40]. De gjennomsnittlige verdiene til

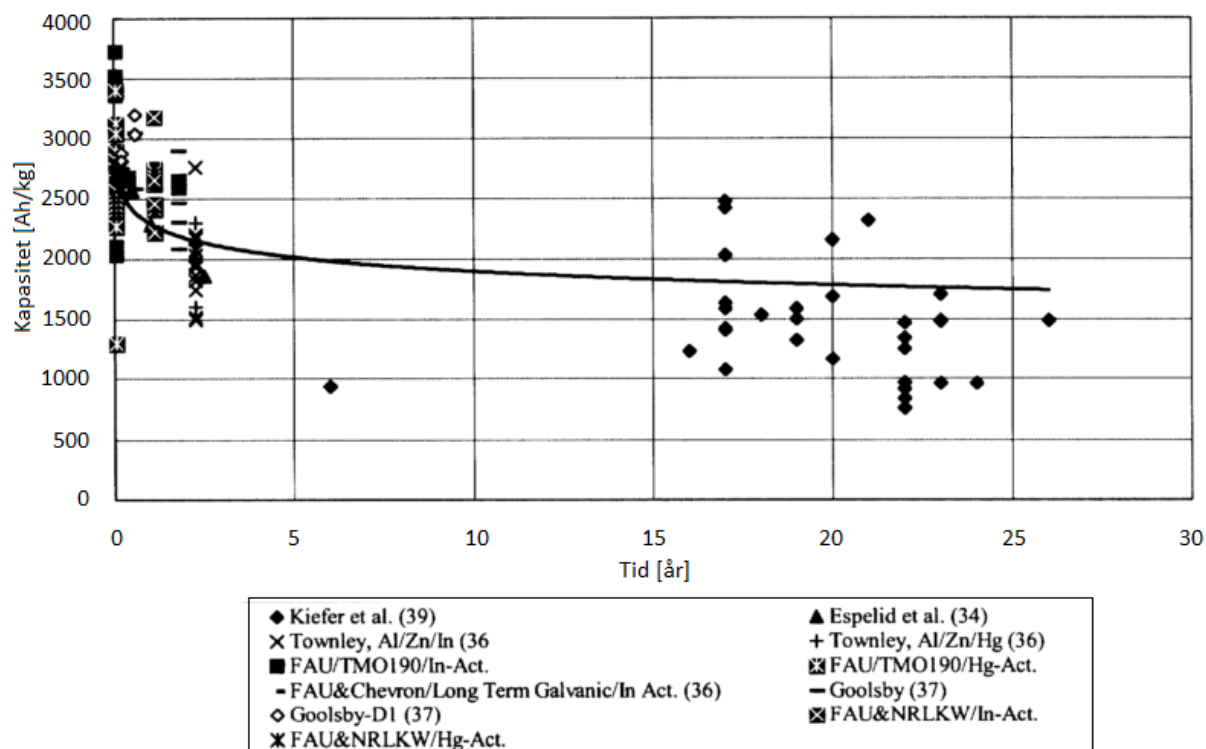
Espelid ble som følger: Etter 6 måneder 2560 Ah/kg, 12 måneder 2280 Ah/kg og etter 2,5 år 1860 Ah/kg.

Kiefer m.fl. rapporterte om ettermontering av AlZnIn-anoder på en plattform i Mexico-gulfen. For å beregne gjenværende levetid samlet de data av totalt anodisk strømbytte og vektforskjellen siden sist inspeksjon på hver anode. Ut fra dette ble kapasiteten beregnet og gjenværende levetid kartlagt. Anodene som ble inspisert hadde allerede hvert eksponert i 15-25 år. Hans kapasitetsverdier spente seg i område 700-2500 Ah/kg. Houghton og Ashworth samlet kapasitetsverdier for AlInZn anoder fra et stort mangfold av kilder og fant en lineær reduksjon av kapasiteten mot tid [41]. Reduksjonen var på opptil 45 % i løpet av ett års testing.

Hartt m.fl. samlet kapasitetsverdier fra test fra flere forsøk, deriblant Espelid [40], Kiefer [34] og seg selv [27]. Resultatene dannet et plot med kapasitet som funksjon av tid, gjengitt i Figur 12. Ut av plottet ble det interpolert en funksjon av kapasitet mot tid.

$$Kapasitet = -168\ln(t) + 2288 \quad (2.15)$$

Funksjonen viste at kapasiteten synker logaritmisk. Da det var mange kapasitetsverdier for tester med under 3 års varighet, var det bare Kiefer sine verdier av langtidstesting som ble implementert. Hans resultater hadde stor spredning og mange var under verdiene man får med funksjonen (2.15).



Figur 12 – Kapasitet som funksjon av tid for ulike tidligere forsøk [27]

En grunn til at lange testperioder kan redusere kapasiteten er påvirkningen korrosjonsprodukt har på egenkorrosjonen på anoden. Når anoden blir dekt av et tykt lag med oksid, vil de oppløste Al^{3+} ionene akkumulere mellom aluminiumsoverflaten og oksidet. Dette vil gi en positiv ladning i oksidet og negative anion, som Cl^- , vil tiltrekkes i større grad for å skape nøytralitet [40]. Som tidligere forklart i kap. 2.2.1, trenger indium klorid-ion for å aktiviseres. En større tilgang vil føre til en økt aktivisering og reduksjon i kapasitet. Med en langtidstest og felldata, blir det oftest benyttet lavere anodiske strømtettheter. Testene vil da resultere i lavere kapasitetsverdier som forklart i ISO 15589-2 og vist i Figur 10, og som resultatene fra tidligere forsøk tilsier.

2.4.3 Elektrokjemisk kapasitet som følge av anodisk strømtetthet

Schriber m.fl. undersøkte AlZnInSi-anoder med anodiske strømtettheter mellom $0,054\text{--}6,5 \text{ A/m}^2$, og fant indikasjoner på at lavere anodiske strømtettheter resulterte til lavere kapasitet [42]. Den laveste verdien på $0,054 \text{ A/m}^2$ gave en kapasitet på 1325 Ah/kg . En trendlinje over verdiene viste en platåperiode som begynte rundt $0,10 \text{ A/m}^2$, hvor kapasiteten var rundt 2500 Ah/kg . Wolfson sine forsøk gav også lavere kapasitetsverdier med lavere anodisk strømtetthet. Han uttrykte dette som funksjon av økt egenkorrosjon på anoden. Hans platåperiode begynte på verdier rundt $1,6 \text{ A/m}^2$. I begynnelsen av testingen av AlZnIn-anoder

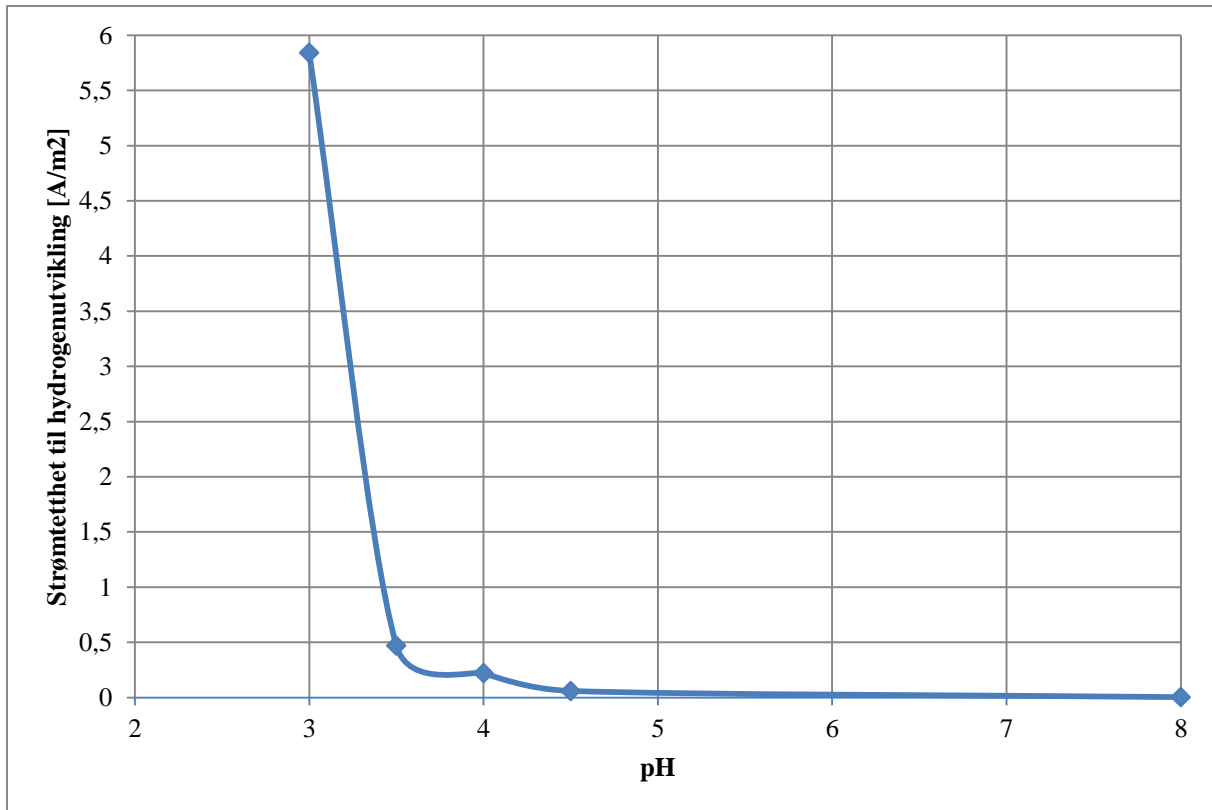
på 60-tallet, var kapasiteten relativt konstant fra $1,0 \text{ A/m}^2$ til 12 A/m^2 , men sank også da under dette [43]. Alle forfatterne ovenfor gjennomførte eksperimentelle forsøk som viste en reduksjon i kapasitet ved lave strømtettheter. Fellesnevneren var derimot få datapunkt ved de laveste strømtetthetene.

Espelid m.fl. utførte som, fortalt tidligere, både frittstående og galvanisk kontrollerte forsøk over en tidsperiode på 2,5 år. I motsetning til forfatterne ovenfor observerte han en reduksjon i kapasiteten ved økte strømtettheter fra $1\text{-}5 \text{ A/m}^2$ [40]. De foreslo at reduksjonen av kapasitet ved økt strømtetthet skyldes at varigheten på testene var for korte for å få etablert et skikkelig oksidlag.

DNV-RP-B401 godkjenner en aluminiumsanode med dokumentert kapasitet på over 2500 Ah/kg [4]. I designet anbefaler de derimot å ta utgangspunkt i bare 2000 Ah/kg. I designet av CP er det ofte tatt utgangspunkt i en levetid på 50 år. Med bruk av anode på 200 kg og antatt en utnyttelsesgrad på 0,9, vil det ved ligning (2.11) gi et strømforbruk på $I_a = 822 \text{ mA}$ per anode. En 200 kg anode har en overflate på $A_a = 1,08 \text{ m}^2$, som vil gi en anodisk strømtetthet på $761,1 \text{ mA/m}^2$. Med utgangspunkt i kapasitet fra kvalitetskravet på 2500 Ah/kg, vil de anodiske strømtetthetene stige til 950 mA/m^2 . Begge verdiene er derimot langt lavere enn hva Wolfson foreslo som platåperiode [44].

2.4.4 Påvirkning av pH

I følge Pourbaix-diagramet i Figur 3 b) er pH 4.0 grenseverdien for egenkorrosjon av aluminium. Svartdal viste dette med fem aluminiumsplater eksponert for hver sin elektrolytt med ulik pH [45]. Vekttapet til platene var omgjort til strømeffektivitet, SE, etter en lik eksponeringstid. Resultatene av forsøket hans er illustrert i Figur 13. Omgjort til kapasitetsverdier ble det kalkulert en kapasitet på 1500 Ah/kg på anoder utsatt for 6 A/m^2 i pH 3,0. I pH lik 3,5 med tilsvarende anodisk strømtetthet, ble kapasiteten 2700 Ah/kg.



Figur 13 – Anodisk strømtetthet til hydrogenutvikling som funksjon av pH, etter verdier fra Svartdal [45].

Effektiviteten definerte Svartdal med følgende ligning

$$SE = \frac{i_{strøm}}{i_{strøm} + i_{korr}} \quad (2.16)$$

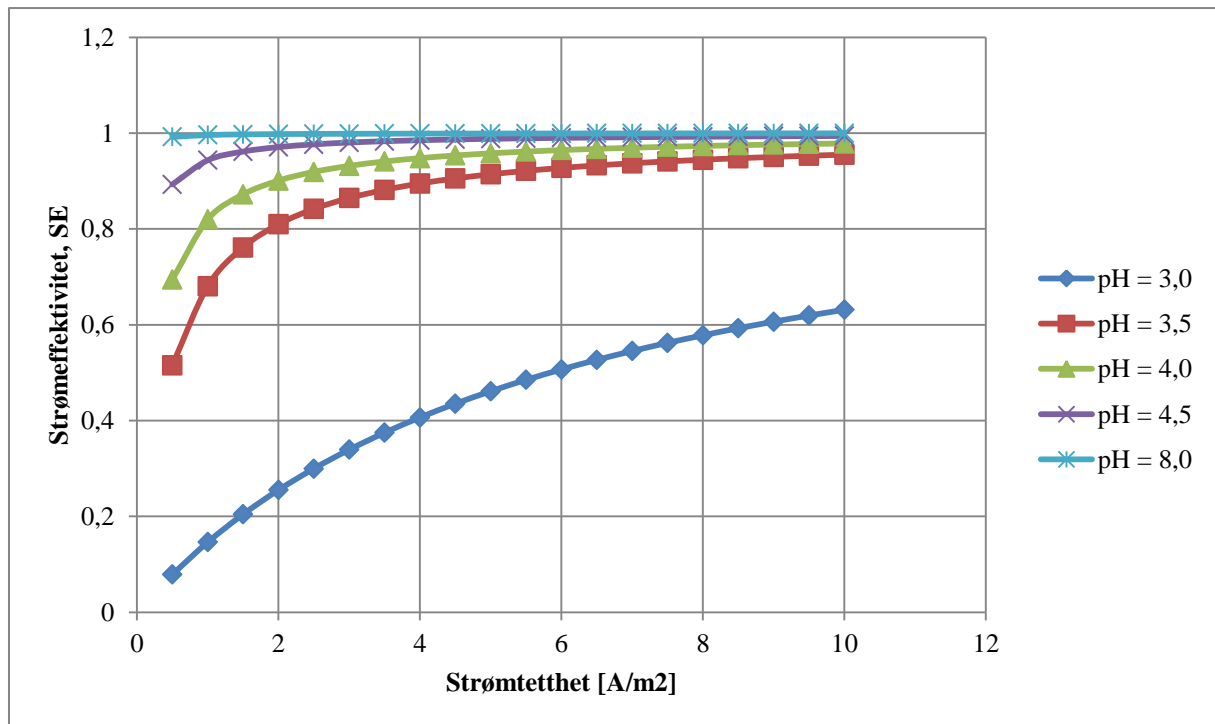
Hvor $i_{strøm}$ og i_{korr} står henholdsvis for den effektive anodiske beskyttelsesstrømmen og strømmen som går til egenkorrosjon av anoden. Ved å anta at egenkorrosjonen er til en viss grad uavhengig av den anodiske strømtettheten, kan man konkludere at høye strømtettheter øker effektiviteten til anoden. Dette kan vises med å bruke ligning (2.16) og verdiene fra Figur 13, ved å plote en graf med SE mot pH vist i Figur 14.

Figuren viser at ved lav pH og strømtetthet, er kapasiteten lav for aluminiumsanoder. Effekten av lav strømtetthet stemmer overens med studier gjengitt i forrige delkapittel. Grafene i Figur 14 kan derimot være litt misvisende, da det er rapportert om økt oksidlag ved økt anodisk strømtettheter [40]. Gibson rapporterte om en lineær sammenheng mellom hydrogenutvikling

og strømtetthet. Ut i fra hans empiriske verdier kan en funksjon interpoleres ved følgende ligning

$$i_{H_2} = 0,083 \cdot i_{p\ddot{a}f\ddot{o}rt} + 0,10 \frac{A}{m^2} \quad (2.17)$$

Funksjonen stemmer også godt overens med andre forsøk. Wolfson målte stigningstallet til 0,076 og skjæringspunktet til y til 0,10 [44]. Startverdien på 0,10 A/m² begrunnet han med egenkorrosjon grunnet aktiveringen med indium.



Figur 14 – Strømeffektivitet som funksjon av anodisk strømtetthet, kalkulert fra ligning (2.16) og verdiene fra Figur 13 [45].

Espelid rapporterte felldata av fem AlZnIn-anoder eksponert over en lengre tidsperiode. Her ble en dykker utstyrt med en sprøyte for å suge ut elektrolytt på innsiden av oksidlaget til anoden. Målinger viste pH-nivå mellom 3,75 og 4,53 [40]. Kombinerer man resultatene til Espelid og Svartdal i Figur 13, vil slike verdier føre til en reduksjon av SE.

2.4.5 Elektrokjemisk kapasitet som følge av temperatur

Det er lite teoretisk og eksperimentell data av AlZnIn-anoder ved høye temperaturer. Gibson oppsummerte betydningen av temperatur fra tidligere forsøk i tre punkt [13]:

- Det anodiske potensialet får en mer edel karakter ved høyere temperaturer.

- Kapasiteten øker med økende temperatur for lave strømtettheter eller synker for økende temperatur med strømtettheter over et gitt nivå.
- Korrosjonsangrepet blir mer preget av gropkorrosjon med økende temperatur.

Gibson sine egne forsøk med en kommersiell AlZnIn-anode konkluderte med at potensialet ble lite påvirket av en temperaturøkning. Det største tapet for alle temperaturer var hydrogenutvikling opp til 80 °C. Over 80 °C skiftet korrosjonsmekanismen og kapasiteten ble redusert [13]. Dette kan stemme godt overens med teorien om oksidlaget som dannes på aluminium, presentert i kap 2.2.

På norsk sokkel er temperaturen ganske konstant og som regel under 10 °C. Forsøket i denne oppgaven hadde ikke temperatur som en variabel.

2.4.6 Kapasitetsverdier fra leverandørindustrien

Leverandørindustrien oppgir en høy kapasitet på sine AlZnIn-anoder. Cathwell AS oppgir for sine anoder en kapasitet på 2651 Ah/kg [7]. Skarprord Corrosion AS oppgir en kapasitet på 2585 Ah/kg [46]. Begge leverandørene viser til NORSOK M-503 og ISO 15589-2, samt at de har benyttet DNV-RP-B401 i verifiseringen.

2.4.7 Teoretiske kapasitetsverdier

Ved å bruke Faradays lov og den kjemiske komposisjonen av en AlZnIn-anode, kan man finne den teoretiske kapasitetsverdien til en anode.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot 96485C} \quad (2.18)$$

Ved bruk av NORSOK M-503 sine maksimale verdier for Zn (5,75 wt%), vil de teoretiske verdiene være mest konservative. Den resterende komposisjonen av anoden vil være Al med 94,25 wt%. Molarmassen av aluminium er 26,97 g/mol som oppløses med en valens på 3 til Al³⁺. Molarmassen til sink er 65,41 g/mol som oppløses med en ekvivalent på 2 til Zn²⁺.

$$\varepsilon = \varepsilon_{Al} + \varepsilon_{Zn} = \left(\frac{96485 \cdot z_{Al}}{M_{Al}} \cdot 0,9425 + \frac{96485 \cdot z_{Zn}}{M_{Zn}} \cdot 0,0575 \right) \cdot \frac{1000}{3600} \quad (2.19)$$

Ved å legge sammen kapasiteten for de to metallene får man en samlet teoretisk kapasitet på 2857 Ah/kg. Ved bruk av den nedre grenseverdien for Zn-konsentrasjon vil kapasiteten stige til 2927 Ah/kg.

2.5 Belegg

Ved CP er det både en katode og anode. Ved å redusere det eksponerte arealet av katoden og opprettholde et størst mulig areal av anoden, vil CP være mest effektivt. Bruken av en ikke-metallisk maling vil drastisk begrense strømbehovet på en katodisk beskyttet struktur, og deretter kreve en mindre anodevekt. Til tross for økte kostnader med brukt av dyr maling, har det vist seg at kostnadene faller drastisk, grunnet behov for færre anoder [16, 47]. På bart stål i sjøvann under CP, vil kalkforekomster sporadisk dannes på ståloverflaten. Dette vil, på lik linje med maling, isolere katoden og senke strømbehovet betraktelig. Anodeoverflaten vil derimot ikke få kalkbelegg, men er utsatt for marin begroing og oksiddannelse.

2.5.1 Maling

Når maling først er påført en struktur, vil den som oftest inneholde feil og er utsatt for skader under bruk. Over tid vil også malingen brytes ned og skape en nødvendighet av å ha CP i tillegg. På norsk sektor er det stort sett NORSOK M-501 som benyttes innen påføring og valg av kvalitet/tykkelse. Ved design av CP med maling er det NORSOK M-503 og praksisen oppgitt i DNV-RP-B401 som benyttes [3, 4]. Når man designer CP og katodisk strømtetthet, som forklart i kap. 2.3 og ved ligning (2.8), er det vanlig å multiplisere med en nedbrytningsfaktor f_c , som er kalkulert etter følgende modell

$$f_c = a + b \cdot t \quad (2.20)$$

Hvor f er nedbrytningsfaktoren, t (år) er designet levetid, a er andelen umalt ståloverflate og b er tidsavhengig nedbrytningskonstant. Konstantene er tabellverdier i DNV-RP-B401 og avhengig av dybde og kvalitet på malingen. På lik linje med at det blir beregnet i_{cm} og i_{ca} , må verdiene f_{cm} og f_{ca} beregnes. Den største usikkerheten med bruk av maling er beregningen av denne nedbrytingen. De fleste langtidstestene, hvor konstantene er kalkulert, er med epoksy-tjære som nå har blitt erstattet med nye og trolig bedre produkter [48]. Knudsen utførte en langtidstest på fem år hvor blant annet nedbrytingen ble studert. Konklusjonen var at konstantene fra DNV var veldig konservative. Laboratorieobservasjonene som ble gjort, stemmer overens med innrapporterte observasjoner på aldrende strukturer [49]. Her ble blant annet nedbrytingen av malingen på Oseberg B plattformen observert til å være på rundt 5 %, i motsetning til utregnet nedbrytning på 22 %.

I følge DNV kan anodevekten reduseres med 50-70 % avhengig av malingen og designet levetid. NORSOK M503 oppgir en reduksjon på 60-95 % er tillatt. Med å anta en veldig

konservativ beregning av nedbrytningsfaktoren, vil verdiene her også være konservative. Dette vil føre til en lavere anodisk strømtetthet fra hver anode.

2.5.2 Kalkforekomster

Den katodiske strømtettheten blir svært redusert ved dannelsen av et kalkbelegg på katoden. Belegget dannes på grunn av katodisk strøm i sjøvann gir en økt pH fra OH^- ioner, etter ligningene (2.3) og (2.3) nevnt i kap. 2.1. Belegget virker som en fysisk barriere som kan polarisere overflaten på grunn av begrensinger av oksygen [1]. Kalkbelegg er en generisk benevnelse for en blanding av CaCO_3 og $\text{Mg}(\text{OH})_2$ som dannes spontant på stål i sjøvann under CP.

Følgende ligninger av karbonater dannes da på katoden [2]



Høyere pH og nærværet av $\text{Mg}(\text{II})$ -ioner i sjøvann, gir rom for et skifte i likevekten og danner så hydroksidet [1]

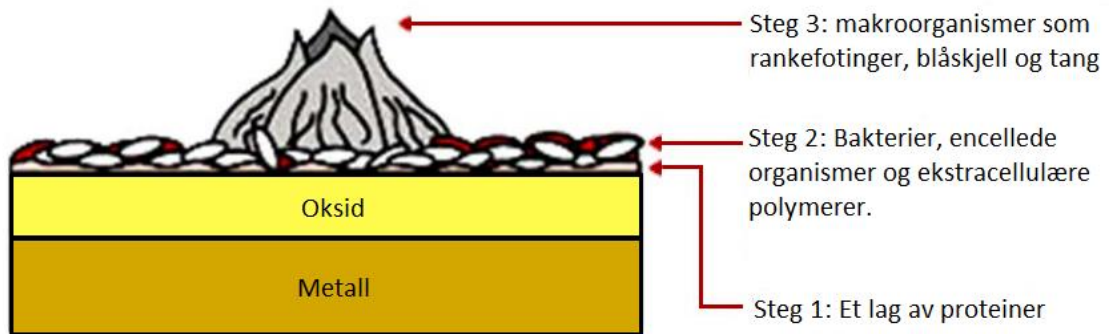


MgCO_3 er mye mer løselig i sjøvann enn CaCO_3 , så overflaten blir da bestående i hovedsak av $\text{Mg}(\text{OH})_2$ og CaCO_3 .

Dannelsen av belegget har generelt blitt vurdert fordelaktig på grunn av redusert strømbehov og dermed redusert kostnader til antall anoder. DNV-rp b401 inkluderer dannelsen av kalkbelegg i sine katodiske strømtettheter.

2.5.3 Marin begroing

Marin begroing er når mikroorganismer, planter, alger eller dyr fester seg på våte overflater. Dette kan være både på et mikronivå med et bakterielt belegg og på et makronivå med større organismer som rankefotinger, blåskjell og sjøgress. Utviklingen av begroing kan illustreres med Figur 15.



Figur 15 – Trinnene i Marin begroing på metalloverflater [50]

Mikrobiologisk belegg har blitt definert av Characklis og Marshall som «Celler innkapslet på en overflate, ofte i en organisk polymermatrise av mikroorganismer» [51]. Et slikt belegg på en metalloverflate kan skape veldig ulikt kjemiske forhold, enn på en tilsvarende ubegrodd overflate [52]. En mikrobiologisk film kan virke både som en diffusjonsbarriere og som en kilde for mikroorganismer som kan utgjøre en stor rolle i korrosjonsprosesser [52]. Faktorer som varierer veldig lite i sjøvann som pH, oksygennivå, peroksid og tyngre metaller som magnesium og jern, kan variere veldig i kontaktpunktet mellom metall og den marine begroingen [53].

Marin begroing er ofte observert på offeranoder. I hvilken grad anodene får begroing avhenger av minst tre faktorer: Miljøet anodene brukes i (geografisk plassering), hvilke metall/legering som blir benyttet og hvilke operasjonelle krav som stilles til anoden. Hvilke og mengden begroing på anoden kan beregnes og kan inkluderes i designet av CP [54]. Swain m.fl. testet hvordan mikroorganismer påvirket resistansen og potensialet i en fri galvanisk kobling, og ved påtrykt strøm fra et galvanometer [54]. De testet sink- og aluminiumsanoder og fant ut at sink-ioner virker som et biocid og dreper påbegynt begroing. Aluminium har derimot ikke denne egenskapen og fikk et belegg av slim, alger og rankefotinger. Sistnevnte var spesielt utslagsgivende for resistiviteten til anoden, da den skapte et fysisk skille mellom sjøvannet og anodeoverflaten og reduserte det aktive arealet.

Blackwood utførte et forsøk over 18 måneder med 316-rustfritt stål galvanisk beskyttet med aluminiumsanoder i sør Asia. Resultatet var marin begroing både på katoden og anoden i tilnærmet like stor grad. Forsøket viste at det katodiske strømbehovet var tilnærmet lik på en begrodd og ubegrodd katode. Den anodiske strømtettheten var derimot noe høyere med begroing, og det ble påvist gropkorrosjon på aluminiumet [55].

2.6 Oppsummering og diskusjon av tidligere arbeid

Offeranoder av AlZnIn-legering har en lav tetthet på 2780 kg/m^3 og en høy elektrokjemisk kapasitet på henholdsvis 3,3 og 2,3 ganger sink og magnesium [7]. Utfelling av Al^{3+} -ioner reagerer med vann og danner et beskyttende oksid av $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9]. Oksidet virker passiverende og legeringselementene Zn og In er tilsatt for å bryte ned oksidet og aktivere aluminiumet til bruk i CP. Mange studier er utført der synergieffektene av legeringselementene er forklart [13, 14, 19, 23-25]. Breslin og Friery forklarte synergieffekten til sink og indium med høyere oppløsningsrater, hemmet repassivering og raskere initiering av aktiviseringen, enn kun bruk av In eller Zn alene [25]. Urenheter i legeringen har vist seg å redusere kapasiteten til anoden, der jern og kopper er mest utslagsgivende [13, 27].

Rapporterte felldata av den anodiske strømtettheten til AlZnIn-anoder har vist seg å ligge mellom $100\text{-}500 \text{ mA/m}^2$ [15, 33, 34], men og være opptil $1000\text{-}5000 \text{ mA/m}^2$ [16, 33]. Den øvre grensen av hva en AlZnIn-anode kan levere er opptil 15 A/m^2 uten å ha stor påvirkning av kapasiteten [31]. Det har derimot vist seg at det er de lave strømtetthetene som er utslagsgivende for reduksjon av kapasitet [42, 43]. Av gjeldende standarder har ISO 15589-2 vedlagt et diagram med kapasitet som funksjon av anodisk strømtetthet som bekrefter dette, men DNV-RP-B401 har ikke dette med [4, 5].

Teorien bak fallet av kapasitet ved lave anodiske strømtettheter er noe varierende, men kombinasjonen av oksiddannelse på overflaten og hydrogenutvikling som fanges av oksidet og forsurer miljøet, er noen av hypotesene [40, 44, 45]. Laboratorietester har vist seg å være vanskelig med aluminiums-anoder. Innen et og samme forsøk, kan det påvises forskjeller mellom hver anodeprøve og bruken av ulike laboratorieoppsett kan være veldig utslagsgivende for resultatet [45].

Malte strukturer kan redusere antallet anoder i CP [3, 4]. Gjeldende standarder opererer med en nedbrytningstid av malingen avhengig av tykkelse og kvalitet. Det har derimot blitt rapportert at de gjeldende modellene er mer konservative enn hva laboratorietester [48] og felldata [49] skulle tilsi. Dette resulterer i en lavere anodisk strømtetthet enn hva man tar utgangspunkt i ved design. Andre isolasjonsmekanismer som kalkforekomster på katoden og marin begroing på både katode og anode, har blitt presentert utslagsgivende for de elektrokjemiske prosessene forbundet med CP. Kalkforekomster har en positiv og isolerende effekt, og er allerede tatt med i beregningen av katodisk strømtetthet i DNV-RP-B401. Effekten av marin begroing på anoden er derimot ikke tatt med. Tidligere forsøk indikerer en

forandring av miljøet på overflaten av anoder utsatt for begroing [54, 55]. Den konkrete effekten begroingen har på AlZnIn-anoder i Nordsjøen, finnes det derimot lite litteratur om.

3 Eksperimentelt

Formålet med den eksperimentelle testingen var å studere egenskapene til en AlZnIn-anode brukt for CP i sjøvann. Denne delen av oppgaven oppgir materialspesifikasjoner av de testede materialene, samt testoppsett og prosedyre for testing. Det ble benyttet to ulike aluminiumsanoder fra forskjellige leverandører. De eksperimentelle metodene er basert på gjeldende standarder og praksis, som: ISO 15589-2, ASTM G5-94, NORSOK M-503, NACE TM0190 og DNV-RP-B401. Standardene er ikke fulgt nøyaktig, men modifisert litt etter hva som var målet med oppgaven. Av forsøk ble massetapsmetoden, hydrogenmålinger og måling av pH utført. En overflateanalyse ble gjennomført i etterkant av forsøket, for å karakterisere korrosjonsangrepet på overflaten, samt en kjemisk analyse (EDS) av forsøksmaterialet.

3.1 Material og tilvirkning

Materialet i dette prosjektet stammet fra to ulike anode-eksemplar og tilvirket til totalt seks ulike prøver nummerert henholdsvis A til F.

3.1.1 AlZnIn-bracelet anode

Det første materialet ble tatt fra en kommersiell AlZnIn-«bracelet»-anode fra lageret til SINTEF Materialer og kjemi (t.v. i Figur 16). Det ble totalt tatt ut fire prøver nummerert A-D. Prøvene ble kappet opp og dreiet ved Institutt for Produksjon og Kvalitetsteknikk ved NTNU, i henhold til størrelsene som var oppgitt i DNV-RP-B401 Appendiks C. Prøvene ble sylindriske med en diameter på 25 mm og en lengde på 100 mm. På enden av sylindren ble det boret et hull på 2 mm og tappet med en elektrisk ledende stav. Prøvene ble så veid og overflaten ble kalkulert til å være 8836 mm².

3.1.2 AlZnIn stand-off-anoder

I forbindelse med nedbygging av plattformer på Ekofiskfeltet, ble en hel brukt offeranode tilsendt fra ConocoPhillips Skandinavia AS, som vist t.h. i Figur 16. Ut av anoden ble to testprøver skjært ut ved verkstedet til SINTEF Material og kjemi, nummerert E og F. Formålet med testingen av Ekofiskanodene, var å teste godt brukte anoder med en allerede eksponert overflate. Overflaten var dekket av marin begroing, som blåskjell og sjøgress, vist i Figur 17, men hadde ikke vesentlig oksidlag.



Figur 16 – T.v. braceletanode. T.h. stand-of-anode fra ConocoPhillips



Figur 17 - Overflaten til offeranoden fra Ekofisk

For å isolere endestykkene til prøvene, ble de malt med Jotamatic 87, som er en to-komponent overflate tolerant polyamin herdet epoksymastikmaling. Overflatene til prøvene var uten marine vekster, men var beholdt uslipt/renset som vist i Figur 18. Grunnet konturene på overflaten, ble den målt med avtrykk i millimeterpapir til henholdsvis 5400 mm² og 5500 mm².



Figur 18 – Malt og isolert prøve og endeflaten til prøve E

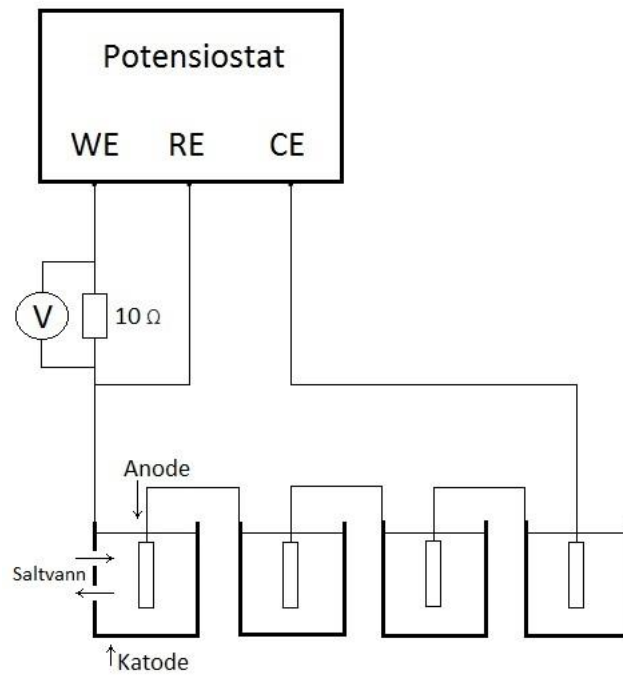
3.2 Potensial- og strømlogging

Oppgaven tok ikke for seg polarisasjonsegenskapene til anoden. Det var derfor ikke montert opp faste referanseelektroder til hver prøve. En flyttbar Ag/AgCl-elektrode ble derimot benyttet, for å se til at prøvene ikke var passivert og at stålet ble tilstrekkelig polarisert. Strømmen ble logget ved å måle potensialet over en 10 Ω motstand, og loggført med dataprogrammet CorrLogger til SINTEF.

3.3 Laboratorieoppsett

3.3.1 Oppbygging av Oksid

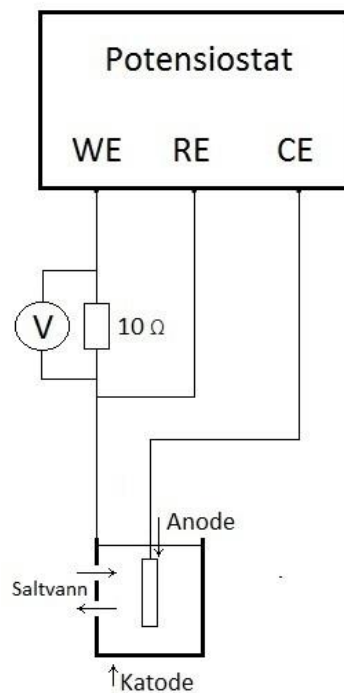
De første tre ukene av forsøket ble prøvene A-D fra bracelet-anoden, eksponert for den samme strømstyrken. Oppsettet fulgte anbefalingen til DNV-RP-B401, men anodene var seriekoblet som illustrert ved Figur 19. I sjøvannet ble det koblet en sirkulær katode av stål rundt prøvene med et overflateareal på 2640 cm². Dette tilsvarte 30x-overflatearealet til prøven, som var kravet til DNV. Prøvene ble nedsenket i vannet, hengende fra et stativ, og koblet elektrisk til katoden i naboprøven. Den siste prøven ble koblet sammen med motelektroden på potensiostaten. Det ble benyttet en enkelt potensiostat som strømkilde og et voltmeter koblet over en motstand på 10 ohm for å regulere strømmen.



Figur 19 - Elektrisk kretsdiagram av seriekoblede anoder

3.3.2 Individuell massetapsoppsett

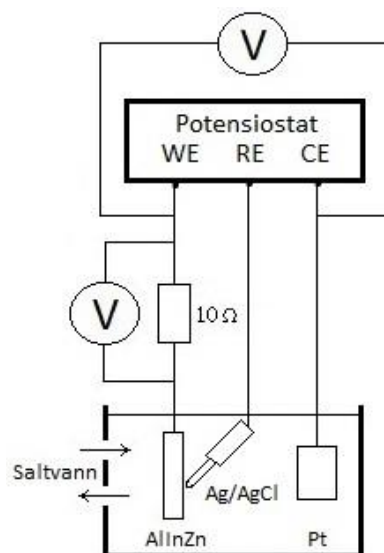
Etter tre uker ble det koblet in en egen potensiostat for hver anode som illustrert ved Figur 20. Anodestykkene E og F, fra ConocoPhillips, ble også koblet opp på tilsvarende måte.



Figur 20 - Elektrisk kretsdiagram for simulering av CP

3.3.3 Polarisasjonsmålinger og LPR

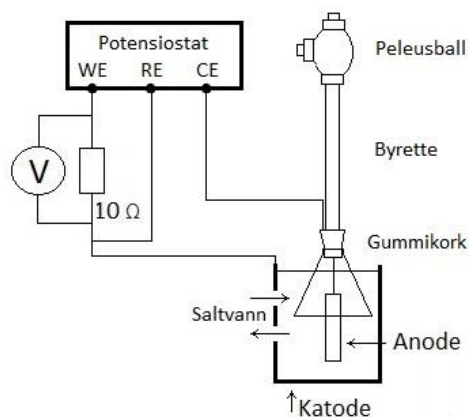
Polarisasjonsmålinger ble utført i samme beholder som massetapsoppsettet, men med utkoblet stål-katode. Motelektroden var av platina og referanseelektroden Ag/AgCl, som vist i Figur 21.



Figur 21 - Polarisasjonsrigg

3.3.4 Hydrogenmålinger

Oppsettet i Figur 20 ble ombygget til å måle hydrogen i løpet av testen. Ombygging ble gjort som forklart i NACE-TM0190 og kap. 2.4, men tilpasset det eksisterende oppsettet som vist i Figur 22 [36]. Det ble benyttet en trakt med en gummikork med to gjennomgående hull. Ett hull til en ledning fra anoden til motelektroden på potensiostaten og ett til en 25 mL byrette snudd på hodet. For å suge ut luft og skape et undertrykk i byretten, ble en peleusball montert som illustrert ved Figur 22.



Figur 22 – Modifisert Oppsett av Figur 20 for hydrogenmålinger

3.4 Prosedyre

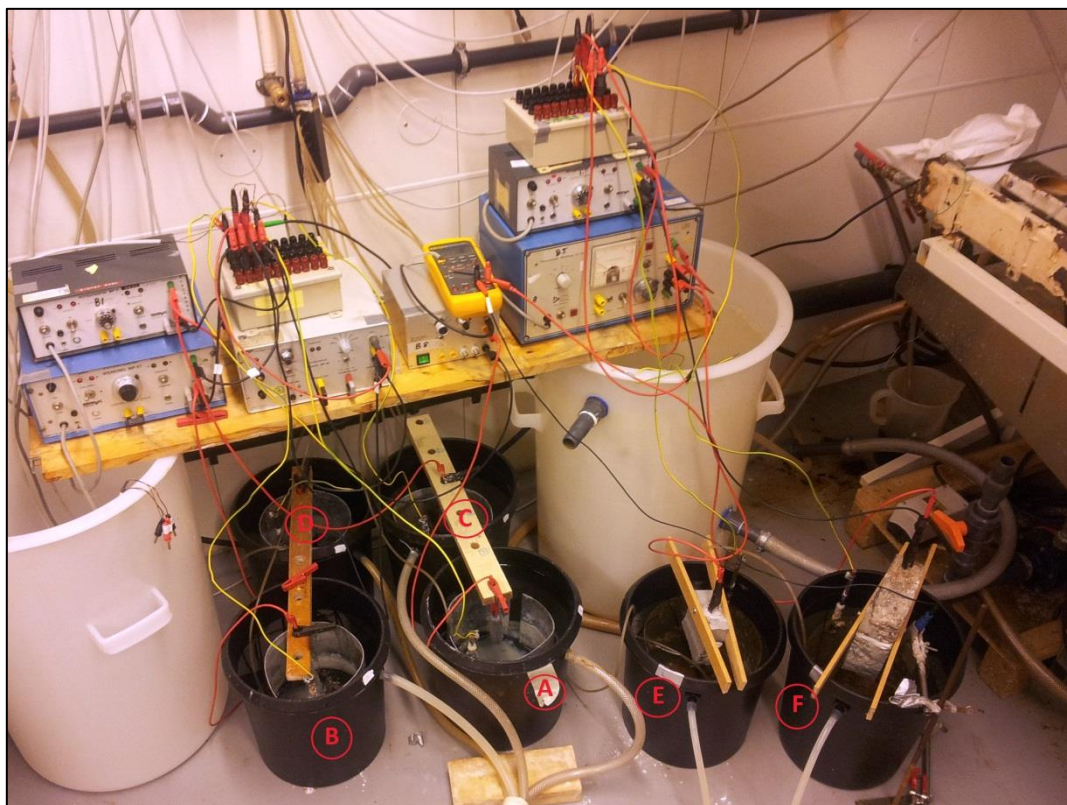
Eksperimentet ble utført på SEALAB Brattøra i Trondheim. Testprøvene beskrevet ovenfor ble eksponert i naturlig sjøvann, tatt fra 80 m dyp i Trondheimsfjorden. Vannet med en temperatur på 8-12 °C hadde en gjennomstrømning på 0,3 l/min for hver prøve.

3.4.1 Oppbygging av oksid

For å simulere anoder som har vært i bruk i lang tid, ble det kjørt et tre-ukers forsøk hvor prøve A-D ble eksponert for den samme strømstyrken. Prøvene ble påtrykt en strømtetthet på 11 A/m^2 , som tilsvarte en strømstyrke på 0,097 A. Strømstyrken ville i følge kapasitetsligningen (2.12) gi en levetid på 4-5 måneder med en antatt kapasitet på $\epsilon = 2600 \text{ Ah/kg}$. Den sterke eksponeringen gav prøvene et betydelig korrosjonsangrep og dannet et oksidlag i løpet av tre uker.

3.4.2 Individuell massetapsoppsett

Etter tre-ukerstesten ble prøvene individuelt polarisert, med tilsvarende oppsett som illustrert i Figur 20. En anodisk strømtetthet ble definert ut i fra eksponert areal og verdier hentet fra tidligere forsøk [40] og praktiske feltefaringer med AlZnIn anoder [15, 16, 33]. Oppsettet er vist ved Figur 23.



Figur 23 – Forsøkoppsett

Prøvene ble, som tidligere nevnt, inndelt i fra A til F, hvor prøve A, B, C og D er de tilvirkede anodene fra DNV-RP-B401, mens E og F er prøvestykkene mottatt fra ConocoPhillips. Det var kun prøvene A til D som ble rensset, veid og kalkulert kapasitet ut i fra massetapsmetoden. Dette ble utført i en løsning av 20 g kromtrioksid og 30 mL fosforsyre i en liter vann ved 80 °C i 10 minutter. Så ble prøvene skylt, vasket i etanol for så veid. Formelen (2.12) ble så benyttet for beregning av kapasitet. De påtrykte anodiske strømtetthetene for alle prøvene er listet opp i Tabell 4.

Tabell 4 - Forsøksverdier - anodisk påtrykt strømtetthet

Prøver	Vekt [g]	Ekspontert areal [mm ²]	Anodisk strømtetthet [A/m ²]	Innstilt strøm [A]
A	133,2	8836	10	0,088
B	132,6	8836	5	0,044
C	133,6	8836	2	0,0176
D	128,1	8836	0,1	0,00088
E		5400	10	0,027
F		5400	0,1	0,0005

3.4.3 Polarisasjon og LPR

Polarisasjonsmålinger ble kjørt ved å koble opp testtriggen kap. 3.3.3. Etter avslått strøm tok det 15-60 minutter til korrosjonspotensialet hadde stabilisert seg. Så ble potensialet justert til -50 mV i katodisk retning og holdt i fem minutt. Dette ble gjort helt til potensialet var -250 mV fra OCP. Så ble strømmen koblet av kretsen til OCP hadde stabilisert seg igjen. Prosessen ble gjentatt, men da i anodisk retning og +50 til +250 mV fra OCP. Strømverdiene ble omgjort til log(I) og polarisasjonskurver ble plottet. Den lineære delen av taffelkurvene ble ekstrapolert til krysningpunktet og I_{kor}_r ble registrert. Polarisasjonskurver ble tatt opp i begynnelsen og slutten av forsøket.

Ved LPR ble potensialet justert ± 10 mV fra OCP, først i katodisk så anodisk retning. I_{kor}_r ble så utregnet med Stern-Gearys ligning (2.14). Målingene ble gjort nesten hver uke gjennom testperioden, for å se utviklingen av egenkorrosjonen, I_{kor}_r , på prøvene.

3.4.4 Hydrogenmålinger

Hydrogenmålinger ble tatt for strømtettheter på 0,1, 0,5, 1, 2 og 5 A/m². Dette ble utført i slutten av testperioden, da prøvene hadde blitt eksponert i 8 uker for påtrykt strøm. Målingene ble utført i henhold til NACE TM0190, med en oppsamlingsperiode på 24-72 timer avhengig av strømstyrke [36]. Hydrogenoppsamleren ble benyttet på testanodene B, C og D, som var under eksponering i henholdsvis 5, 2 og 0,1 A/m². Prøve C ble òg justert ned til 1 og 0,5 A/m². Oppsamlingstid og strømtettheter er vist i Tabell 5.

Tabell 5 - Verdier for hydrogenmåling

Prøve	Eksponeringstid [t]	Strømtetthet [A/m ²]	Strømstyrke [mA]
B	24	5	44
C	48	2	17,8
C	48	1	8,8
C	72	0,5	4,4
D	48	0,1	0,88

3.4.5 pH-målinger

For måling av pH ble både pH-papir og en mikro pH-elektrode benyttet. pH-papiret var av typen MERCK med pH fra 2.5 til 4.5. I kap. 2.4.4 blir det forklart at under pH 4.0, øker egenkorrosjonen av aluminium og aluminiumsanoder betraktelig. En pH-buffer på 4.005 ble da benyttet som en referansekontrast til pH-papirene. En lang tynn pipette av glass ble benyttet for å suge ut væske fra undersiden av oksidlaget. Totalt ble 100 pH-papir benyttet over en treukersperiode.

Mikroelektroden som ble benyttet var av typen Orion ROSS 8220BNWP. Elektroden kan måle fra 0-14 pH og har en elektrodetupp på 3 mm diameter. Elektroden ble benyttet sammen med Orion StarTM A221 pH Portable Meter, som vist i Figur 24.



Figur 24 – Orion Ross 8229 BNWP mikroelektrode og Orion Star A221 pH portable meter.

Elektroden ble montert i et stativ og ført inn under oksidlaget. Det ble ventet opp til 45 minutter før avlesing av hver måling. Måling ble tatt flere områder på hver av prøvene.

3.4.6 Feilmargin i målingene

Den kalkulerede effektiviteten med massetapsmetoden og hydrogentesten har mulige feilkilder i måling av strøm, vekt og tidtaking. I følge DNV-RP-B401 skal strømmen kalkuleres ved at potensialet måles over en motstand med 0,2 ohms nøyaktighet. Dette vil gi en strømverdi med en feilmargin på $\pm 2\%$ [4]. NACE TM0190 er noe strengere i sin praksis med $\pm 1\%$ [36]. Vekten skal måles til nærmeste 0,1 mg før og etter eksponeringen. For en teoretisk kapasitet på 2500 Ah/kg, utgjør dette en kapasitetsnøyaktighet på ± 50 Ah/kg.

3.5 Overflatekarakterisering

Prøvene ble studert både på makroskopisk og mikroskopisk nivå. I løpet av de 11 ukene forsøket varte, ble utviklingen av oksidlaget på prøvene observert. Etter testen var over ble en visuell sammenligning gjort av oksidet, før syrevasken forklart i kap 3.4.2. Etter rengjøring ble korrosjonsangrepet analysert.

Det ble gjort et avkapp av en av prøvene for analyse i SEM. Avkappet ble pusset, polert og rensert med ultralyd før observasjon i mikroskop. Zeiss Supra 55VP ble benyttet hos Institutt for materialteknologi, IMT, ved NTNU. Komposisjonen og fordelingen av legeringselementene ble kartlagt med EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). SEM bildene ble tatt med ulik forstørrelse på 10-15 kV med en arbeidsdistanse på 10 mm.

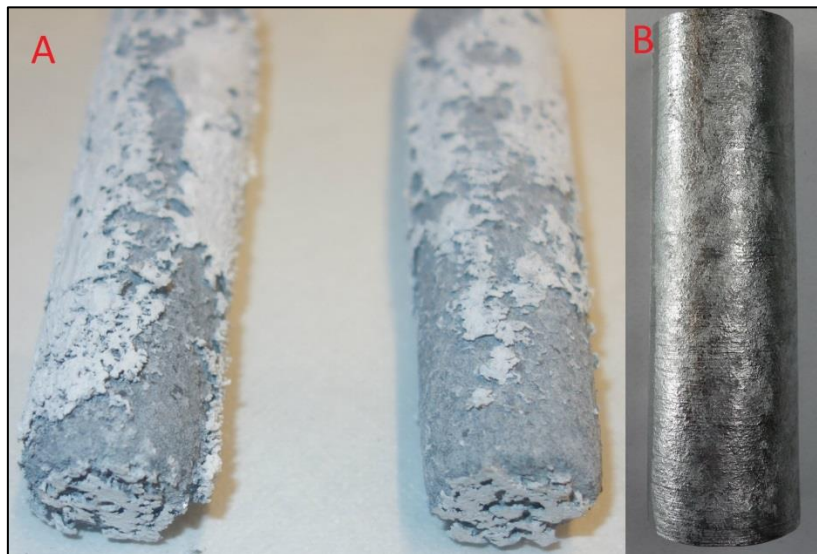
Det ble kun gjort analyse av en av prøvene fra bracelet anoden (prøve A – D), da EDS ville gitt samme resultat på alle de fire prøvene. Ingen prøve ble analysert av anoden fra Ekofisk (E og F). Siden prøvene ble rensset i syrebad og veid før SEM, ble ikke oksidet analysert.

4 Resultater

Formålet med forsøkene var å analysere egenkorrosjon av AlZnIn-anoder utsatt for CP og de bakenforliggende mekanismene. Dette ble primært gjort gjennom måling av i_{korr} ved opptak polarisasjonskurver og LPR. pH-målinger ble utført for å påvise sur løsning i oksidet, som kunne ha påvirkning på egenkorrosjonen. Kapasiteten ble kartlagt gjennom massetapsmålinger og måling av hydrogenutvikling. Korrosjonsangrepet ble til slutt analysert for å finne påvirkningen av ulik påtrykt anodisk strømtetthet. Dette kapittelet presenterer resultatene fra de ulike testene. Polarisasjonskurvene og mer detaljert data fra testene er lagt i vedlegg.

4.1 Simulering av aldrende anoder

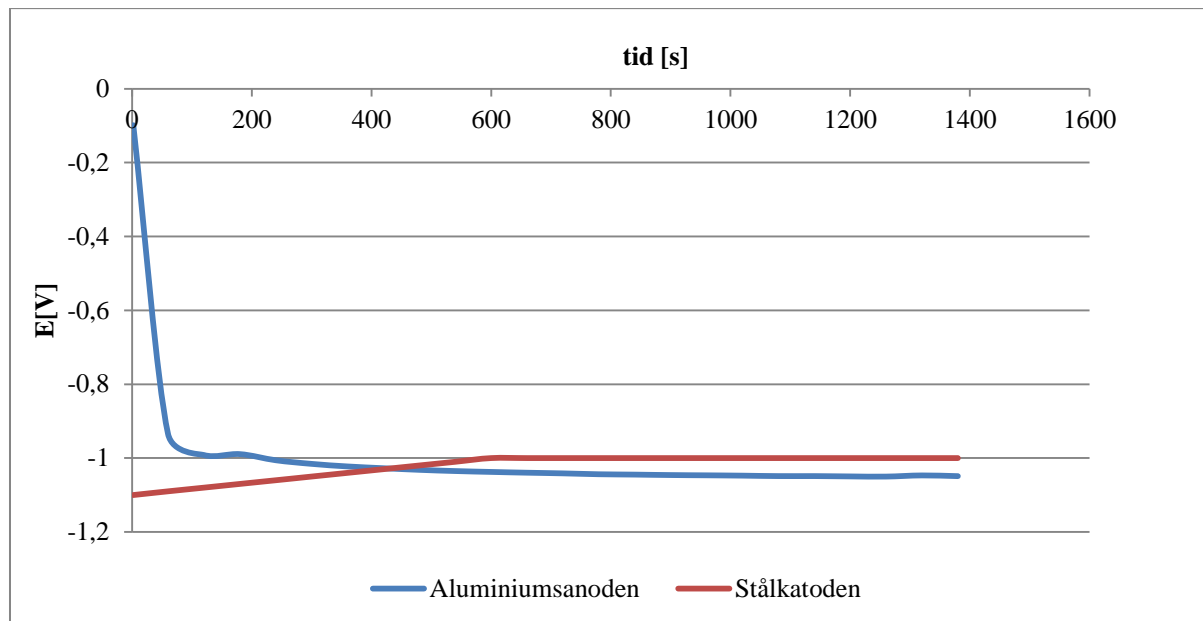
Figur 25 A) viser anodene etter eksponering av 11 A/m^2 i tre uker og Figur 25 B) viser hvordan de var før eksponeringen. Det kan sees fra bildet at anodene er utsatt for lokale angrep, og har dannet et tynt oksidlag på de ikke aktive områdene.



Figur 25- A) AlZnIn-anodene etter tre ukers eksponering. B) AlZnIn-anodene før eksponering

I løpet av det første døgnet, sank potensialet på aluminiumsanoden til $-1,05 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ og stålkatoden til $-1,00 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, som vist i Figur 26. Det ble så tatt opp polarisasjonskurver og deretter LPR hver uke for å måle egenkorrosjonen. Dette ble kun utført på en av prøvene, men siden de var seriekoblet er det antatt at det var lite individuelle forskjeller. Resultatet av

grafisk avlesning fra polarisasjonskurvene og utregning med LPR gav noe ulikt resultat som vist i Tabell 6.



Figur 26 – Potensialet som funksjon av tid på katode og anode, etter første døgns polarisasjon

Tabell 6 – $i_{\text{kor}}\text{-verdi}$ er i løpet av de tre første ukene beregnet grafisk og LPR

Uker	Korrosjonshastighet målt med polarisasjonskurver [mA/m ²]	Korrosjonshastighet målt med LPR [mA/m ²]
1	277	331
2	300	466
3	281	434

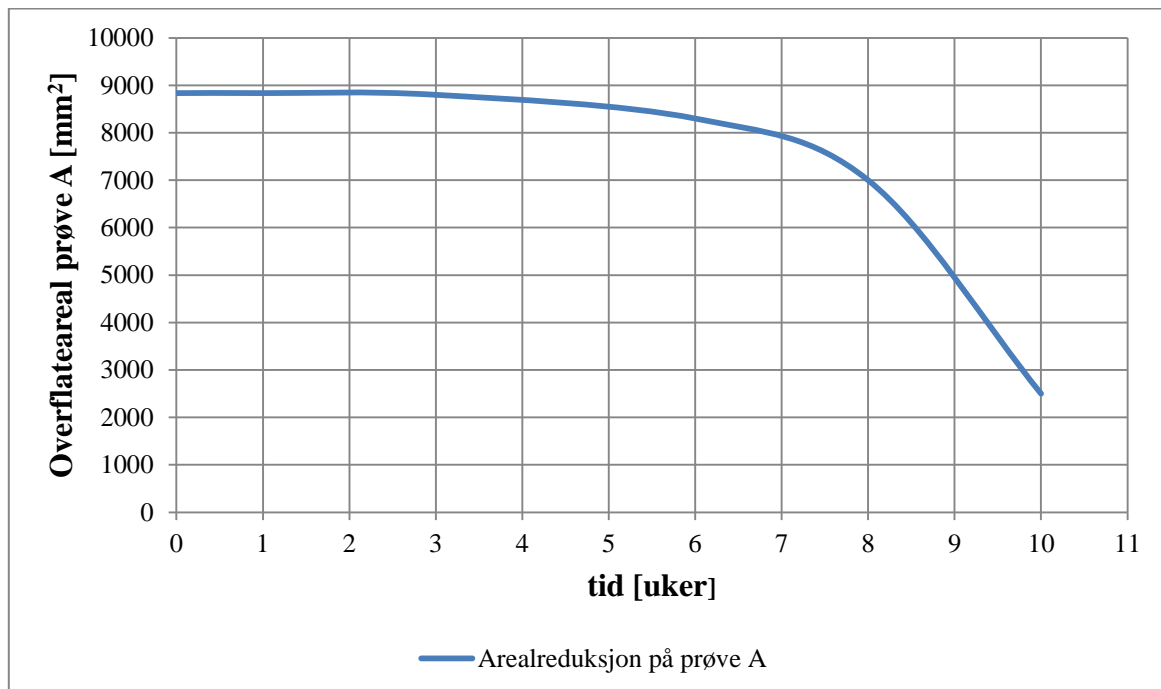
4.2 Egenkorrosjon av prøvene

4.2.1 Areal og strømtetthet

Den påtrykte strømtettheten på prøvene A, B og C ble utregnet på et areal på 8836 mm², som er overflatearealet til anodene i startfasen. Prøven utsatt for den laveste strømtettheten på 0,1 A/m², prøve D, ble fire mm kortere enn de andre under tilvirkningen. Overflatearealet her ble utregnet til 8522 mm². Etter hvert fikk anodene et større og større korrosjonsangrep og anodens masse ble redusert. Grunnet ruheten på prøvene ble det derimot antatt et konstant areal gjennom hele testen på 10 uker. Prøve A (10 A/m²) fikk et stort massetap og

strømtettheten antas å akselerere kraftig rundt uke 6. Ut i fra et overslag av overflaten, etter observasjon i uke 10 og observasjonen gjort underveis, er en graf utbedret for å kompensere for reduksjon av areal vist i Figur 27. Med et avsluttende areal på ca. 2500 mm², tilsvarer det en strømtetthet på 35 A/m², en økning på 3,5 ganger startverdien.

Prøve E og F (prøvene av anoder fra Ekofisk) ble i begynnelsen utsatt for en strømtetthet på henholdsvis 10 A/m² og 0,1 A/m². Det viste seg at de ikke var i nærheten av å polarisere stålet tilstrekkelig. Trolig var overflaten passivert. Det var også vanskelig å ta opp polarisasjonskurver da prøvene var ekstremt sensitive for forandring. I uke 5 ble strømtettheten økt til 18 A/m² for å prøve å få aktivert de. Prøvene ble mer stabile og resultatene er vist i Tabell 7.



Figur 27 – Reduksjon i overflateareal på prøve A.

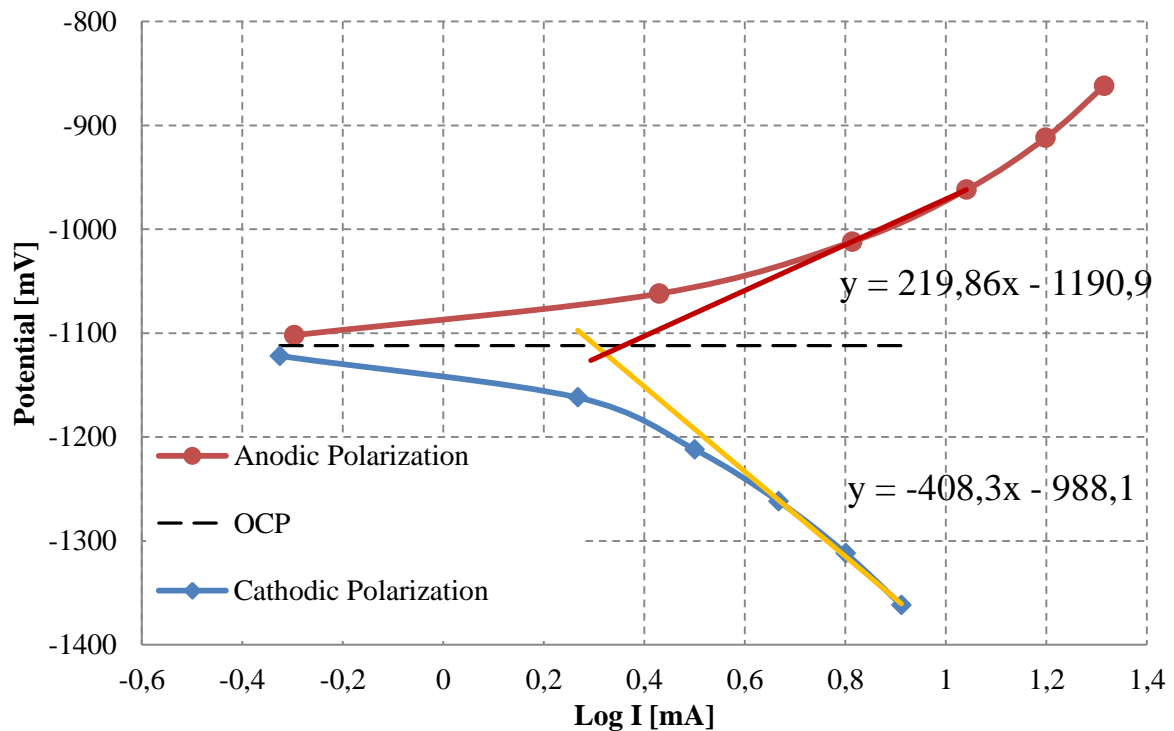
4.2.2 Polarisasjonskurver

Polarisasjonskurver ble tatt opp i uke 3 og 10. En linearisering til OCP, av den lineære delen av tafel-kurvene, gav egenkorrosjonen i_{korr} av anodeprøvene, som vist i et eksempel i Figur 28. Alle grafene er vedlagt i vedlegg B. Verdiene fra uke 4 og 10 er listet i Tabell 7.

Tabell 7 – Korrosjonshastigheter fra grafisk avlesning av polarisasjonskurver.

*Polarisasjonskurver på prøve E of F ble ikke tatt opp før uke syv.

Prøver	Korrosjonshastighet grafisk avlest,	Korrosjonshastighet grafisk avlest,
	i_{korr} uke 4 (7*) [mA/m ²]	i_{korr} uke 10 [mA/m ²]
A	189	250
B	238	168
C	115	120
D	97	78
E	26*	42
F	28*	41



Figur 28 – Katodisk og anodisk tafelkurver fra prøve b i uke 3, som er linearisert til OCP

4.2.3 LPR

LPR ble kjørt før opptaket av polarisasjonskurvene i uke 1 til 3 og i uke 10. I uke 4, 6, 7 og 9 ble tidligere stigningstallet til tafel-kurvene fra polarisasjon benyttet. De tre første ukene er lik på alle prøvene da de var seriekoblet. Prøve E og F ble koblet inn uke 4, men ble ikke tatt

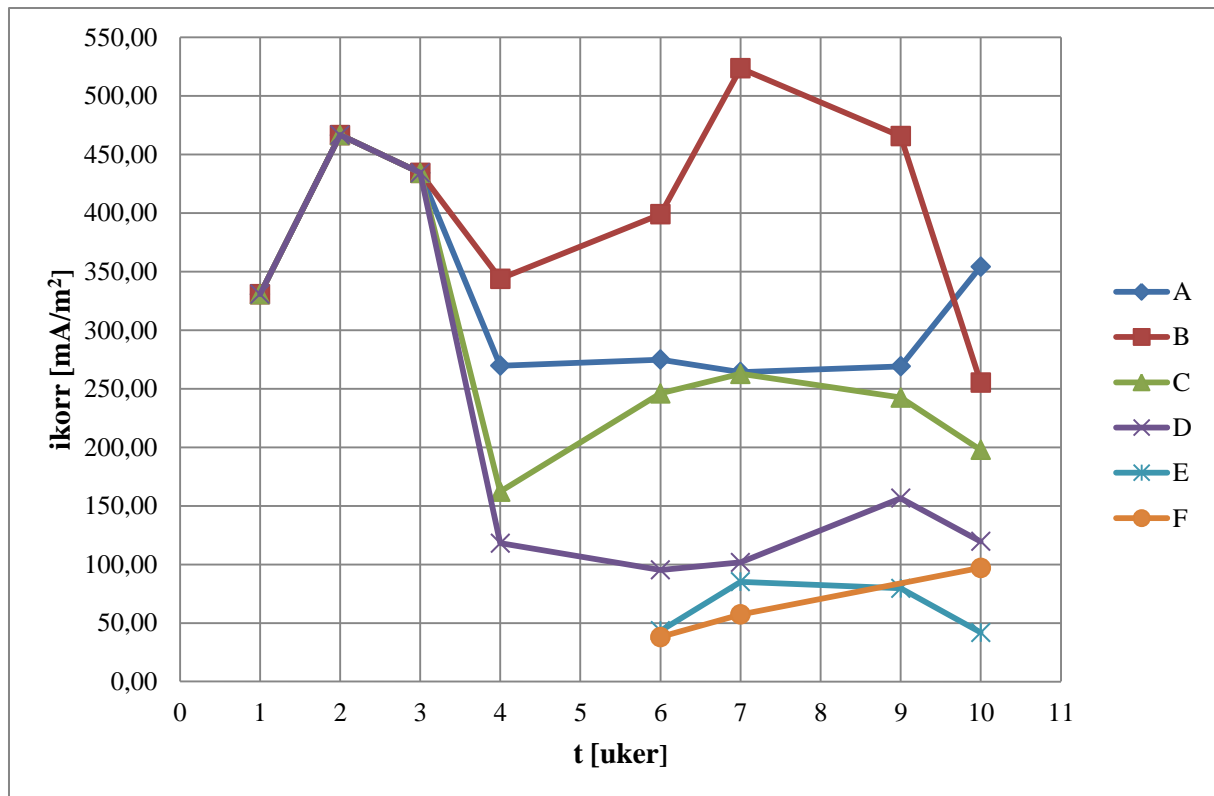
LPR av før uke 7. Resultatet ble omgjort til $i_{\text{kor}}r$ ved Stern-Gearys ligning (2.14) og er gjengitt i Figur 29.

Prøve B (10 A/m^2) gav den største gjennomsnittlige $i_{\text{kor}}r$ og tillegg det største spennet i målingene. En variabel mengde oksidlag, som falt av i store deler av gangen underveis i forsøket, kan vær noe av grunnen. Prøve A fikk redusert antall passive soner og derav reduksjon i oppbygging av oksid rundt uke 7.

Korrosjonshastighetene, $i_{\text{kor}}r$, er samlet i Tabell 8, hvor de tomme rutene indikerer hvor LPR ikke ble utført.

Tabell 8 – Korrosjonsstrømtettheter, $i_{\text{kor}}r$ oppgitt i mA/m^2

Prøver	Uke 4	Uke 6	Uke 7	Uke 9	Uke 10	Gj.snitt
A	270	275	264	269	354	236
B	343	399	523	465	255	303
C	162	246	262	242	197	221
D	118	95	101	157	120	118
E			85	79	42	69
F			57		97	77



Figur 29 – Egenkorrosjon som funksjon av tid, fra Resultatene av LPR.

4.3 Kapasitetsberegninger

4.3.1 Massetapsmetoden

Etter 10 uker ble prøve A til D rensert for korrosjonsprodukt og veid på nytt. Strømmengden ble loggført og sammen med vektdifferansen er kapasitetsverdiene beregnet fra formel (2.12) og vist i Tabell 9.

Tabell 9 – Kapasitet til anodene fra massetapsberegninger

Prøver	Strømmengde [Ah]	Vekttap [g]	Kapasitet [Ah/kg]
A	164,732	118,0	1396,4
B	108,620	44,0	2469,2
C	70,197	28,1	2496,0
D	52,850	21,1	2503,2

4.3.2 Målinger av hydrogenutvikling

Ved å anta at primærkilden til tap i effektiviteten til anoden er strøm som går til utvikling av hydrogen er oppsamlet hydrogengass er omgjort til i_{H_2} . Effektiviteten er utregnet ved formel (2.13) i kap. 2.4.1.

Med en antatt teoretisk kapasitet på 2793 Ah/kg, fra legeringskomposisjonen i kap. 5.4, vil effektiviteten redusere kapasiteten til verdiene oppført i Tabell 10.

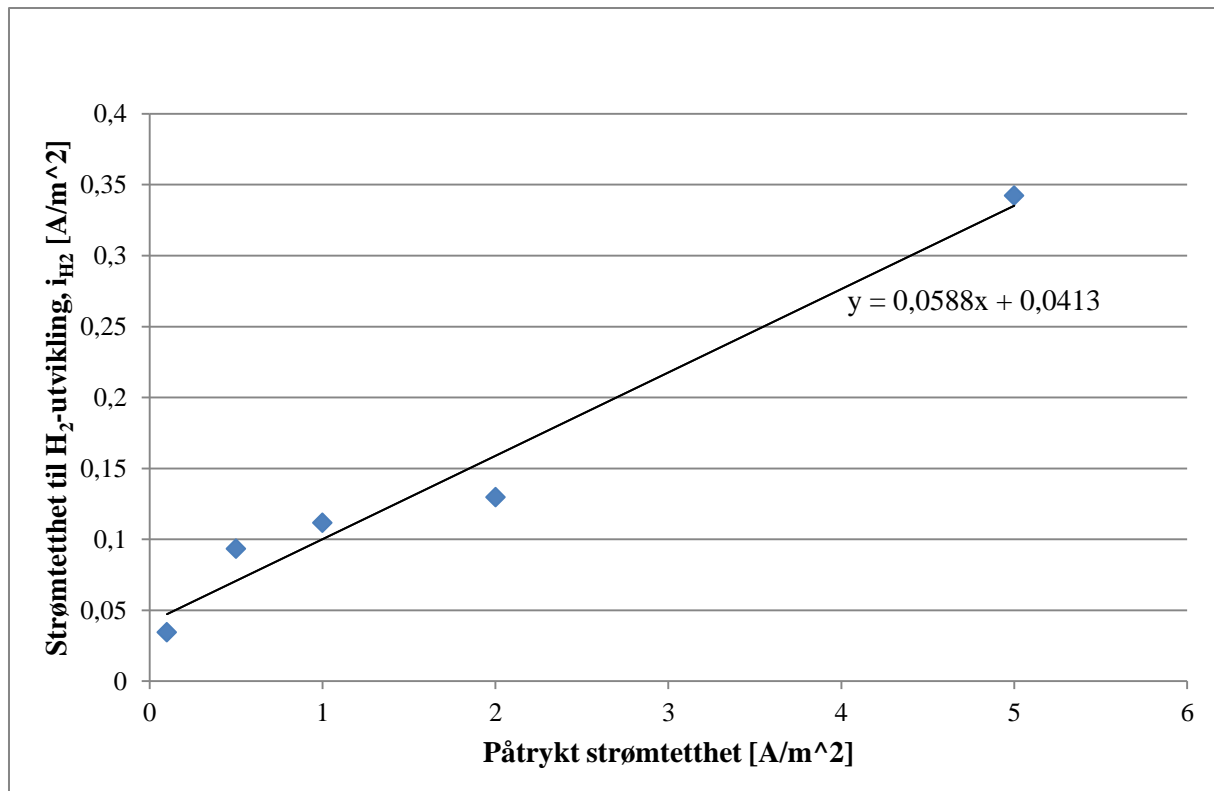
Tabell 10 – Resultat fra oppsamling av hydrogen

Prøve	Oppsamlingtid [min]	Oppsamlet H ₂ [mL]	$i_{\text{påtrykt}}$ [A/m ²]	i_{H_2} [A/m ²]	Effektivitet [%]	Kapasitet [Ah/kg]
B	1440	33	5	0,342	93,57	2613
C	2877	25	2	0,130	93,88	2622
C	2878	21,5	1	0,112	89,92	2511
C	1440	9	0,5	0,093	90,00	2513
D	2880	10	0,1	0,035	74,23	2073

Sammenligner man andelen strøm som går til dannelse av hydrogen mot påtrykt, kan man plote en graf, vist i Figur 30. Ved å gjøre en lineær regresjon av resultatene er det utregnet følgende ligning

$$i_{H_2} = 0,0588 \cdot i_{\text{påført}} + 0,0413 \frac{A}{m^2} \quad (2.25)$$

hvor i_{H_2} er andelen strømtetthet som går til hydrogenutvikling og $i_{\text{påtrykt}}$ er strømtettheten som er påtrykt med potensiostat.



Figur 30 – Hydrogenutvikling som funksjon av strømtettheter mot påtrykt anodiske strømtettheter

4.4 pH-målinger

Under oppsamlingen av hydrogen ble det, på prøve C utsatt for 1 A/m^2 , målt 21 mL hydrogen på 24 timer. Ved berøring av anoden ble det frigitt ytterligere 1 mL hydrogengass fra innsiden av oksidet. Dette er en klar indikasjon på at hydrogen ble innkapslet under det tykke oksidlaget. Undersøkelser utført in situ viste bobler mellom sprekene i oksidet, vist i Figur 31. En slik innkapsling av hydrogen vil, i følge teorien fra kap. 2.4.4, bekrefte at en forsuring av løsningen nær overflaten har funnet sted. Mer om oksidlaget i kap. 4.5.

4.4.2 Mikroelektrode

PH-elektroden ble ikke tatt i bruk før i uke 9, rett før avslutningen av forsøket. På dette tidspunktet var prøve A uten oksid og påtrykt strømtetthet hadde økt betraktelig, grunnet mindre overflate og konstant strøm, som forklart i kap. 4.2.1.

I forsøket ble det brukt naturlig sjøvann med målt pH 8,3. Det var et klart fall i pH når elektroden nærmet seg overflaten. Prøvene med høyere strømtetthet viste også en større indikasjon på fall i pH, som presentert i Tabell 12.

Tabell 12 – Tre laveste resultat fra målinger med mikro-pH-elektrode

A	B	C	D
[pH]	[pH]	[pH]	[pH]
7,10	4,75	4,85	5,73
6,8	4,7	4,7	5,6
6,47	4,64	4,65	5,21

4.5 Overflatekarakteristikk

En overflateanalyse ble gjort for å kartlegge korrosjonsangrepet på overflaten. Siden korrosjonsangrepet var observerbart på et makroskopisk nivå, ble optisk stereo mikroskop benyttet til dette formålet.

4.5.1 Makroskopisk karakterisering av overflaten

Testprøvene ved begynnelsen og i uke 10 av forsøket er vist i Figur 32. I de første tre ukene av forsøket var prøve A til D utsatt for samme strømtetthet, og Figur 32 A) er derfor representativ for alle fire prøvene. På bilde B), C), D) og E) vises prøvene ved slutten av forsøket. Prøve A har skiftet karakteristikk og har ikke noe oksid, grunnet den høye strømtettheten på 35 A/m^2 . De tre andre prøvene har oksidet intakt, men det er tynnere og hardere ved lavere strømtettheter.



A) Prøve B i uke 2 (Tilnærmet lik som prøve A, C og D i samme tidsperiode)



B) Prøve A - 10 (35*) A/m², ved



C) Prøve B - 5 A/m², ved slutt



D) Prøve C - 2 A/m², ved slutt



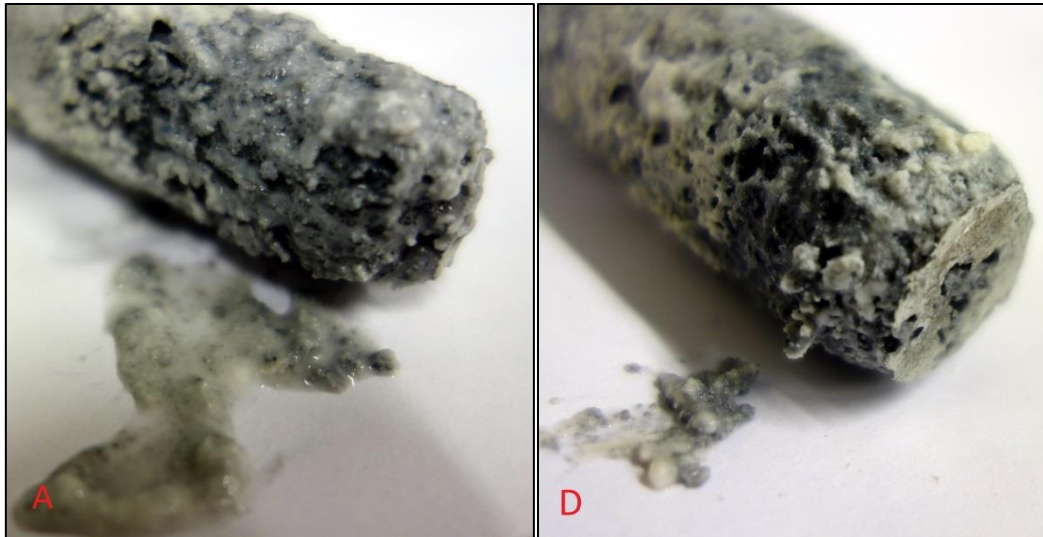
E) Prøve D - 0,1 A/m², ved slutt

Figur 32 – Testprøvene etter ulik tidsperiode. Et tynnere og hardere oksidlag ble observert ved lavere påtrykt strømtetthet.*Sluttstrømtettheten ble 35 A/m².



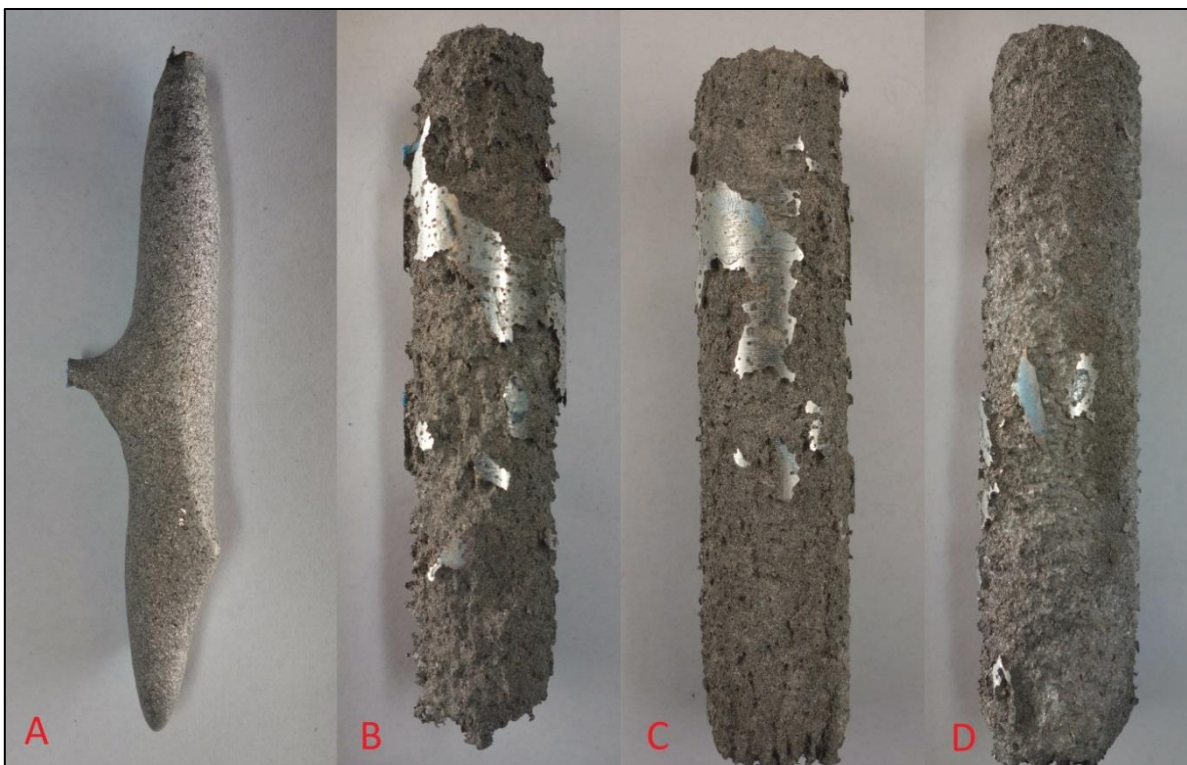
Figur 33- Prøvestykkene A-D etter forsøket, med oksidlaget intakt.

Etter forsøket viste prøvene en stor variasjon av tykkelsen på oksidlaget, vist i Figur 33. Prøve A hadde kun passive soner med oksid på toppen og på siden av prøven. Resten var oppløst. Overflaten var ellers preget av mange små groper som til sammen virket, ved visuell inspeksjon, som uniform korrosjon. Dette til tross, var det mange mikro-hull på overflaten. Det er derfor antatt at en tett punktkorrosjon med veldig små diametere har gitt denne strukturen. Prøve B hadde det tykkeste oksidlaget, hvor det var hardt innerst og mer løst ytterst, som kan sees i Figur 32 C). Prøve D og C, utsatt henholdsvis for 2 og 0,1 A/m² hadde tilnærmet likt oksidlag. Ved avskrapning av oksidet ble det både på prøvene med høy og lav strømstyrke funnet aluminiums-partikler, som vist i Figur 34.



Figur 34 – Oksidlaget med aluminiums-partikler på prøve B (5 A/m^2) og prøve D ($0,1 \text{ A/m}^2$)

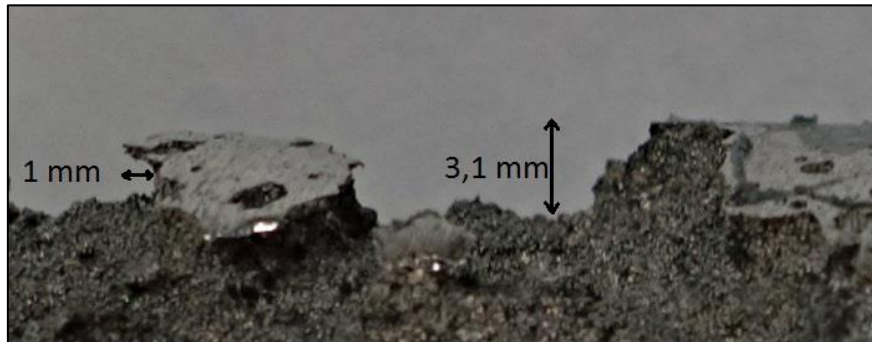
Etter prøvene var renset og oksidet var fjernet, kunne man se klare soner hvor anodene har vært passive, som vist i Figur 35. De passive sonene var større på prøvene med høyere påtrykt strømtetthet. Dybden på gropene rundt sonene økte også med strømtettheten.



Figur 35 – Prøve A-D renset for oksid

Som vist i Figur 36 var dybden på gropene på prøve B opp til 3,1 mm. Prøve C og D hadde henholdsvis 2,1 mm og 1,3 mm som sine dypeste punkt fra de passive områdene. I Figur 36

vises også en initiering av gropene under de passive sonene. Når disse gropene blir store nok, vil passive områder falle av og løse seg ut i elektrolytten. Dette ble observert på prøve A underveis i forsøket, og kan forklare noe av grunnen til det store massetapet.



Figur 36 – Dybden av gropene på prøve B (5 A/m^2)

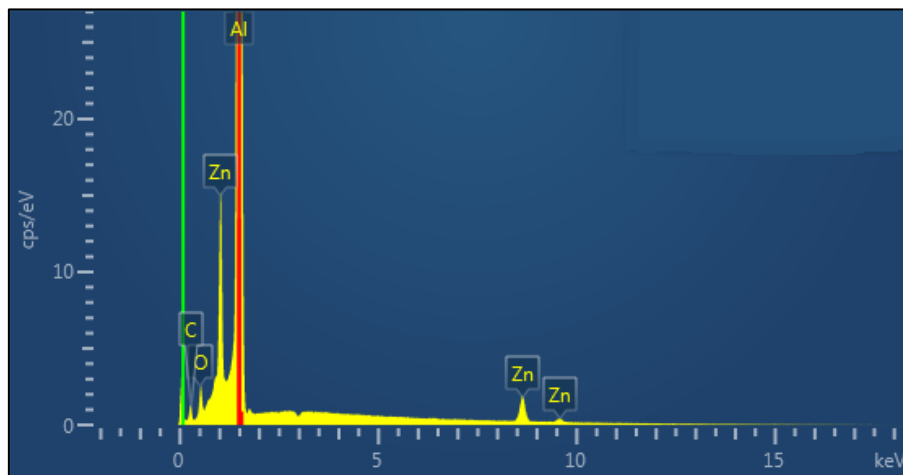
Korrosjonsangrepet på prøve E og F gav mye mindre oksiddannelse i løpet av hele testperioden. Som tidligere forklart i kap 4.2.1, ble strømstyrken skrudd opp og den påtrykte anodiske strømtettheten ble beregnet til å være rundt 18 A/m^2 . Dette resulterte i en økt produksjon av hydrogen og en jevn korrosjon av overflaten. I Figur 37 kan man på figuren til høyre skimte noe oksid, men resultatet av høyere påført strøm gav ikke noe særlig utslag.



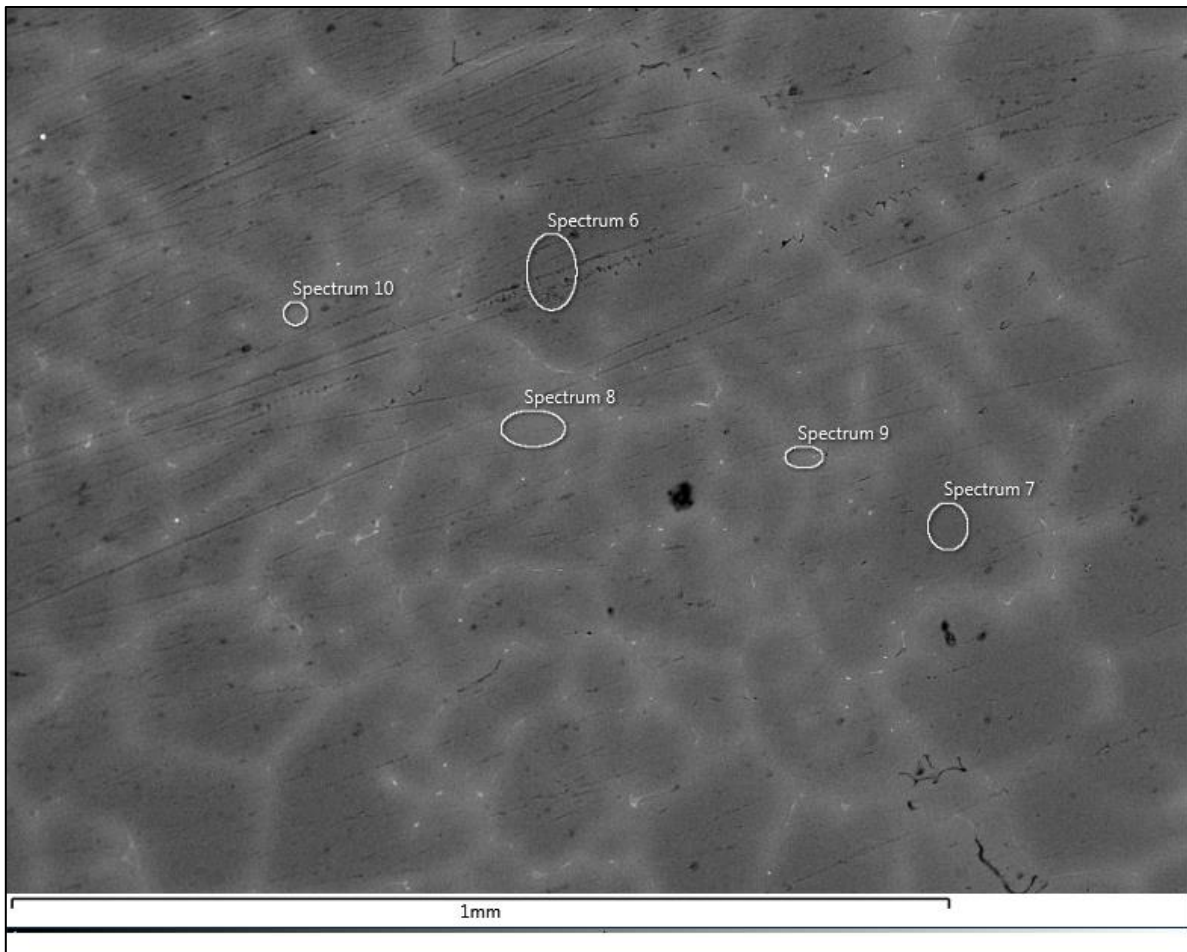
Figur 37- Prøve E før og etter forsøket indikerer en utjevning av overflaten, men lite oksiddannelse.

4.5.2 Mikroskopisk karakterisering av overflaten med EDS-analyse i SEM

En EDS-analyse ble utført i et forsøk på å kartlegge den kjemiske komposisjonen til prøvene. Det ble utført på et polert utsnitt av en av prøvene A-D. Siden prøvene var fra samme basematerial var det antatt representativt for alle fire. Et område på 1,25x1,0 mm ble valgt på overflaten og røntgen ble tatt av hele og fire mindre områder som vist i Figur 39. Bildet viser grå og svarte områder, samt hvite små flekker. Disse ble forsøkt fokusert med EDS, får kartlegge om de viste ulike komposisjon av legeringselementer. Et diffraktogram av sammensetningen ble generert, vist i Figur 38. Resultatene er gjengitt i Tabell 13.



Figur 38 – Gjennomsnittsverdier av røntgen-diffraktogrammet av hele prøveområdet. Resultatet er presentert i Tabell 13.



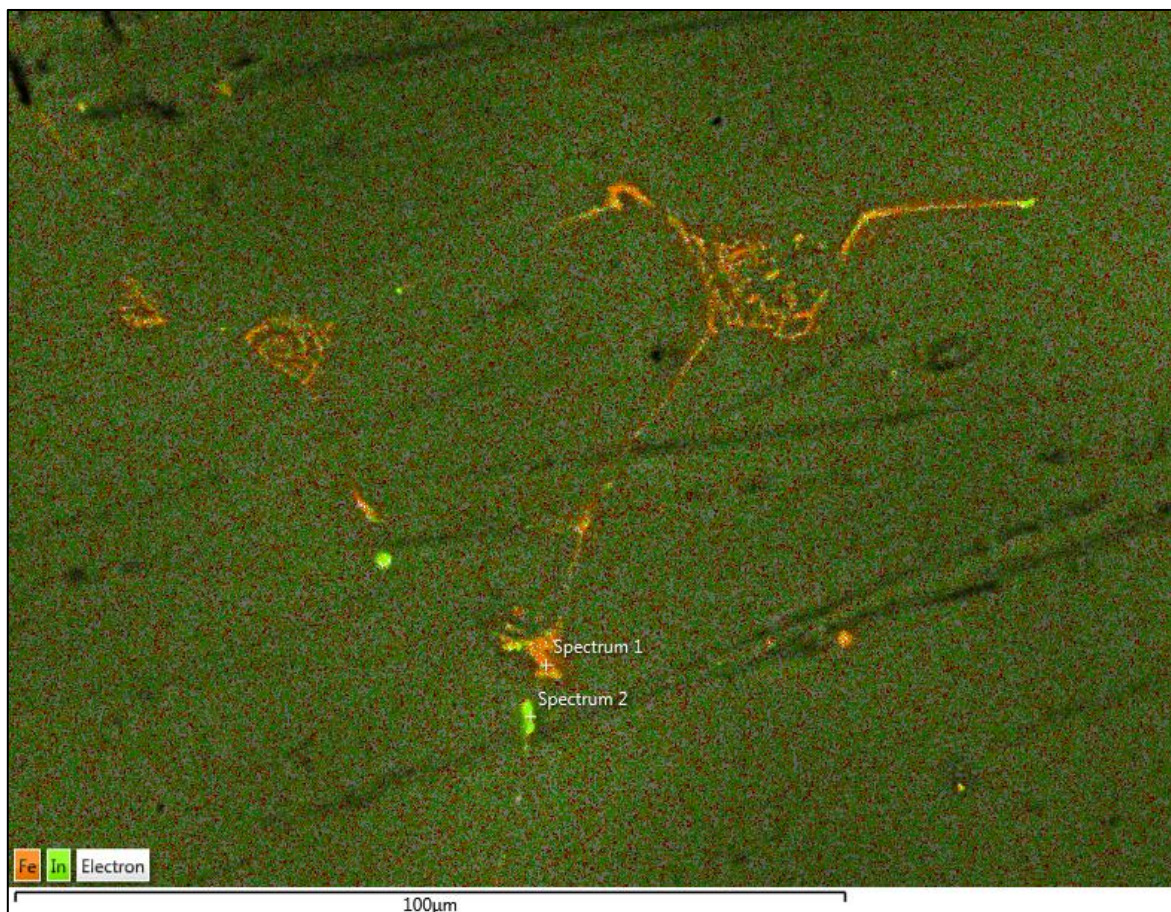
Figur 39 Elektronbilde av overflaten, 1,25x1,00 mm. Ulike områder ble fokusert for å kartlegge hvordan legeringselementene fordelte seg i aluminiumet.

Tabell 13 - Resultat av EDS, hvor hvert element er oppgitt i wt%

Element	O	Al	Si	Fe	Zn	In	Pb	Total
Hele spekteret	2,41	91,73	0,37	0,06	5,31	0,07	0,05	100
Spektrum 6	3,7	92,96	0,5	0,04	2,75	0,01	0,04	100
Spektrum 7	1,6	95,45	0,07	0	2,85	0	0,04	100
Spektrum 8	1,02	90,84	0,08	0,04	8	0	0,02	100
Spektrum 9	1,17	89,83	0,2	0,27	8,43	0,09	0	100
Spektrum 10	1,07	90,09	0,22	0,15	8,47	0,02	0	100

Av resultatene i Tabell 13, ble oksid funnet i alle områdene. Dette er trolig kun på overflaten og ikke i selve legeringen. Spekteret 7 og 8 viste ingen spor av In og lite konsentrasjon av Fe. Zn ble funnet i ganske høye gjennomsnittlige verdier og en forhøyet konsentrasjon i spekter 8, 9 og 10. Disse spektrene ble tatt av de lysegrå områdene av prøven, og tross for Zn sin rapporterte gode løselighet i Al, er det antatt en høyere konsentrasjon her.

Gjennomsnittsverdien av Fe var høyere enn hva som er funnet i de mindre spektrene, som bekrefter teorien om at Fe legger seg som Intermetalliske partikler på lik linje med In. Dette ble òg dokumentert i en nærmere analyse i et annet område på prøven, vist i Figur 40. Fe er de røde områdene og de grønne er In. Fe viste seg å legge seg både uniformt og i konsentrerte områder. En komposisjonsanalyse ble tatt av spektrum 1 og spektrum 2 og viste henholdsvis 24,2 wt% Fe i nummer 1 og 47,6 wt% In i nummer 2. De hvite flekkene i Figur 39 er derfor antatt å stamme fra Fe. EDS-spektrumene er gjengitt i Vedlegg D.



Figur 40 – Røntgenbilde av overflaten, hvor grønt er indium og rødt jern.

5 Diskusjon

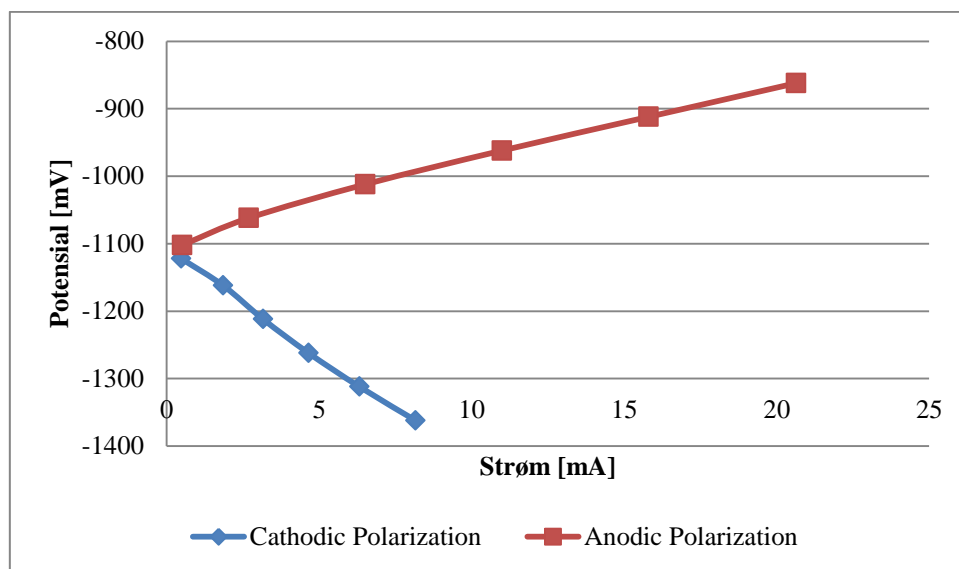
Dette kapittelet inneholder en diskusjon av resultatene og det eksperimentelle arbeidet. Rekkefølgen på diskusjonen er vektet med tanke på prosjektets mål og resultatene. Fokus er satt på hvordan kapasiteten til AlZnIn-offeranoder varierer med ulike forsøksvariabler og forsøksmetoder. Utstyret og feilkildene i forsøkene er også tatt opp til vurdering. Til slutt er det formet en overordnet diskusjon hvor det blir gjort sammenligninger av resultatet opp i mot DNV-RP-B401 sine verdier.

5.1 Egenkorrosjon målt med LPR og polarisasjonskurver

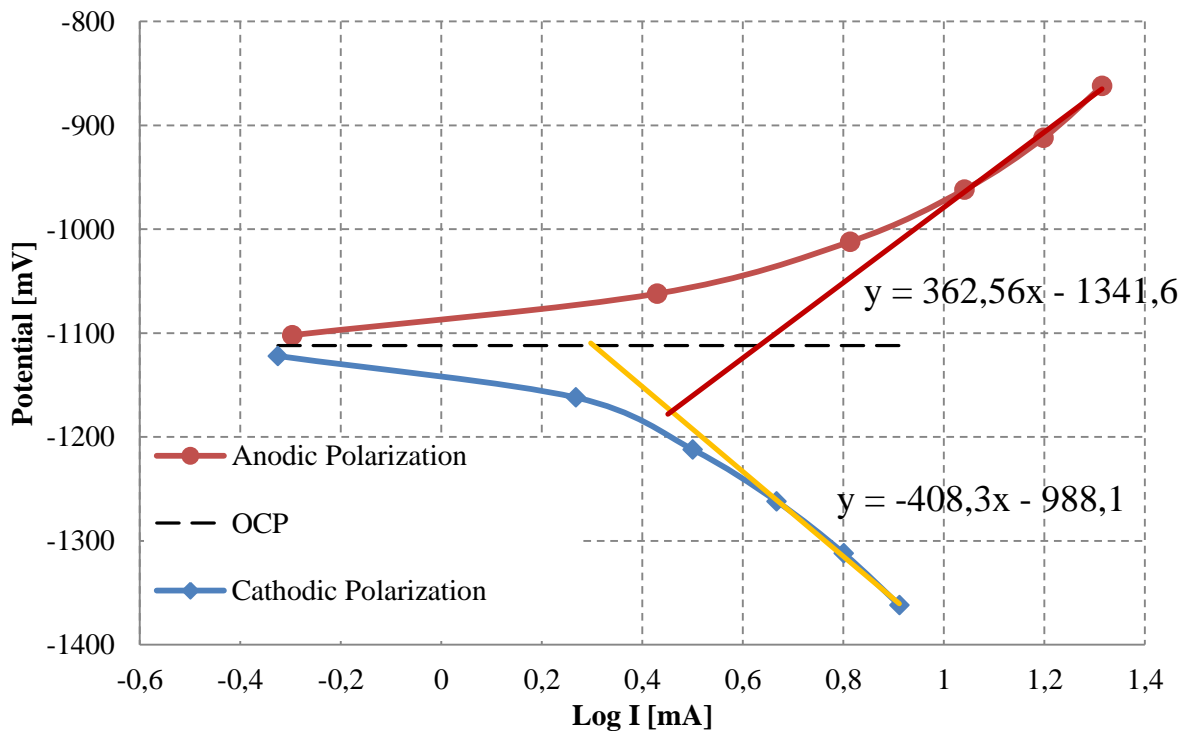
Opptaket av polarisasjonskurver ble benyttet til en grafisk avlesning av egenkorrosjonen ($i_{\text{kor}})$, fra skjæringspunktet mellom de lineariserte tafel-kurvene. Som presenter i Tabell 7, gav den grafiske avlesningen i uke 4 og 10 forskjellige verdier, men en bestemt trend ble ikke observert. Til eksempel sank prøve B (5 A/m^2) med $i_{\text{kor}} = 238 \text{ mA/m}^2$ i uke 4, til $i_{\text{kor}} = 168 \text{ mA/m}^2$ i uke 10. Prøve C (2 A/m^2) steg fra $i_{\text{kor}} = 115 \text{ mA/m}^2$ i uke 4, til $i_{\text{kor}} = 120 \text{ mA/m}^2$ i uke 10. Denne variasjonen er innenfor feilmarginen man kan gjøre innen grafisk avlesningen av de to ulike polarisasjonsdiagrammene. Polarisasjonskurvene ble også en basis for de ukentlige LPR-målingen. Resultatene fra LPR, som er gjengitt i Tabell 8, viste heller ingen klar trend til utvikling av i_{kor} hos de ulike prøvene. Det ble derimot høyere gjennomsnittlige verdier på prøvene med høyere påtrykt anodisk strømtetthet. Forskjellen var derimot ikke proporsjonal med strømstyrken. Prøve D ($0,1 \text{ A/m}^2$) gav $i_{\text{kor}} = 118 \text{ mA/m}^2$ og prøve C (2 A/m^2) gav $i_{\text{kor}} = 221 \text{ mA/m}^2$. En 20 ganger høyere strømstyrke gav 2 to ganger høyere verdier for egenkorrosjon.

Prøve A (10 A/m^2), ble som nevnt i kap 4.2.1 og vist i Figur 27, kalkulert for en reduksjon i overflateareal. Dette kan skyldes gropdannelse under passive soner på anoden, som vist i Figur 36. Ble gropene store nok, vil større aluminiums-partikler bli løst ut. I elektrolytten under prøven ble det funnet store korn av aluminium, noe som bekrefter denne hypotesen. På grunn av konstant påtrykt anodisk strøm er det antatt at den påtrykte anodiske strømtettheten økte fra 10 A/m^2 til 35 A/m^2 . Tidligere forsøk sier at AlZnIn-anoder bare klarer å levere strømtettheter opp til 15 A/m^2 i en galvanisk kobling [31]. Egenkorrosjonsverdiene fra prøven er derfor ikke sammenlignbar med de andre prøvene. Hvorvidt det burde blitt tatt hensyn til en større eller mindre overflate på prøve B, C og D, vites ikke, og er antatt å være konstant.

Forskjellen på LPR og grafisk avlesning kan være et resultat av den anodiske forskyvningen av tafel-kurven. Forskyvningen kan vises i Figur 28 fra prøve B i uke 4. Figur 41 viser hvordan polarisasjonsdiagrammet ser ut før man tar logaritmen av strømmen. Her er linjene tilnærmet lineære, hvilket tyder på at ohmsk motstand begrenser strømmen. Går man tilbake til Figur 28, med potensial som funksjon av logaritmisk strøm, viser de tre siste punktene en lineær del. Figur 42 viser at hvis man lineariserer denne delen, vil ikke kurvene skjære hverandre i OCP. Dette er et problem som var gjeldende for nesten alle polarisasjonskurvene, og er løst med å stole mer på den katodiske lineariseringen enn den anodiske, som Figur 28 viser. Motstanden kunne blitt kompensert for hvis den hadde vært kjent, men den ble ikke målt i løpet av forsøket.



Figur 41 – Polarisasjonsdiagram av Prøve B i uke 4, fra Figur 28, men uten logaritmiske strømverdier. Både katodisk- og anodisk-retning er tilnærmet lineært, men har ulike strømverdier.



Figur 42 – Polarisasjonskurvene fra Figur 28, men med ulik linearisering.

Prøve E og F, som var fra Ekofiskanoden, var innført i forsøket for å se hvordan en overflate som allerede var blitt eksponert for en lang periode i Nordsjøen reagerte. Resultatene var derimot skuffende, da de ikke var i stand til å polarisere stålkatodene. Trolig hadde anoden passivert under eksponering på feltet eller etter at den ble tatt i land. Siden den eksponerte overflaten mot sjøvannet også var mindre enn de andre prøvene, måtte det påtrykkes urealistisk høye anodiske strømtettheter over 18 A/m^2 for tilstrekkelig polarisering. Prøvene ble da aktivert, og egenkorrosjonen kunne måles. Det at prøvene sto plassert med den eksponerte overflaten pekende nedover horisontalt, gjorde at hydrogengass samlet seg på overflaten og reduserte arealet aluminium i kontakt med sjøvannet. De lave $i_{\text{kor}}\text{-verdiene}$ i Tabell 8 for prøve E og F, kan derfor skyldes en mindre overflate enn hva som var tatt med i beregningen.

Prøve D ($0,1 \text{ A/m}^2$) gav, med LPR-metoden, en gjennomsnittlig egenkorrosjon på $i_{\text{kor}} = 118 \text{ mA/m}^2$. Pådriveren til egenkorrosjonen er lave pH verdier. Reaksjonen som følge av pH er antatt å være, mer eller mindre, uavhengig av de elektrokjemiske reaksjonene som følge av galvanisk kobling. Med to ulike prosesser som løser ut Al^{3+} -ioner, vil det oppstå en reduksjon av kapasiteten til anoden. Når rundt 45,9 % av strømmen går til galvanisk beskyttelse, kan man anta et kapasitetstap på 54,1 % av de teoretiske verdiene. Mekaniske tap, utfelling av

større flak med aluminium og hydrogenutvikling vil være tap som kommer i tillegg til dette. Ut fra påtrykt anodisk strømtetthet på $0,1 \text{ A/m}^2$ og teoretiske kapasitetsverdier, kan man beregne en kapasitet på $\epsilon = 1281 \text{ Ah/kg}$. Da den 20 ganger høyere påtrykte anodiske strømtettheten på Prøve C (2 A/m^2) bare fikk en dobling av egenkorrosjonen (221 mA/m^2), blir reduksjonen av kapasiteten mye større med lave anodiske strømtettheter.

Det er lite tidligere litteratur om denne metoden knytt opp til kapasiteten av anodene. Kapasitetsverdier i underkant av 1300 Ah/kg , for lave anodiske strømtettheter, er derimot ikke uventet basert på tidligere presentert litteratur.

5.2 Måleteknikker og bestemmelse av kapasitet

I prosjektet ble det benyttet klassiske kapasitetsmålinger, som måling av hydrogenutvikling og måling av massetap som funksjon av anodestrøm og tid. Ved hydrogenutviklingsmetoden blir det antatt at primærkilden til tap kommer fra produksjon av hydrogengass. Ut fra teoretiske kapasitetsverdier fra legeringssammensetningen, ble en mer reell kapasitet beregnet fra effektiviteten. Til forskjell fra massetapsmetoden, inkluderer ikke hydrogentesten de mekaniske tapene, som utfelling av større partikler aluminium, i beregningene. Resultatene fra hydrogenutviklingen vil derfor gi en høyere kapasitetsverdi enn massetapsmetoden, som presentert i Tabell 14 på neste side. Dette ble påvist i forsøkene i denne rapporten. Prøve B (5 A/m^2) og prøve C (2 A/m^2) gav en kapasitet på 2469 Ah/kg og 2496 Ah/kg med massetapsmetoden, og 2673 Ah/kg og 2682 Ah/kg ved måling av hydrogenutvikling. En reduksjon på rundt 150 Ah/kg . Hydrogenutviklingen på prøve D ($0,1 \text{ A/m}^2$) viste derimot motsatte tendenser. Her ble det målt en reduksjon av kapasitet til 2073 Ah/kg i hydrogenutviklings-testen, mot 2503 Ah/kg i massetapstesten. Massetapsresultatene sier derimot lite om kapasiteter ved lav påtrykt strøm da det meste av strømmengden kom i de første tre ukene. Mer om dette senere i diskusjonen.

Tabell 14 – Sammenligning av kapasitetsverdier fra kap. 4.3

Prøver	Massetapsmetoden	Hydrogenutviklingsmetoden
	[Ah/kg]	[Ah/kg]
A	1396,4	
B	2469,2	2613
C	2496,0	2622
D	2503,2	2073

Som presentert i kap. 2.4.4 utførte Gibson og Wolfson hydrogenutviklings-målinger [13, 44]. Fra resultatene benyttet de lineær regresjon til å danne en kurve av strømtetthet til H₂-utvikling som funksjon av påtrykt anodisk strømtetthet. Funksjonen fikk en startverdi på 0,1 A/m² uten påtrykt strøm, og antok denne kom fra egenkorrosjon av anoden. Se ligning (2.17). Noe som stemmer overens med LPR-målingene i dette forsøket. Regresjonskurven fra hydrogenutviklingstesten, som vist i Figur 30, fikk derimot noe lavere startverdi på 0,04 A/m² ved ligning (2.25). Siden hydrogenutviklingsmålingene ble tatt fra ulike prøver med ulikt oksidlag, kan dette ha påvirket resultatene.

NACE TM0190 sier selv at metoden med oppsamling av hydrogen ikke skal brukes til kvalitetsgodkjenninger av offeranoder, men være en indikasjon på effektivitet [36]. DNV-RP-B401 spesifiserer en godkjenningsverdi på 2500 Ah/kg for massetapsmetoden [4]. Resultatene fra testingen viser verdier rundt 2500 Ah/kg. Med forbehold om en nøyaktighet på ± 75 Ah/kg, ligger verdiene akkurat i grensesjiktet. Av feilkilder i forsøket med massetap, kan to punkter trekkes frem:

- Standarden spesifiserer at motstanden strømmen skal måles over, skal være av en nøyaktighet på 0,2 Ω [4]. Motstandene ble verifisert med et multimeter før bruk, men små feilmarginer utgjør mye over en lenger tidsperiode med påført strøm. $\pm 0,2 \Omega$ utgjør ± 50 Ah/kg ved kapasitetsberegninger.
- I løpet av de 10 ukene forsøket varte gikk sikringen på laboratoriet to ganger, og både loggingen og strømmen og polariseringen ble avbrutt. Totalt utgjorde dette rundt 50 av 1700 timer uten påtrykt strøm, nær 3 % av tiden. Ved en gjennomgang av alle strømloggene, er dette derimot forsøkt tatt høyde for dette i summeringen. Et konservativt anslag på 1 % feilmargin kan antas, noe som utgjør ± 25 Ah/kg ved kapasitetsberegninger.

NS-EN 12496 og ISO 15589-2 sier at man skal ta høyde for en sterk reduksjon i kapasiteten, grunnet egenkorrosjon til AlZnIn-anoder [5, 28]. Dette gjelder spesielt ved lave anodiske strømtettheter under 1000 mA/m^2 . ISO 15589-2 har samlet empiriske data i Figur 10, hvor eksempelvis 100 mA/m^2 gir en kapasitet på 1500 Ah/kg ved $25\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$. Ved $2 \text{ }^\circ\text{C}$ er kapasiteten noe høyere, men trolig under 2000 Ah/kg . Rapporter fra tidligere forsøk viser at anodiske strømtettheter på AlZnIn-anoder kan ligge mellom $0\text{-}500 \text{ mA/m}^2$ [15, 33, 34], men også være opptil $1000\text{-}5000 \text{ mA/m}^2$ [16, 33]. Den anodiske strømtetthetene kan også antas å være lavere ved design av nye strukturer på grunn av en konservativ tilnærming til nedbrytningen av maling. Nyere forskning og feltobservasjonen bekrefter antagelsene [48, 49].

Lave anodiske strømtettheters påvirkning på kapasiteten ble forsket på av Schrieber m.fl. og Wolfson, hvor de definerte en platåperiode hvor kapasiteten sank betraktelig [42, 44]. De anga denne perioden for å starte ved henholdsvis $0,1 \text{ A/m}^2$ og $1,6 \text{ A/m}^2$. I forsøket til denne rapporten var det kun prøve D ($0,1 \text{ A/m}^2$) som hadde en anodiske påtrykt strømtetthet under disse nivåene. Massetapmålingene viste derimot en kapasitet på 2503 Ah/kg for prøve D. Noe av grunnen for de høye kapasitetsverdiene ligger i de tre første ukene av forsøket. Her ble alle prøvene eksponert for totalt $51,72 \text{ Ah}$ for å simulere aldrende offeranoder. De neste syv ukene ble prøve D eksponert for totalt $1,13 \text{ Ah}$. På grunn av forsøkets korte varighet, resulterte strømmengden de siste syv ukene bare i overkant av 2% av den totale strømmengden. For å benytte massetapsmetoden for lave anodiske strømtettheter, ville det gitt ett mer realistisk resultat med lik strømmengde gjennom hele forsøksperioden. En lenger forsøksperiode ville også vært mer gunstig.

Eksponeringstiden er en annen parameter litteraturen definerer som utslagsgivende for kapasiteten i laboratorieforsøk. Espelid utførte en langtidstest på både 6 måneder og 2,5 år, med AlZnIn-anoder i naturlige omgivelser [40]. Resultatene viste henholdsvis kapasiteter på 2560 Ah/kg og 1860 Ah/kg . En reduksjon på 700 Ah/kg ble påvist, og 140 Ah/kg under designkriteriene til DNV-RP-B401 og 640 Ah/kg under kvalitetskravene ved testing [4]. En samling av både korte- og langtidstester fra ulike forsøk ble samlet i Figur 12 [27, 34, 40]. Ved regresjon ble en ligning for kapasitet som funksjon av tid utregnet til $\epsilon = -168 \ln(t) + 2288$, hvor t er oppgitt i år. Ved å benytte seg av formelen for de 10 ukene forsøket i denne rapporten varte, får man en kapasitetsverdi på 2565 Ah/kg . Noe som er tilnærmet resultatene fra massetapsmetoden.

5.3 Oksiddannelse og forsuring av overflaten

En av grunnene til langtidstesten argumenteres for å ha mer innflytelse på kapasiteten til anoden, er oppbyggingen av oksidlag. Litteraturen antar at oksidlaget fanger opp hydrogenioner og forsurer miljøet nær overflaten [40, 45]. Som Figur 33 viser, ble det observert en tykk oksiddannelse på prøve A-D. Oksidet ble tykkere ved høyere strømstyrker, men var godt representert også med den laveste anodiske strømtettheten på $0,1 \text{ A/m}^2$. Formålet med evaluering av oksiddannelsen var primært å måle egenkorrosjonen, som forklart i kap. 5.1, og gjennomføre pH-målinger på innsiden av oksidet.

pH-målinger ble gjort både med pH-papir og pH-mikroelektrode. Resultatet forsterket hypotesen om at oksidlaget bidrar til forsuring av løsningen, da pH var lavest ved høy oksidtykkelse. Forsøk av Svartdal kartla betydningen lave pH-verdier hadde på egenkorrosjonen til AlZnIn-anoder [45]. Rundt pH 4.0 var det vist en signifikant økning i egenkorrosjon, noe som stemmer overens med Pourbaix-diagram av aluminium som vist i Figur 3 b). Det ble i dette arbeidet gjort noen funn av så lave verdier med bruk av pH-papir. Papirene er derimot ikke så nøyaktige og innehar enn viss feilmargin. Målinger med mikroelektroden fant pH-verdier ned mot 4,64, men i følge Svartdal vil ikke slike verdier være så utslagsgivende. Ved innføringen av elektroden under oksidet, er det antatt en liten omrøring i væsken nær prøven. På grunn av elektrodetuppens størrelse, på 3 mm i diameter, var det vanskelig å måle kun den forsurede løsningen uten å bli påvirket av mer basiske omgivelser. Resultatene kan derfor antas å være høyere enn faktiske forhold i de små gropene som ble dannet på overflaten. Tidligere feltforsøk av Espelid på AlZnIn-anoder, bekreftet pH-verdier mellom 3,75 og 4,53 [40]. Ved så lave pH-verdier vil egenkorrosjonen øke betraktelig for anoden. Sett i lys av verdiene for egenkorrosjon, er Espelid sine måledata antatt å være mer reelle enn hva som har blitt målt i dette forsøket.

5.4 Anodematerial og overflatekarakteristikk

Den ideelle overflaten til en anode er jevn og består i minst mulig grad av lokalt angrep. Ikke aktive områder er ikke ønsket da de etter hvert vil bli undergravd og falle ut, som igjen reduserer kapasiteten til anoden [13]. Figur 35 viser prøvestykkene etter forsøket og renses for oksid. De passive områdene på prøven ble betydelig redusert ved lavere påtrykte anodiske strømtettheter. Prøve B (5 A/m^2) hadde store passive områder og, illustrert i Figur 36, dype groper mellom sonene.

Legerings-sammensettingen ble kartlagt ved hjelp av EDS i SEM, og er gjengitt i Tabell 13. Resultatene er derimot kartlagt fra et begrenset område, og kan variere noe gjennom hele prøven. Sammenligner man komposisjonen opp i mot verdiene i DNV-RP-B401, viste det at Zn og Fe var innenfor anbefalte verdier. In og Si-komposisjonen var derimot betydelig høyere enn anbefalt. In-verdien var med EDS 0,07 wt% mot en maksverdi på 0,04 w% hos DNV. Siden In er aktivatoren i legeringen, kan en økt konsentrasjon antatt føre til økt egenkorrosjon av offeranoden. Siden In legger seg som Inter-metalliske partikler, kan de høye verdiene skyldes målinger innenfor et begrenset område. Hvorvidt denne økningen har innflytelse på i_{kor} -verdiene tatt opp med LPR, vites ikke, men egenkorrosjonen blir vertfall ikke lavere. En konsentrasjon på 0,05 Pb wt% er heller ikke anbefalt av DNV-RP-B401, og vil virke som en ekstra aktivator i legeringen.

5.5 Overordnet diskusjon

Med kapasitetsmålinger har det blitt beregnet ulike kapasitetsverdier for anodene. Hydrogentutviklingsmetoden gav noe høyere kapasitetsverdier enn massetapsmetoden, ved høye påtrykte anodiske strømtettheter. Dette skyldes primært utfelling av større partikler aluminium. For den laveste påtrykte strømtettheten på 100 mA/m^2 ble massetapsmålingene ikke like gjeldene, da eksponeringen av den høye strømtettheten de første ukene sto for det meste av strømmengden. Hydrogentutviklingsmålingene er derfor antatt mer troverdige av de to, og gav en kapasitet på 2073 Ah/kg på prøve D ($0,1 \text{ A/m}^2$).

Kapasiteten ble også beregnet med grafisk avlesning av polarisasjonskurver og LPR. Polarisasjonskurvene viste seg å være vanskelig å lese av på grunn av en forskyvning av kurven i anodisk retning. LPR er derfor antatt de mest reelle resultatene av egenkorrosjonen.

I kap. 2.4.3 blir det forklart at en 200 kg anode, med en kvalitetsgodkjent kapasitet fra DNV-RP-B401 på 2500 Ah/kg , kan avgi en samlet anodisk strømtetthet på 950 mA/m^2 i 50 år. Dette tilsvarer en samlet strømmengde på $450\,000 \text{ Ah}$. En egenkorrosjon på 200 mA/m^2 vil utgjøre $87\,600 \text{ Ah}$ av dem, og føre til en realistisk kapasitet på 2000 Ah/kg . Dette samsvarer med DNV-RP-B401 sin anbefaling i designet av CP. Hvor en høyere strømtetthet reduserer levetiden, vil en lavere strømtetthet redusere kapasiteten til anoden, og mer anodemasse går til egenkorrosjon.

6 Konklusjon

Egenkorrosjonen ble i oppgaven ble målt med LPR-metoden. Resultatene gav $i_{\text{kor}}\text{-verdier}$ på 50-500 mA/m². Prøven i forsøket, med påtrykt anodiske strømtettheten på 100 mA/m², viste seg å tape så mye som 54,1 % av massen til egenkorrosjon. Dette reduserer kapasiteten til offeranoden til 1300 Ah/kg, som er 700 Ah/kg lavere enn hva DNV-RP-B401 sier man skal legge til grunn i designet. Tidligere publiserte forskningsresultater av AlZnIn-offeranoder viser at den anodiske strømtettheten kan bli så lav som 0-500 mA/m². Grunnet konservatisme i beregningen av nedbrytningen av maling i designet, kombinert med stadig bedre malingstyper, kan den faktiske anodiske strømtettheten være lavere. Prøven med 100 mA/m² anodisk påtrykt strømtetthet kan derfor antas å være innenfor realistiske verdier, selv om det typisk nok vil ligge noe høyere.

Kapasiteten til AlZnIn-anodeprøvene var målt ved oppsamling av hydrogen og massetapsmetoden angitt i DNV-RP-B401. DNV-RP-B401 spesifiserer 2500 Ah/kg som kvalitetskravet i testing av offeranoder. Resultatene av de to testene viste til kapasiteter over 2500 Ah/kg, inkludert antatte feilmarginene i forsøket. Forsøksperioden i denne rapporten var kun 10 uker. Det ble forsøkt simulert en aldring på prøvene, ved å utsette de for en høy strømstyrke i de tre første ukene. Et oksidlag ble bygget opp, men kapasiteten ble ikke mye lavere enn de teoretiske kapasitetsverdiene fra legeringssammensetningen.

Kombinasjonen av oksiddannelse på overflaten og forsuring av løsningen mellom overflaten og oksidlaget, er pådriveren for økt egenkorrosjon. Det ble påvist en god oksiddannelse på anodeoverflaten, ved alle påtrykte anodiske strømtetthetene. Oksidlaget økte i takt med påtrykt strøm, men var også til stede ved den laveste strømtettheten på 100 mA/m². Målinger av pH bekreftet forsuringen i miljøet mellom oksidet og metallet. Det ble målt noen pH-verdier rundt 4,0 med pH-papir, men med mikroelektroden var den laveste målingen på 4,64. Ved bruk av mer nøyaktige måleinstrumenter, er det antatt at det reelle forholdet var lavere enn dette.

DNV-RP-B401 anbefaler å benytte 2000 Ah/kg i designet av CP. ISO 15589-2 oppgir i sine prosedyrer for design, en graf med kapasitet som funksjon av anodisk strømtetthet. Denne viser et klart fall i kapasiteter ved anodisk strømtetthet under 1000 mA/m². Standarden tar derimot utgangspunkt i en langt høyere temperatur enn hva som er gjeldende i Nordsjøen.

DNV-RP-B401 oppgir ingen slik graf og opererer kun med 2000 Ah/kg uavhengig av strømtettheter.

Med å anta en levetid på 50 år, vil en kapasitetsverdi på 2500 Ah/kg gi en samlet anodisk strømtetthet på 950 mA/m² fra en 200 kg anode. Resultatene i denne oppgaven sier en egenkorrosjon på 200 mA/m² ikke er uvanlig. Kapasiteten som går til katodisk beskyttelse vil da bli redusert til 2000 Ah/kg. Et resultat som stemmer overens med designverdien til DNV-RP-B401.

Resultatene for egenkorrosjon viser seg ganske uavhengig av påtrykt anodisk strømtetthet, og det anbefales derfor å designe CP med en anodisk strømtetthet høyere enn 1000 mA/m². Som tidligere forklart, viser tidligere litteratur til CP design med lavere anodiske strømtettheter. Dette vil føre til en lavere kapasitet enn 2000 Ah/kg. Basert på resultatene i denne oppgaven er det derfor anbefalt å implementere en seksjon med kapasitet for lave anodiske strømtettheter i DNV-RP-B401. De nye kapasitetsverdier bør beregnes på grunnlag av den faktiske temperatur som forekommer i Nordsjøen.

7 Forslag til videre arbeid

Hvordan kapasiteten blir redusert ved lave anodiske strømtettheter er ikke helt forstått. Resultatene i dette arbeidet viser at ved lave anodiske strømtettheter står egenkorrosjonen for en betydelig andel av den anodiske strømmen som en offeranode leverer. ISO 15589-2 oppgir en kurve med kapasitet som funksjon av anodisk strømtetthet, men kurven er basert på temperaturer over 25 °C. Flere forsøk med lave anodiske strømtettheter over en lenger tidsperiode, med mer realistiske temperaturer for Nordsjøen, vil kunne supplere standarden med mer realistiske kapasitetsverdier.

Betydningen av lave pH-verdier på en aluminiumsoverflate er godt dokumentert. Det er derimot lite data om pH-verdier på overflaten til AlZnIn-anoder under reelle forhold, med naturlig oksidlag. Aluminiumsanoder er, som det meste under vann, utsatt for marin begroing. Hvilke effekt begroingen har på pH-nivået til AlZnIn-anoder i Nordsjøen, finnes lite litteratur om. Mer reelle målinger av pH på offeranoder i felt kunne øke forståelsen av dette.

I forsøket ble det kun gjort en makroskopisk analyse av korrosjonsangrepet på overflaten. En SEM analyse av den korroderte overflaten og oksidlaget, kunne bidratt med en økt kunnskap om hvilke prosesser og påvirkningen av de ulike legeringselementene har på egenkorrosjonen av en aluminiums offeranode.

8 Referanser

1. Genesca, J. and J.L. Solis-Romero, *Effect of Calcareous Deposit Formation on Galvanic Anode Cathodic Protection of Steel in Seawater*. 2009, National Association of Corrosion Engineers. p. 10.
2. Francis, P.E., *Cathodic Protection*. National Physical Laboratory.
3. NORSOK-M503, *Cathodic protection*. Norsk Standard, 2007.
4. DNV-RP-B401, *Recommended Practice*. Cathodic Protection Desing, 2010.
5. ISO-15589-2, *Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transport systems*. 2012: www.standard.no.
6. Jose, J., et al., *Development and Testing of Aluminum Sacrificial Anodes In/Hg Free*. NACE International, 2001.
7. Cathwell. *Aluminium anode data sheet*. 2014 [cited 2014 09.05]; Available from: <http://www.cathwell.com/technical/data-sheets/sacrificial-anodes/aluminium-anode-data-sheet/>.
8. Davis, J.R., *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. 1999, Materials Park, OH: ASM International.
9. Vargel, C., *Corrosion of aluminium*. 2004, Amsterdam: Elsevier. 626.
10. Braathen, J., *Det store eksamensarbeidet*. Institutt for Teknisk Elektrokjemi, NTH, Trondheim, 1985.
11. Nisancioglu, K., *Corrosion Science and Engineering of Light Metals: Past, Present and Future*. Keikinzoku gakkai taikai koen gaiyo, 2006: p. 313-314.
12. Murray, J.N. and J. Lenar, *Evaluating the Interactions of Zinc, Silicon and Indium Within Indium Activated, Aluminum Alloy Sacrificial Anodes*. 2003, NACE International. p. 20.
13. Gibson, G., *Behavior Of Al-Zn-In Anodes At Elevated Temperature*. 2010, NACE International. p. 31.
14. Breslin, C.B. and W.M. Carroll, *The activation of aluminium by activator elements*. *Corrosion Science*, 1993. **35**(1-4): p. 197-203.

15. Lye, R.E., *A corrosion protection system for a North Sea jacket; Cathodic protection coating design and performance*. Journal Name: Materials Performance; (USA); Journal Volume: 29:5, 1990: p. 13-18.
16. Evans, S., *Deepwater platform protection using coatings combined with cathodic protection*. Corrosion90, 1990: p. 8.
17. Li, L. and W.H. Hartt, *The Role of Indium and Zinc in Activation of Aluminum in NaCl Solutions and in Seawater*. 2002, NACE International. p. 20.
18. Smith, S.N. and A.D. Goolsby, *A Consumer's Perspective of Aluminum Anode Quality Test Design*. 1996, NACE International. p. 14.
19. Carroll, W.M. and C.B. Breslin, *Activation of aluminium in halide solutions containing 'activator ions'*. Corrosion Science, 1992: p. 1161-1176.
20. Reboul, M.C., P. Gimenez, and J.J. Rameau, *A Proposed Activation Mechanism for Al Anodes*. Corrosion, 1984. **40**(7): p. 366-371.
21. Hejian, S. and H. Shizhong, *Zn's role in dissolution of al sacrificial anodes*. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 1990. **8**(4): p. 354-362.
22. Muñoz, A.G., S.B. Saidman, and J.B. Bessone, *Corrosion of an Al-Zn-In alloy in chloride media*. Corrosion Science, 2002. **44**(10): p. 2171-2182.
23. Googan, C.G., et al., *The Effect of Iron on the Performance of Aluminium Alloy Sacrificial Anodes*. 1979: UMIST.
24. McCafferty, E., et al., *Naval Research Laboratory surface modification program: Ion beam and laser processing of metal surfaces for improved corrosion resistance*. Materials Science and Engineering, 1987. **86**(0): p. 1-17.
25. Breslin, C.B. and L.P. Friery, *The synergistic interaction between indium and zinc in the activation of aluminium in aqueous electrolytes*. Corrosion Science, 1994. **36**(2): p. 231-240.
26. Trasatti, S., *Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1972. **39**(1): p. 163-184.
27. Hartt, W.H., E.J. Lemieux, and K.E. Lucas, *A Critical Review of Aluminum Anode Activation, Dissolution Mechanisms, and Performance*. 2001, NACE International.
28. NS-EN-12496, *Galvaniske anoder for katodisk beskyttelse i sjøvann og saltholdig leire*. 2013: Norsk Standard.

29. NACE-SP0176-2007, *Corrosion Control of Submerged Areas of Permanently Installed Steel Offshore Structures Associated With Petroleum Production. Previously NACE RP0176-03.* 2007.
30. Peterson, M.H. and R.E. Groover, *Tests indicate the Ag/AgCl electrode is the ideal reference cell in sea water.* Materials Protection and Performance, 1972. **11**: p. 19-22.
31. Compton, K.G. and H.L. Craig, Jr., *Cathodic Protection of Offshore Structures.* 1970, Offshore Technology Conference. p. 453-458.
32. de Waard, C., *Influence of anode-cathode distance on sacrificial anode resistance.* Materials Performance, 1994. **33**(2): p. 17-21.
33. Fischer, K.P., W.H. Thomason, and I.J. Rippon, *In Service measurement of the performance of a cp/coating system on a gulf of mexico jacket.* Corrosion93, 1993: p. 11.
34. Kiefer, J.H., W.H. Thomason, and N. Alansari, *Experiences in Retrofitting Sacrificial Anodes in Offshore Arabian Gulf.* 1998, NACE International. p. 11.
35. Bolzoni, F., et al., *Test Results on Sacrificial Anodes used for Seawater.* 2006, NACE International. p. 21.
36. NACE-TM0190-2012, *Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum and Zinc Alloy Anodes.* 2012, NACE International.
37. ASTM G5-94, *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.* 2011, ASTM.
38. Sydberger, T., et al., *New DNV Recommended Practices for Galvanic Anode Marine Cathodic Protection.* 2006, NACE International. p. 20.
39. Rustandi, A., et al., *Correlation Efficiency Of Sacrificial Anode Al-Zn-In Toward Movement Of Polarization Curve Using Potentiodynamic Method.* 2005, NACE International. p. 9.
40. Espelid, B., B. Schei, and T. Sydberger, *Characterization of Sacrificial Anode Materials Through Laboratory Testing.* 1996, NACE International. p. 14.
41. Houghton, C.J. and V. Ashworth, *The performance of commercial zinc and aluminium anodes in hot sea-bed mud".* Corrosion81, 1981. **Paper#81.**
42. Schrieber, C.F. and R.W. Murray, *Effect of hostile marine environments on the Al-Zn-In-Si sacrificial anode.* Materials Performance, 1988. **27**(7): p. 70-77.

43. Hanada, M., T. Sakano, and K. Toda, *Test on the Effects of Indium for High Performance Aluminium Anodes*. Materials Protection, 1967. **Vol. 6:** p. p.45.
44. Wolfson, S.L., *Operating performance of aluminum anodes. Results from laboratory and field tests*. Materials Performance, 1994. **33(2):** p. 22-28.
45. Svartdal, T., *Performance Testing of Sacrificial Aluminum Anode Alloys-What Can be Concluded*. NACE International, 2000.
46. Skarpenord. *Anode Alloys*. 2014 [cited 2014 10.05]; Available from: <http://www.skarpenord-corrosion.no/index.php?id=1369&p=1357>.
47. Thomason, W.H. and K.P. Fischer, *Design Considerations for CP Systems with Coatings*. CORROSION92, 1992. **Papernr:424**.
48. Knudsen, O.O. and U. Steinsmo, *Current Demand for Cathodic Protection of Coated Steel - 5 Years Data*. 2001, NACE International.
49. Knudsen, O.O., *Report of the integrity of jacket structures - unpublished work*. 2013.
50. Wei, C., *Biofouling in Marine and Offshore*. 2013, Offshore Technology Conference. p. 9.
51. Characklis, W.G. and K.C. Marshall, *Biofilms*. 1990.
52. Dexter, S.C., *Biofouling 7*. 1993: p. 97.
53. Dexter, S.C. and J. LaFontaine, *Effect of natural marine biofilms on galvanic corrosion*. Corrosion, 1998. **54(11):** p. 851-861.
54. Swain, G. and J. Maxwell, *The Performance of Biofouled Sacrificial Anodes*, in *Offshore Technology Conference*. 1987. p. 537-546.
55. Blackwood, D.J., C.S. Lim, and S.L.M. Teo, *Influence of fouling on the efficiency of sacrificial anodes in providing cathodic protection in Southeast Asian tropical seawater*. Biofouling, 2010. **26(7):** p. 779-785.

Vedlegg

Vedlegg A – Simulering av aldrende offeranoder

Vedlegg B – Polarisasjonskurver uke 4 og uke 10

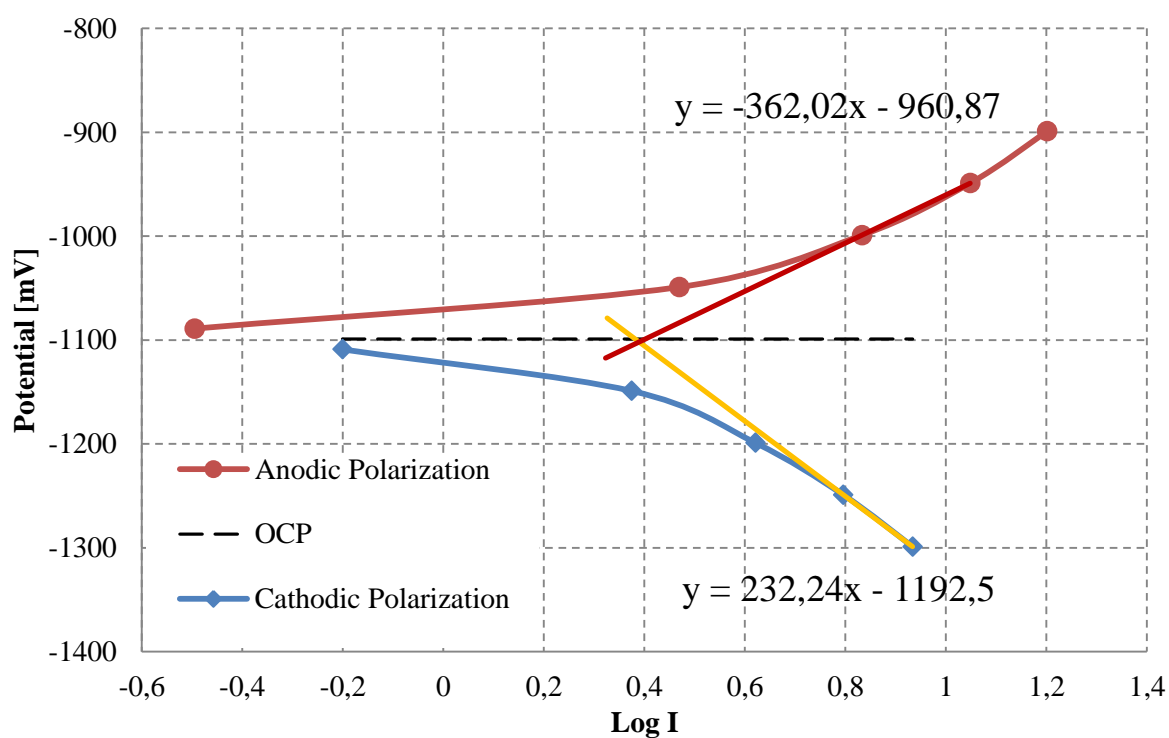
Vedlegg C – Massetapsmetoden

Vedlegg D – EDS resultat

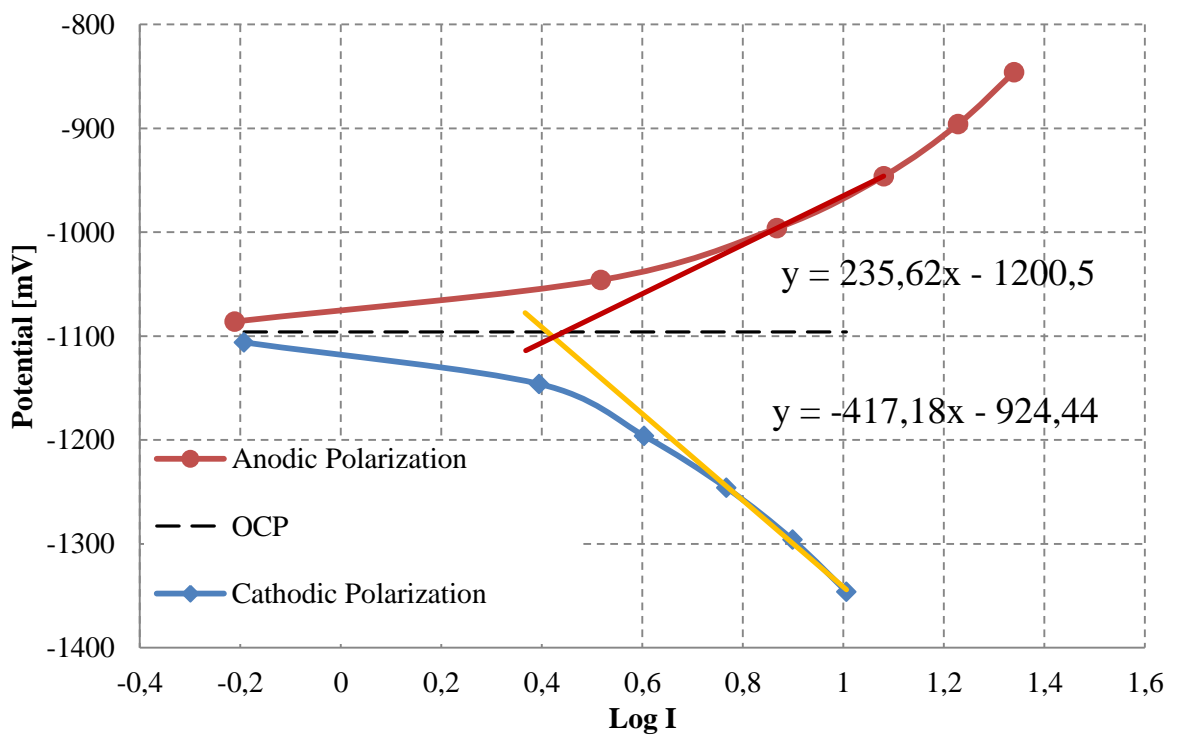
Vedlegg A – Simulering av aldrende offeranode

Polarisasjonskurver de tre første ukene

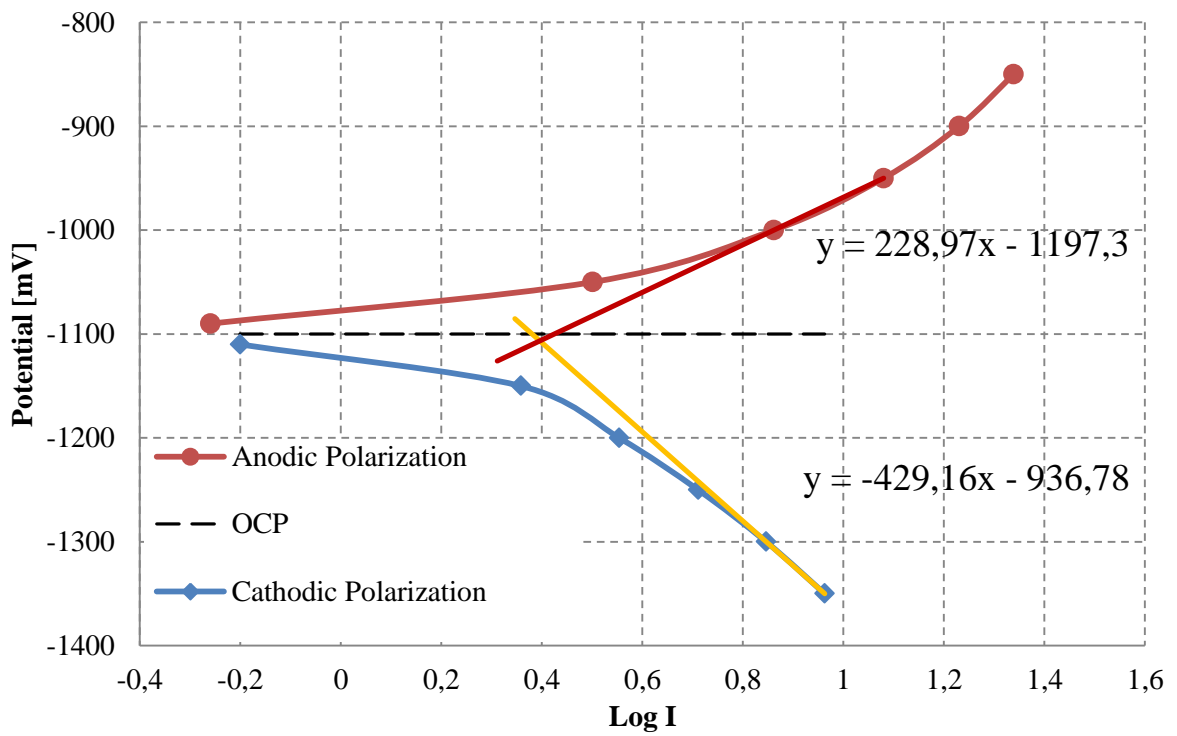
I løpet av de tre første ukene ble prøve A-D utsatt for samme strømstyrken. Polarisasjonskurvene var da antatt representativ for alle fire.



Figur 43 - Etter en uke polarisasjon



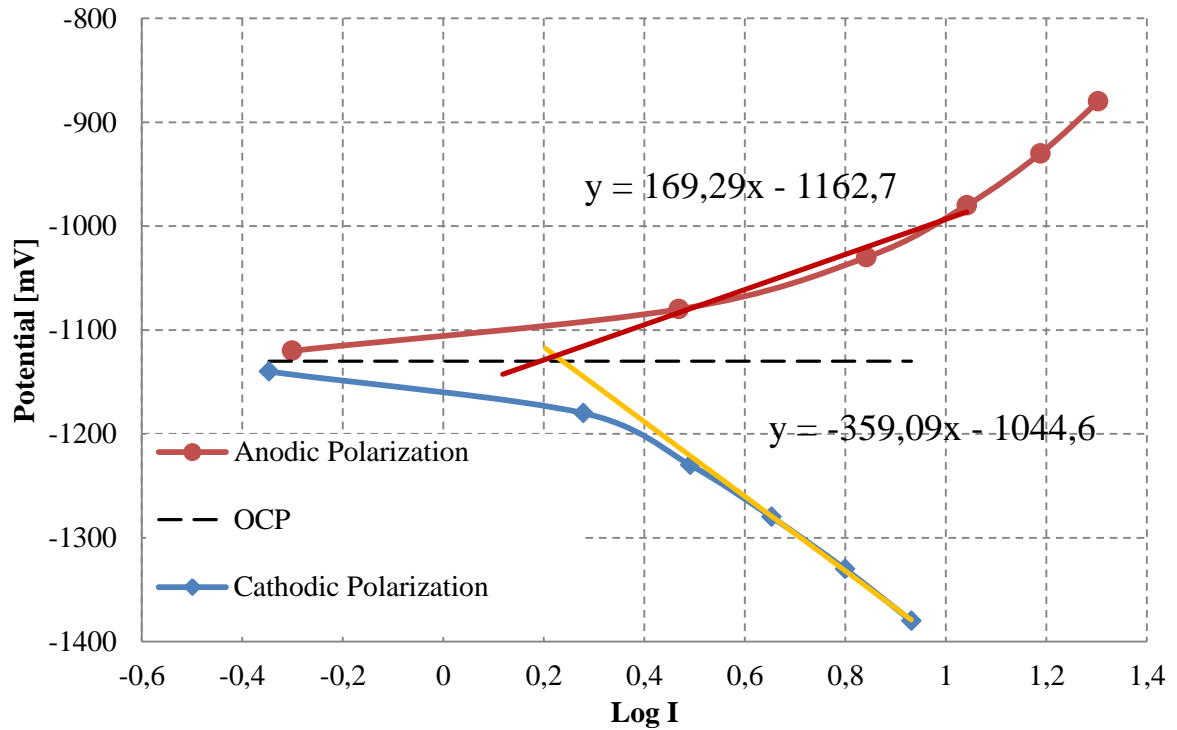
Figur 44 – Etter to uker polarisasjon



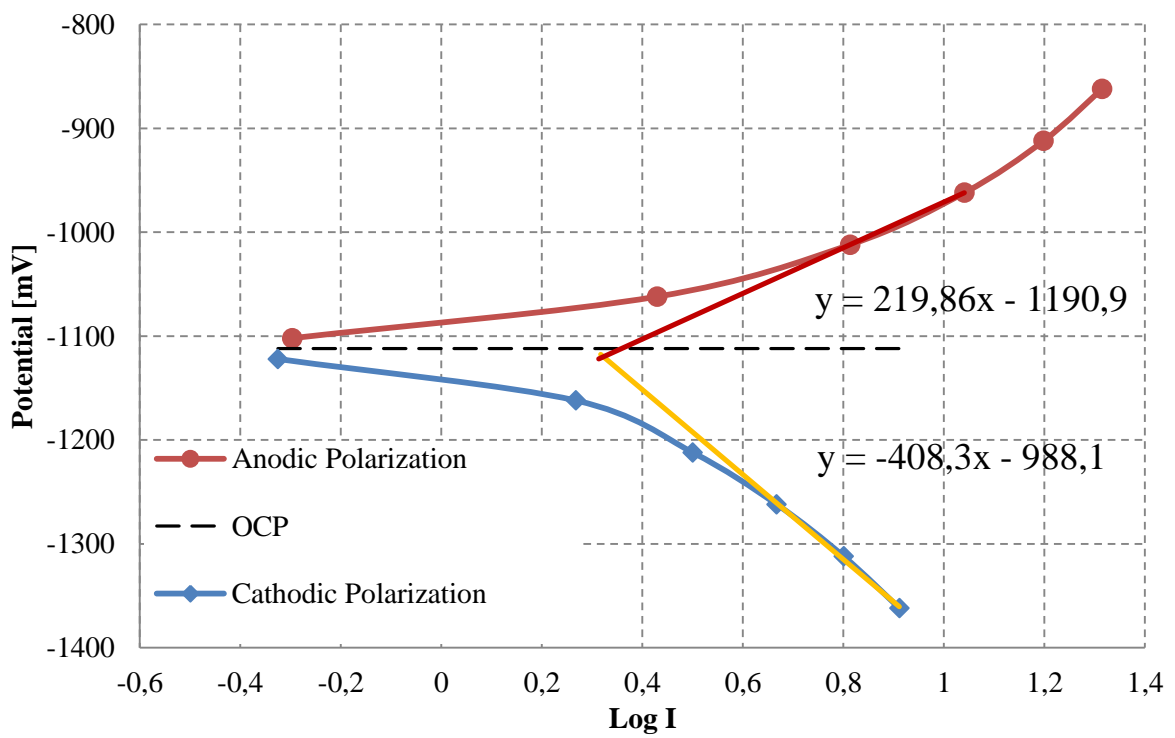
Figur 45 – Etter tre uker polarisasjon

Vedlegg B – Polarisasjonskurver uke 4 og uke 10

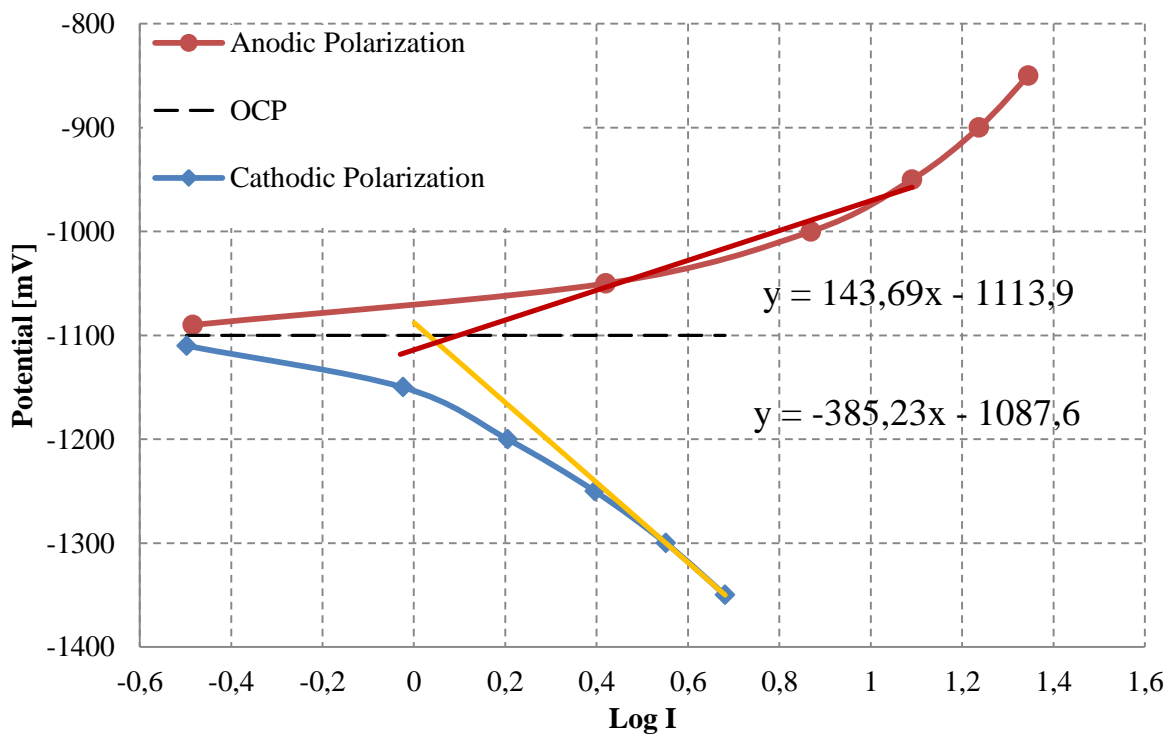
Uke 4 – Polarisasjonskurver uke 4 på Prøve A, B, C og D



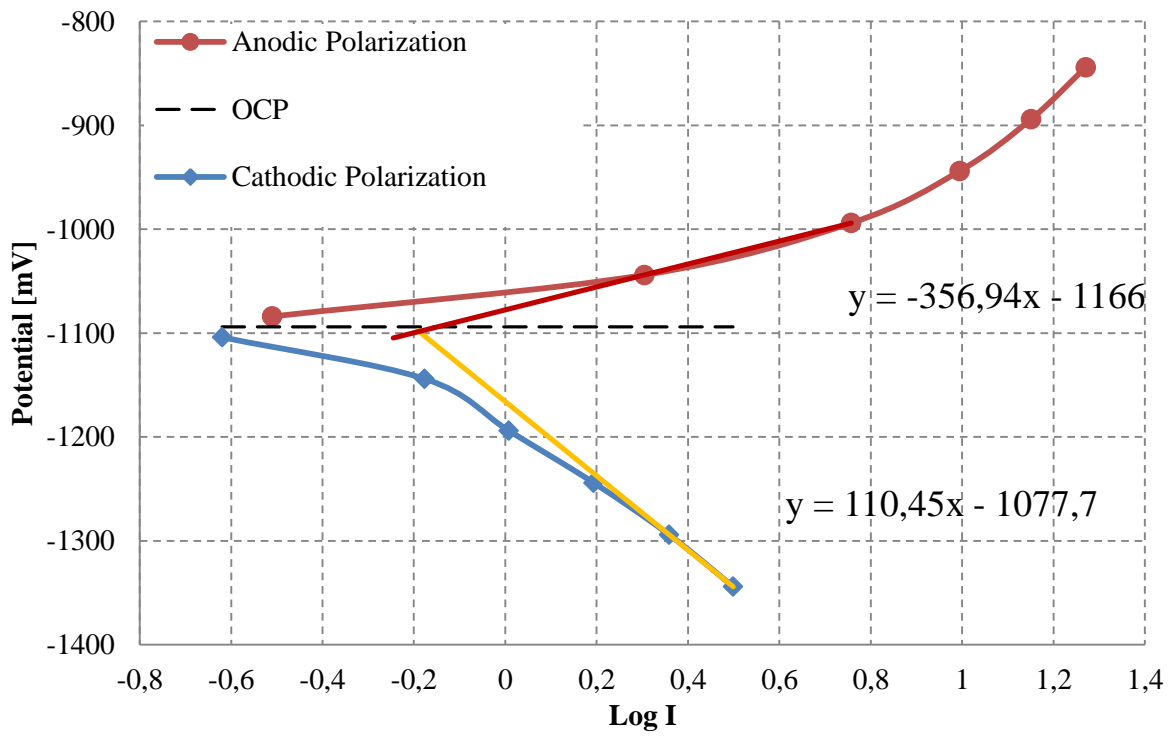
Figur 46 – Polarisasjonskurver uke 4 prøve A



Figur 47 – Polarisasjonskurver uke 4 prøve B

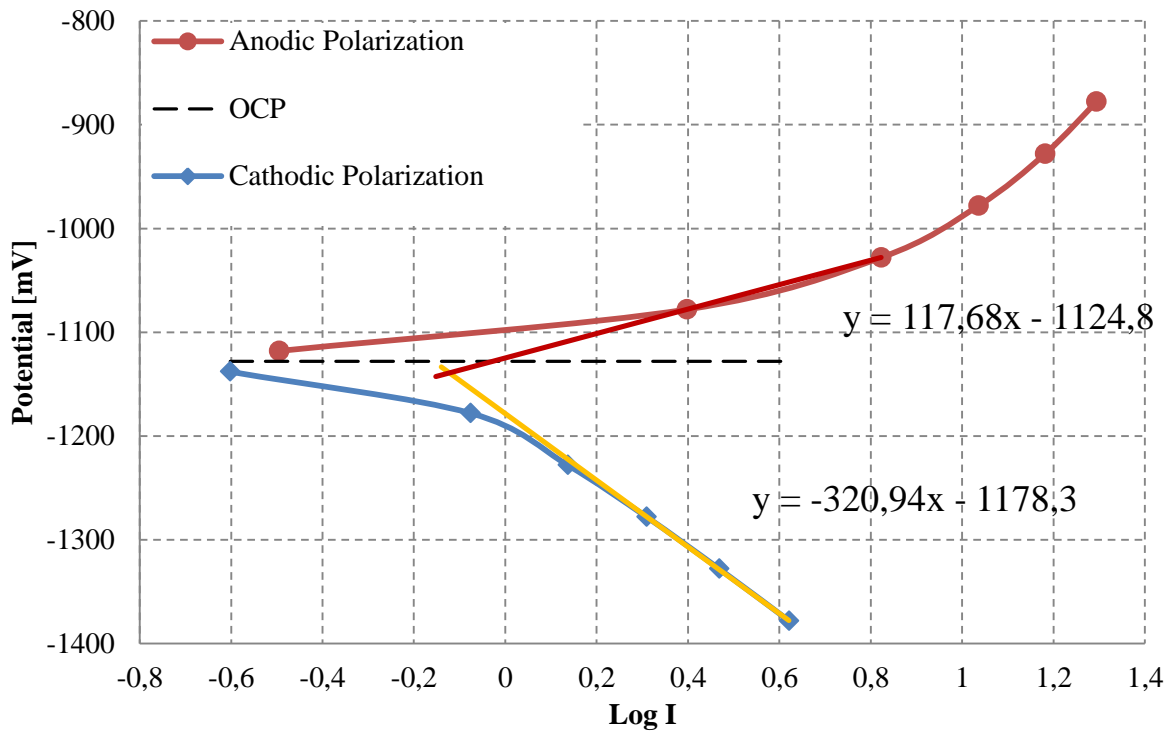


Figur 48 – Polarisasjonskurver uke 4 Prøve C

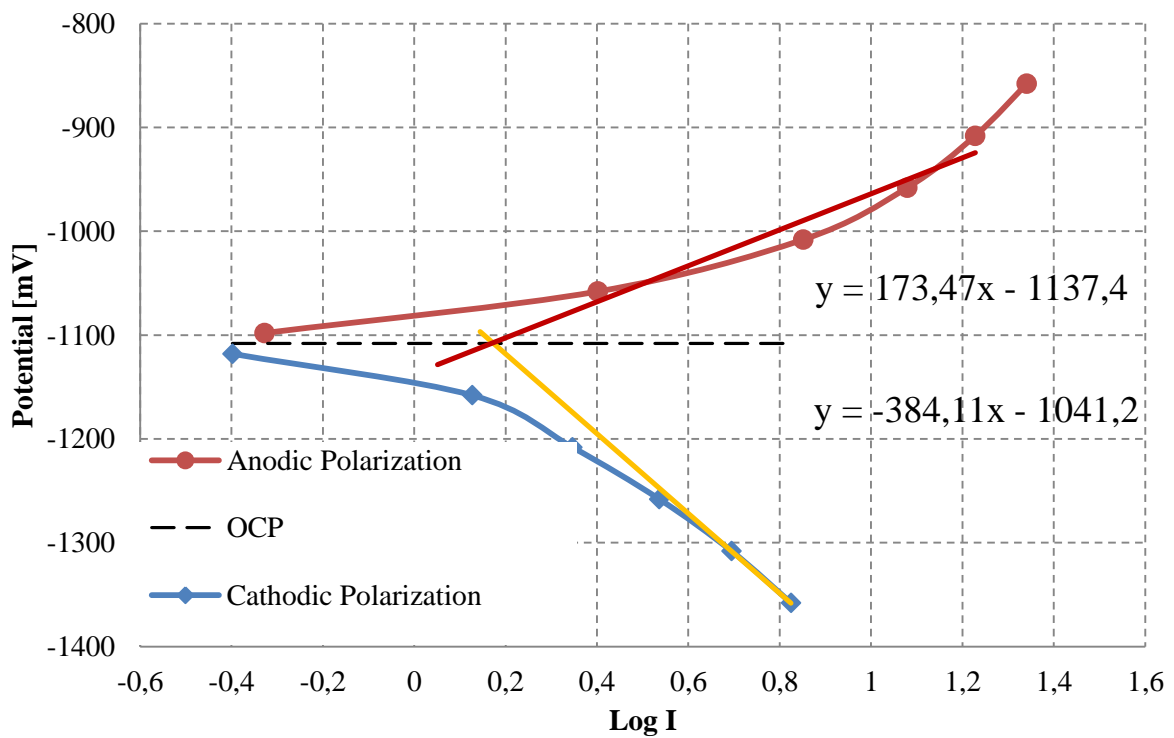


Figur 49 – Polarisasjonskurver uke 4 prøve D

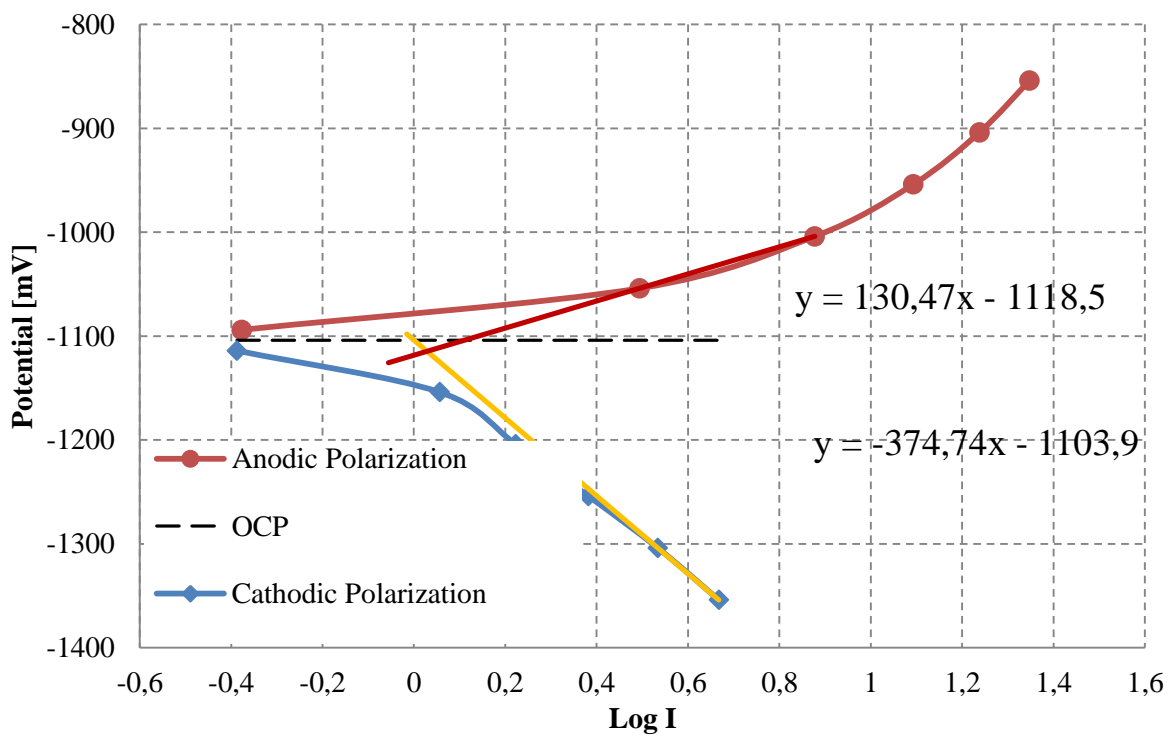
Polarisasjonskurver uke 10 – avsluttende for prøve A, B, C, D og E



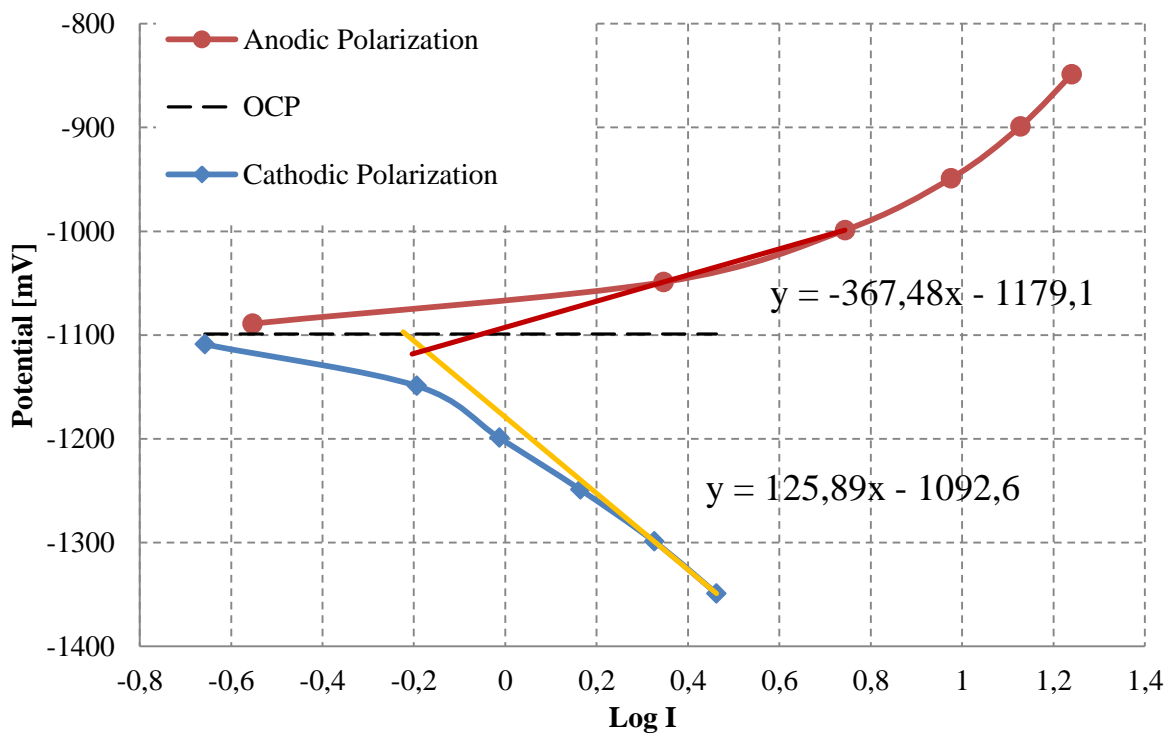
Figur 50 – Polarisasjonskurver uke 10 prøve A



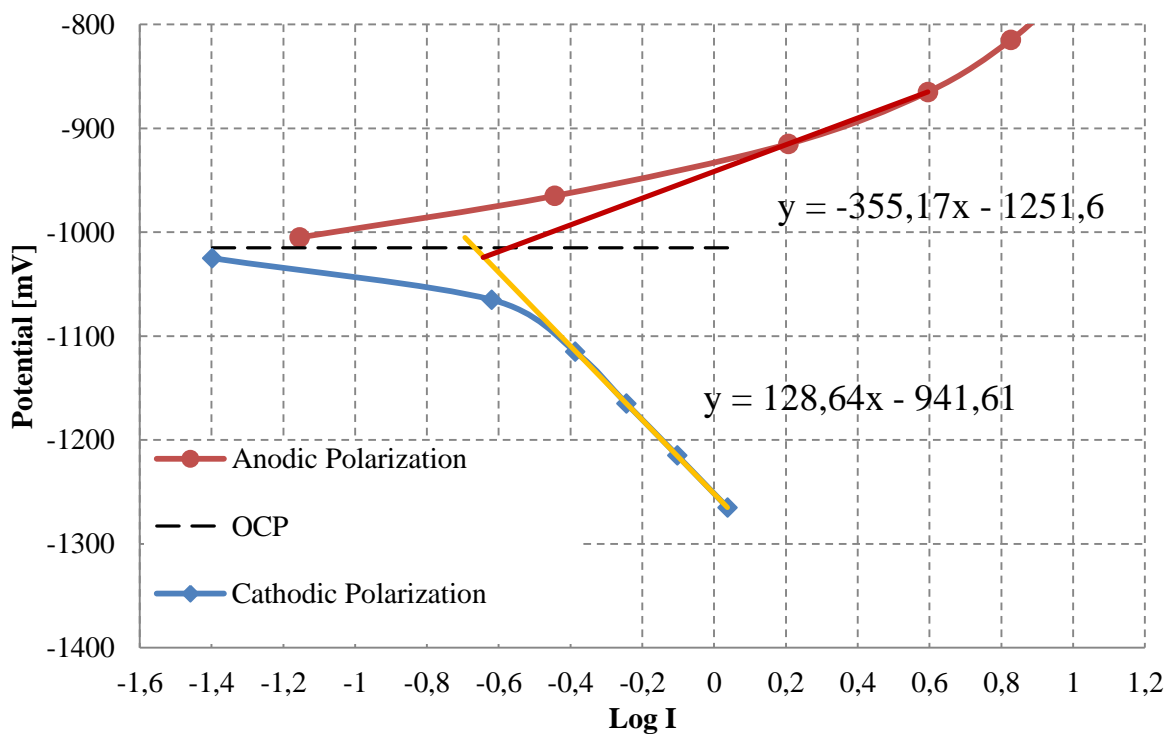
Figur 51 – Polarisasjonskurver uke 10 prøve B



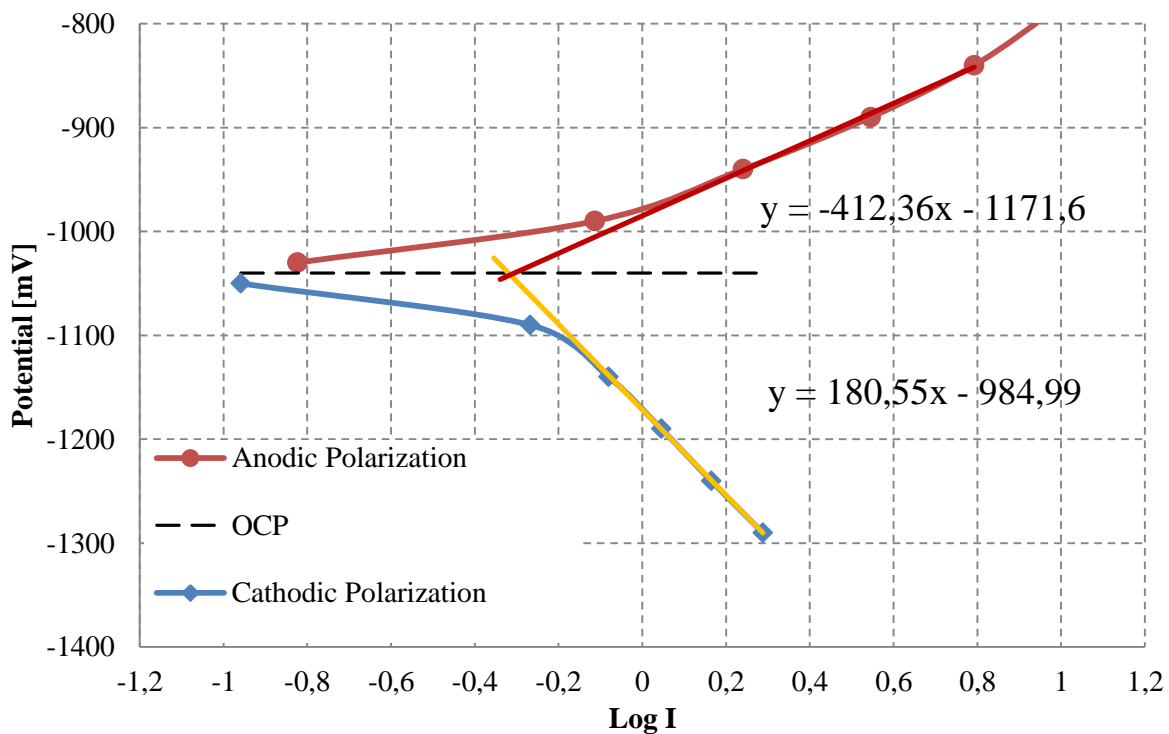
Figur 52 – Polarisasjonskurver uke 10 prøve C



Figur 53 – Polarisasjonskurver uke 10 prøve D



Figur 54 - Polarisasjonskurver uke 10 prøve E



Figur 55 – Polarisasjonskurver uke 10 prøve F

Vedlegg C – Massetapsmetoden

Kapasiteten ble beregnet ut fra følgende formel

$$\varepsilon = \frac{C \cdot 1000}{\Delta w}$$

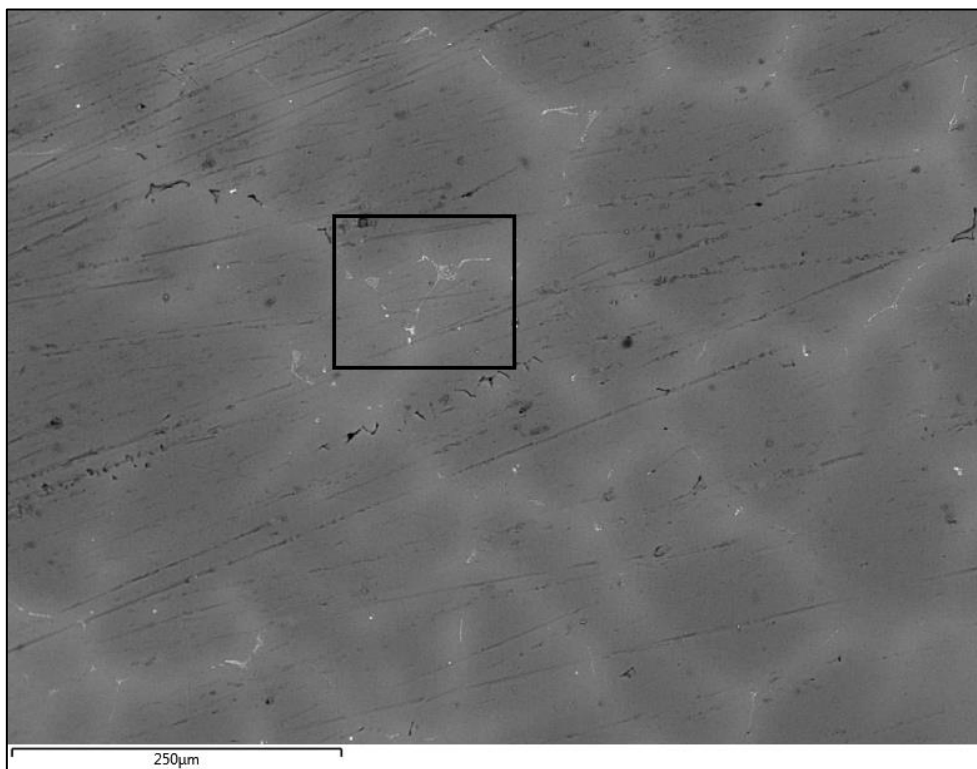
Hvor C er strømmengden i Ah og Δw er vekttapet i gram.

Utregningen er samlet i følgende tabell.

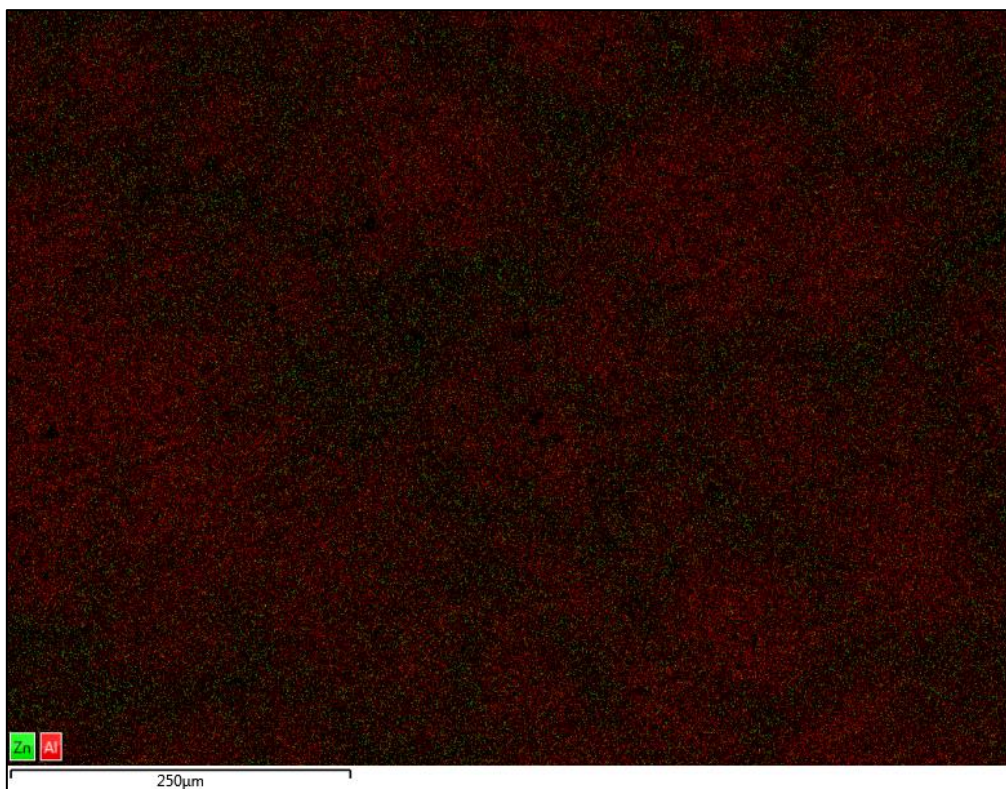
Prøver	Uke 1 til 3	Uke 3 til 10	Samlet etter 10 uker
	Strømmengde [Ah]	Strømmengde [Ah]	Strømmengde [Ah]
A	51,721	113,011	164,732
B	51,721	56,899	108,620
C	51,721	18,477	70,197
D	51,721	1,129	52,850

Startvekt [g]	Sluttvekt [g]	Vekttap [g]	Kapasitet [Ah/kg]
133,35	15,38	117,97	1396,357
132,42	89,43	43,99	2469,218
132,35	104,23	28,12	2495,969
128,08	106,97	21,11	2503,216

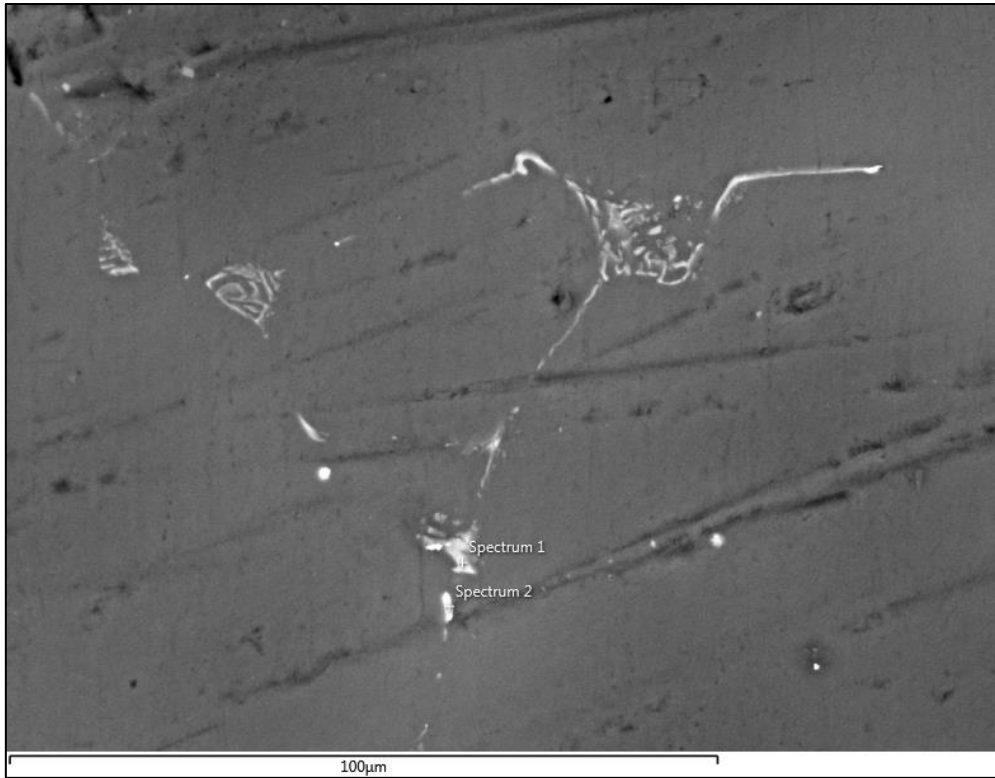
Vedlegg D – EDS resultat



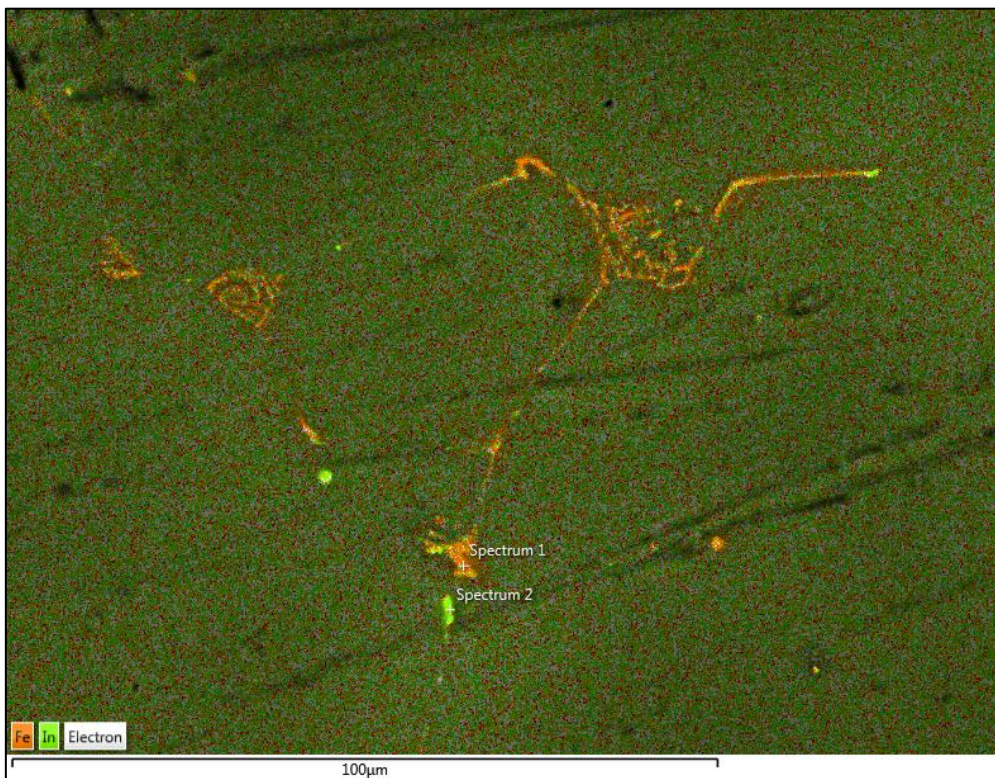
Figur 56 – Overflatebildet med målestokk på 250 µm



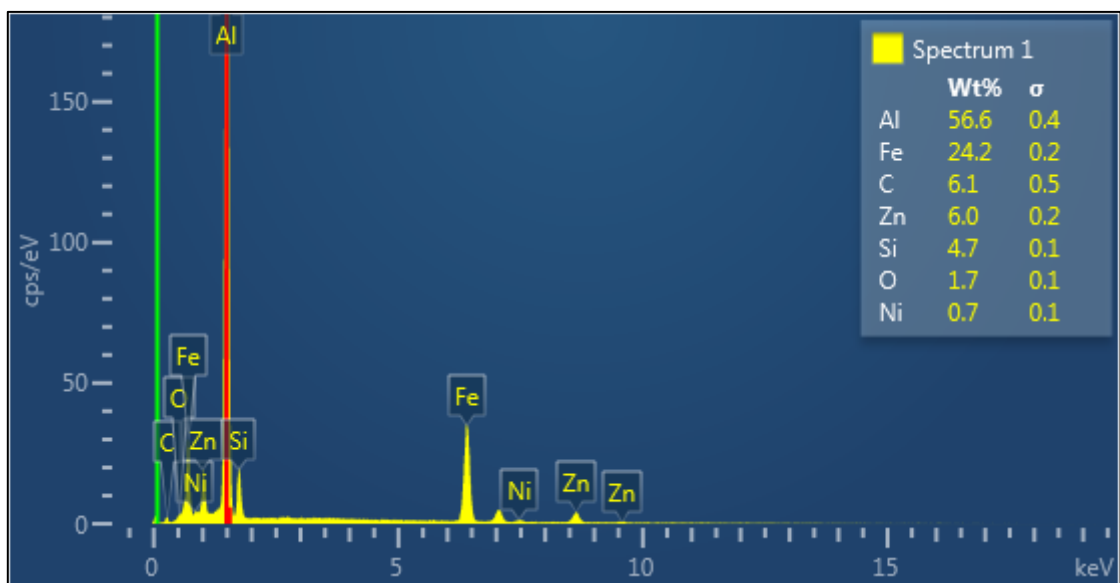
Figur 57 – Samme utsnitt som Figur 56, men med filter på Zn (grønt) og Al (rød)



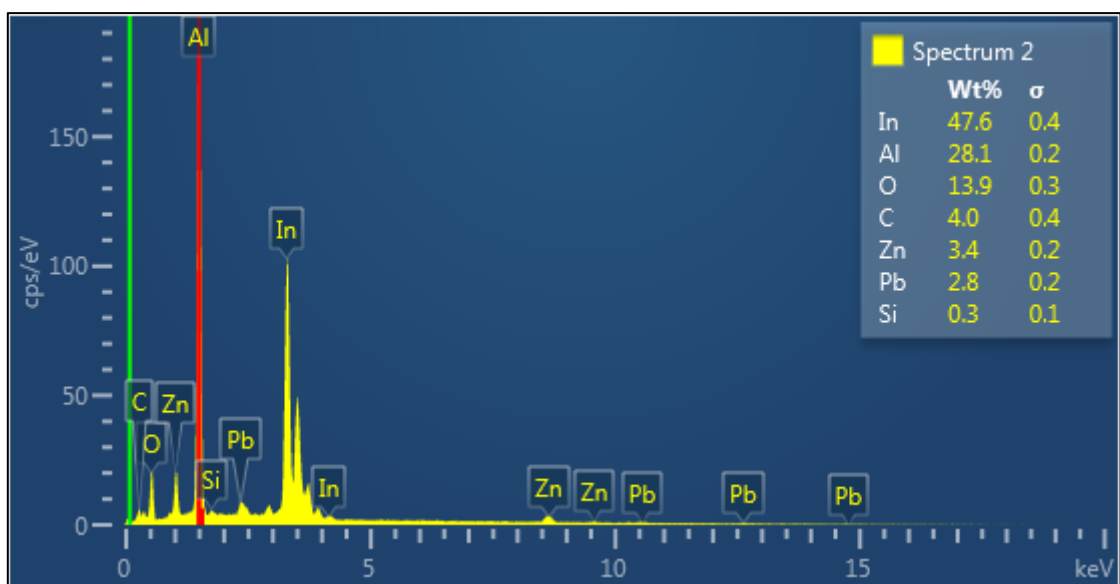
Figur 58 Forstørrelse av omriss på Figur 56



Figur 59 – Filter pålagt med indikasjon på at de hvite rillene som er observert er jern. in er også funnet i konsentrerte områder



Figur 60 – Elementanalyse fra spektrum 1 i Figur 59, med indikasjon på høyt jerninnhold på 24 wt%



Figur 61 – Elementanalyse fra spektrum 2 i Figur 59, med indikasjon på høyt indium-innhold på 47 wt%