



Introduktion til emnet "Katodisk beskyttelse"

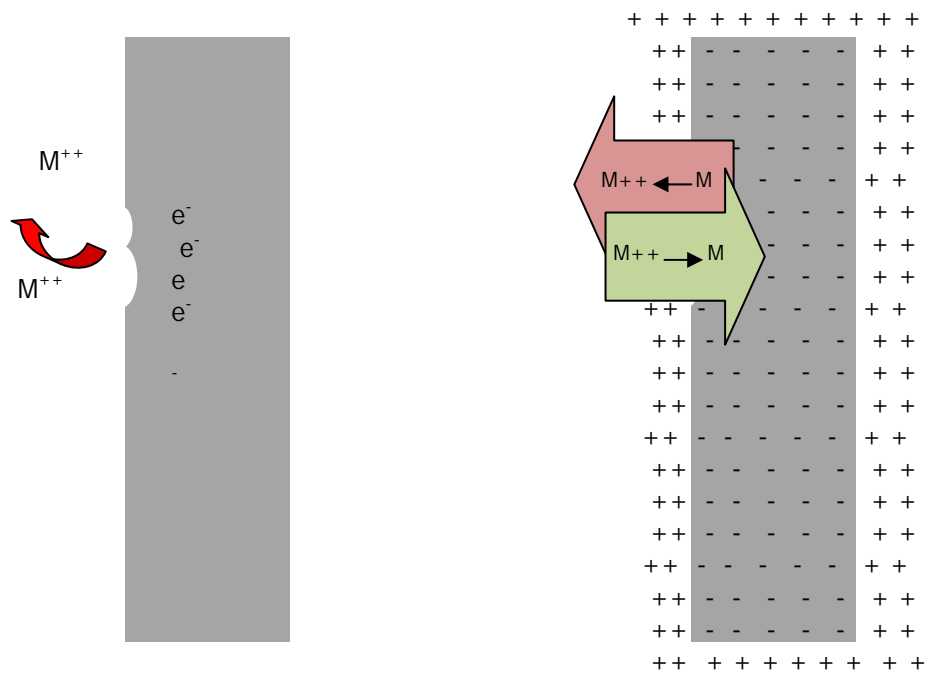
Udarbejdet af

Curt Christensen

FORCE Technology

Korrosion af metal i havvand

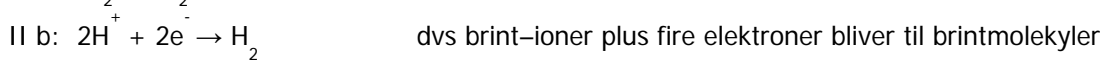
Neddyppes et metalstang i havvand, så vil nogle af metalatomerne i overfladen gå i opløsning, og udsende positive metal-ioner i vandet, og efterlade frie elektroner inde i metallet. Vandet bliver positivt og metalstangen bliver negativt opladet. Den negative stang vil tiltrække de positive ioner, og på et tidspunkt vil strømmen af positive ioner ind i stangen blive lige så stor som strømmen ud. Det gør det vanskeligt for nye atomer at undslippe, og der vil opstå en balance således, at der for hvert nyt atom, der vil gå i opløsning, vil der blive "hjemkaldt" en metal-ion.



Der foregår imidlertid også andre processer på en negativt opladet metaloverflade. Ilt og vand vil kunne reagere med elektronerne og bortskaffe disse. I havvand er der også en del brint-ioner tilstede, jo surere vandet er desto flere brint-ioner. Disse brint-ioner reagerer også villigt med frie elektroner. Begge disse reaktioner bortskaffer elektroner, og vil derfor forrykke balancen og dermed indbyde til, at flere metalatomer går i opløsning.

En kraftig vandstrøm omkring metalstykket vil fjerne metal-ioner fra overfladen og forskyde balancen, så opløsning af metalatomerne kan fortsætte. Vandstrømmen vil også tilføre mere ilt og brint til overfladerne, så balancen yderligere forrykkes. Alt i alt vil metalopløsningen foregå langt villigere når reaktionsprocesserne hjælpes på vej af ydre omstændigheder som bla.a kraftig vandstrømning.

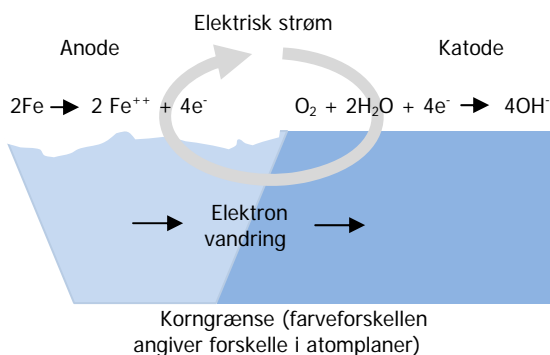
Samlet set så består korrosion af elektro-kemiske del-reaktioner der indebærer udveksling af elektriske ladninger på mikroskopisk og/eller makroskopisk plan.



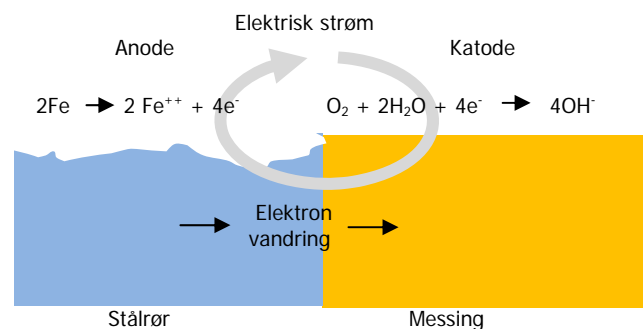
Reaktion I kaldes anodereaktionen og II a og b kaldes katodereaktioner, og der gælder altid, at den samlede sum af anode og katodereaktioner vil udligne hinanden, dvs antallet af elektroner der indgår i reaktion I og II a og b er det samme. I de videre illustrationer i disse noter er katode reaktion II b udeladt for simpelhedens skyld. Der sker også andre reaktioner mellem metalsalte, hydroxyl-ioner, vand og ilt så der kan dannes mere eller mindre fastsiddende eller mere eller mindre beskyttende overfladebelægninger, men disse forhold tages heller ikke i betragtning i denne præsentation.

Anode- og katodeprocesserne kan forløbe på en og samme overflade, som det f.eks. er tilfældet med korrosion af jern, hvor mikroskopiske anodiske og katodiske områder opstår på grund af små metallurgiske forskelle, der hele tiden skifter position i takt med at korrosionen skrider frem. De kan også være af makroskopisk størrelse, og forløbe på to forskellige materialer, der er i indbyrdes metallisk kontakt, som f.eks. en messing ventil (katode) i et stålrør (anode).

Mikroskopiske anode- og katodeområder på samme materiale (eksempelvis jern)



Makroskopiske anode- og katodeområder på to forskellige, men sammenkoblede materialer (eksempelvis stålrør og messingventil)

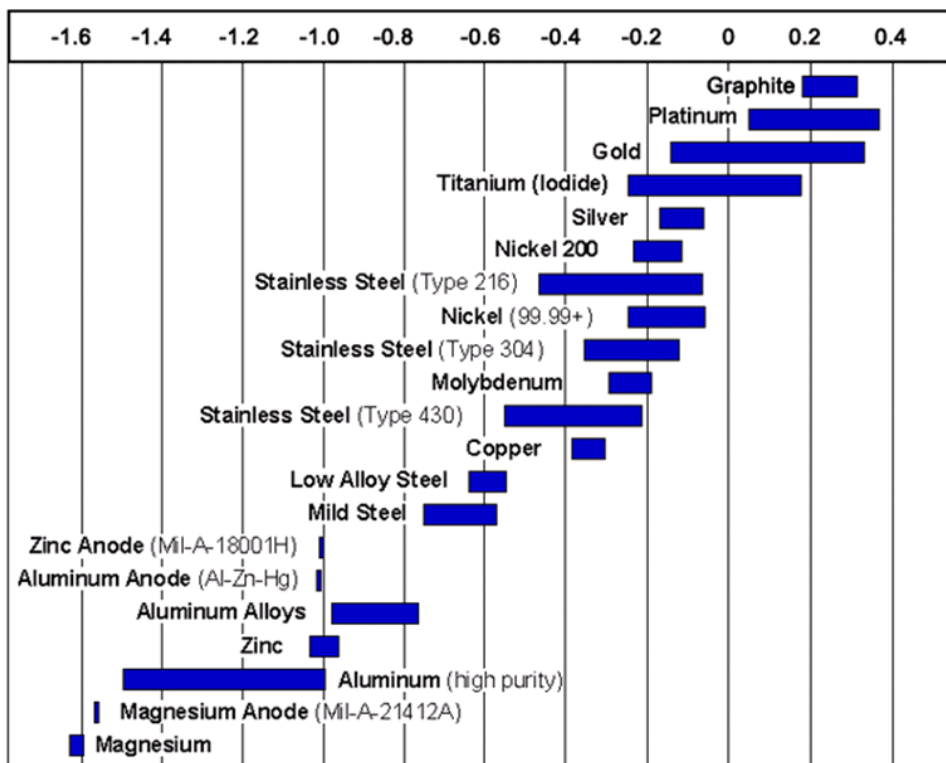


Man kan kort udlede at det vi normalt kalder for korrosion kun sker i de anodiske områder, mens der er en øget aktivitet af hydroxyl-ioner (OH^{-}) ved de katodiske overflader, dvs stigende alkalinitet.

Den galvaniske spændingsrække i havand

Alle metaller vil i princippet opføre sig som ovenfor beskrevet, når de nedsænkes i havand, men størrelsen af den elektriske spænding (potentialeforskel), der opstår mellem metallet og vandet, er forskellig fra metal til metal. Forskellene er betinget af, hvor villigt metal-atomerne lader sig oxidere, dvs giver afkald på elektroner, samt hvor villigt katodeprocesserne, dvs ilt- og brintreduktionen, forløber. Man kan måle hvor stor spændingsforskellen er mellem det korroderende metal og det omgivende havvand ved at måle metaloverfladens potentiale set i relation til et reference materiale. I diagrammet nedenfor har man brugt en sølv/sølvklorid reference elektrode. Hvis man kobler et materiale, der er mere elektronegativt (står lavere i spændingsrækken) til et andet materiale, der er mere elektropositivt, så vil det førstnævnte lide af galvanisk korrosion, mens det sidstnævnte vil blive beskyttet mod korrosion. Denne form for beskyttelse, hvor et materiale bevist ofres anodisk, mens det andet materiale beskyttes katodisk, kalde katodisk beskyttelse. Det ofrede materiale kaldes offeranode eller blot anode.

Uædle materialer potentiale vs Ag/AgCl Ædle materialer

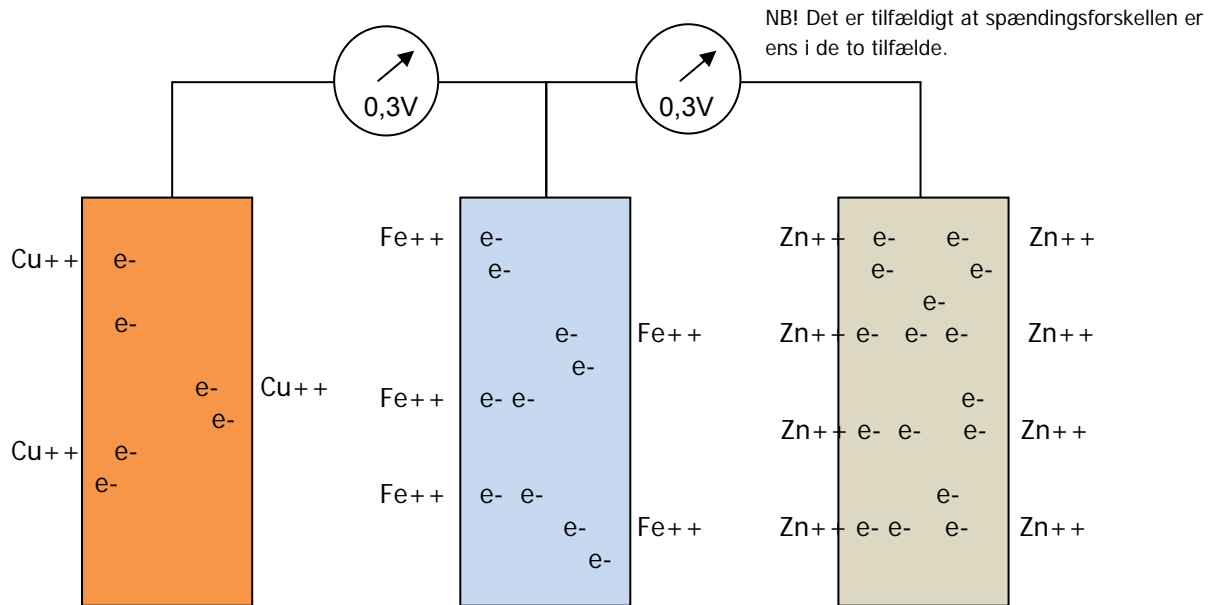


Det understreges at den potentialeforskel man kan aflæse af diagrammet, f.eks 0,6 V mellem zink og kobber kun gælder i udgangssituationen. I praksis vil der ske en polarisering af både anoden (zink) og katoden (kobber), akkurat som det sker i et almindeligt bil-batteri. Jo større strømstyrke man tapper af batteriet, jo lavere bliver den aktuelle batterispænding. Det samme gør sig gældene i forholdet mellem kobber og zink, så når den galvaniske strøm løber i "kredsløbet", så falder den spændingsforskelle, man kan måle mellem emnerne.

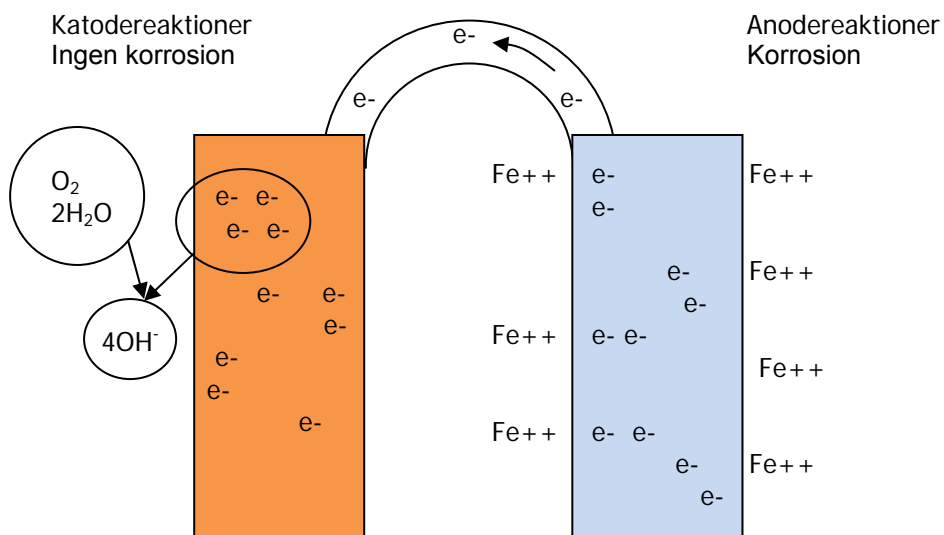
Katodisk beskyttelse

Det fremgår af det tidligere skrevne, at galvanisk korrosion og katodisk beskyttelse er en og samme sag, blot betragtet fra hver sin side.

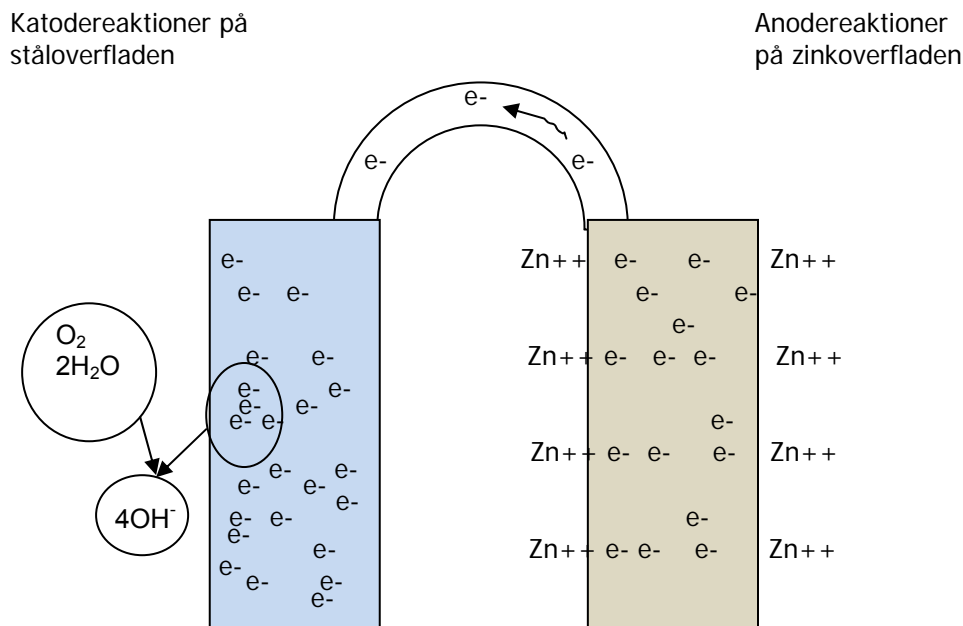
Hvis vi ser på de 3 metaller, Kobber, Jern og Zink, så kan vi direkte måle os til/ eller aflæse af den galvaniske spændingsrække, at Kobber er ædlere end Jern, der igen er mere ædelt end Zink. Eller sagt på anden måde: "Kobber er mindst tilbøjeligt til at gå i opløsning, efterfulgt af jern og med zink som det mest opløsningsvillige".



Hvis der etableres en elektronledende forbindelse mellem kobber og jernstangen, så vil det ekstra overskud af elektroner i jernstangen strømme over i kobberstangen for at udligne spændingsforskellen. Det øgede antal elektroner i kobberet vil betyde, at nye kobberatomer ikke kan slippe væk. Alle de katodereaktioner der inden sammenkoblingen fandt sted på både jern – og kobberstangen, vil fremover hovedsageligt ske på kobberstangen, ligesom alle de anodereaktioner, der fandt sted på kobber- og jernstangen nu hovedsageligt vil ske på jernstangen. Kobberstangen er blevet katodisk beskyttet ved at jernet donerer elektroner, mod til gengæld at blive ofret ved galvanisk korrosion.



Helt samme argumentation kan gennemføres for sammenkobling af jern og zink, blot er det her jernstangen, der er katode, og zinkstangen der agerer offeranode, som vist nedenfor.



Sammenfattende kan anføres:

Principelt set kan ethvert materiale benyttes som offeranode, hvis blot det er mere elektronegativt (uædelt) end det materiale der skal beskyttes. Det vil nemlig medføre at anoden donerer negativ elektricitet til det beskyttede materiale. Videre oxidationsprocesser (=korrosion) vil blive effektivt bremset og overført til anodematerialet. Slutresultatet er at anode materialet bliver ofret (korroderer) til fordel for det beskyttede materiale der forbliver intakt.

For at dette sker skal der være en fast elektron-ledende (dvs metallisk ledende) forbindelse mellem anoden og det materiale der skal katodisk beskyttes. Der skal ligeledes være en ion-ledende (vand eller fugtig jord) forbindelse mellem materialerne så der etableres et lukket elektrisk kredsløb. Dette kan sagtens lade sig gøre i forbindelse med neddykkede/nedsænkede konstruktioner i havvand såsom havnekonstruktioner, boreplatforme eller skibe. Også rørledninger til vands eller i fugtig jord kan beskyttes mod korrosion ved brug af offeranoder. Man kan også godt etablere katodisk beskyttelse i landbaserede konstruktioner hvor der forekommer spaltensamlinger der kan holde på fugt, men det har kun lokal virkning og kun lige der hvor fugtfilmen har kontakt til både anode- og katodematerialet (feks en mellemlægsskive af varmforsinket stål mellem rustfrit stål og aluminium). Det er derimod ikke muligt at etablere generel katodisk beskyttelse af konstruktioner i luft ved blot at bolte eller svejse et uædelt materiale som magnesium eller zink til konstruktionen.

Anode materialer

Som tidligere nævnt kan der opnås katodisk beskyttelse mellem sammenkoblede materialer hvis der blot er en forskel i materialernes elektronegativitet, men i praksis er de mest benyttede anodematerialer de følgende:

magnesium,

aluminium,

zink

og

blødt jern.

De er alle tilgængelige som støbte blokke, stænger, plader eller valsede og ekstruderede profiler. Hvert materiale har sine fordele og begrænsninger.

Magnesium er det mest elektronegative. Det er derfor mest velegnet hvor der er ringe ledningsevne i elektrolytten der omgiver anoden, dvs vand eller jord. Det benyttes derfor til jordforlagte rørledninger og nedgravede konstruktioner samt til indvendig beskyttelse af beholdere og tanke til ferskvand (eksempelvis i varmtvandsbeholdere). De benyttes undertiden også til småskibe og lystfartøjer der sejler i ferskvand, men de lave negative potentialer der kan opnås med magnesiumanoder kan føre til at der dannes fri brint på de beskyttede overflader med deraf følgende risiko for brintsikkerhed i højstyrkestål, afskalning af maling eller i grelle situationer til eksplosion og brandfare pga ophobet brint. (se også senere afsnit om katodisk beskyttelse ved påtrykt strøm)

Zink og aluminium anvendes generelt til katodisk beskyttelse i havvand hvor den højere ledningsevne betyder at man kan opnå den fornødne strømeftergivelse ved en lavere drivende spændingsforskel mellem anoder og det beskyttede materiale. Typiske anvendelser er skibsskrog, marine rørledninger og produktionsplatforme, indvendigt i saltvandskølede varmevekslere og i ballasttanke og lignende.

Zinkanoder er ikke velegnede til brug ved højere temperaturer (>50 C) idet de kan miste noget af deres elektronegativitet. Hvis det sker, kan de ikke levere den fornødne beskyttelsesstrøm; anoderne passiverer og den katodiske beskyttelse ophører.

Aluminiumsanoder er lettere end zink og har også en højere ydelse udtrykt som amperetimer per kg anodemateriale. Hvor zinkanoderne kan laves af rent zink så er det nødvendigt at benytte særlige tillegninger til aluminiumsanoder for at få dem til være elektrokemisk stabile under brugen. Dette er dog ikke noget problem idet passende anodesammensætninger er kommercielt tilgængelige. Hvis en aluminiumsoverflade stryges mod en rusten overflade kan der opstå en termitreaktion mellem aluminiumoxid og jernoxid så der udløses gnister. Der er derfor en begrænsning vedrørende brug af aluminiumsanoder i situationer hvor der kan optræde eksplosive dampe som i kombinerede last- og ballasttanke. Her må de kun anvendes i op til 1 meters højde over bunden. Sidder anoder højere oppe er der en risiko for at de ved nedfald kan foranledige den ovenfor omtalte termitreaktion.

Blødtjernsanoder finder anvendelse til indvendig katodisk beskyttelse af kobber, messing og bronze i havvandskølede varmevekslere samt til beskyttelse mod spaltekorrosion og grubetæring i rustfrit stål. Det er vigtigt at benytte blødtjern, dvs relativt rent jern uden tillegninger for at opnå en tilfredsstillende sikkerhed i deres funktionalitet. Man bør ikke bare tage et almindeligt stykke stål og tildanne det til det ønskede formål, i hvert fald ikke uden at man kontrollerer at det virker efter hensigten.

Dimensionering af katodisk beskyttelse

De faktorer der skal overvejes og inddrages i dimensionering af katodisk beskyttelse kan koges sammen til at man skal vurdere hvor stor en overflade der skal beskyttes, hvilken beskaffenhed denne overflade har, dvs om den er overfladebehandlet med maling o.lign, hvor længe malingsystemet holder, om det med tiden slides bort. Man skal også overveje temperatur- og ledningsevneforholdene i den omgivende elektrolyt samt ikke mindst om der er indvirkning af strømningshastigheder, iltningsforhold m.m. der lokalt kan fremme anode/katode processerne på overfladerne.

Levetiden af anlægget spiller også en rolle for massen af de anoder der skal anvendes. Er der for få anoder forbruges de for hurtigt og kræver hyppig udskiftning; er der for mange kan det blive dyrt i anlægsomkostninger. Den nødvendige anode-masse beregnes efter formlen:

$$\text{Anode-masse i kg} = (\text{estimeret strømbehov i Ah} * \text{levetid i år} * 8760 \text{ h}) / (\text{udnyttelsesgrad for anoderne} * \text{anodematerialets kapacitet i Ah/kg})$$

Det estimerede strømbehov er afhængig af det samlede areal af de materialer der skal beskyttes så det er klart at maling af overfladerne kan reducere strømbehovet ganske dramatisk. Jo bedre malingen er, jo længere holder den og jo mindre strømbehov er der, men man må regne med en vis malingsnedbrydning med tiden, enten pga. mekanisk eller kemisk nedbrydning. På et skib skal man bla.a også tage hensyn til lokalt stærkt forøget strømbehov omkring propeller og ror på grund af den massive tilførsel af iltet havvand til overfladerne.

Udnyttelsesgraden angiver hvor stor en del af anoden der kan udnyttes inden den holder op med at fungere. Det afhænger bla.a. af anodens geometriske udformning og den måde den forbindes til det materiale der skal beskyttes. En lang slank "stand off" anode (monteret på fritstående beslag for at holde en vis afstand til det beskyttede materiales overflade) har en udnyttelsesgrad på 0,9 hvorimod en almindelig bådanode monteret direkte på overfladen har en udnyttelsesgrad på 0,8.

Anodematerialets kapacitet er et udtryk for hvor meget materiale der forbruges når anoden leverer strøm til den katodiske beskyttelse. Anodeleverandørerne kan oplyse om/dokumentere kapaciteten for en given anodelegering, men generelt gælder at zink anoder kan yde 780 Ah/kg mens aluminiumsanoder når op på en ydelse på 2000 Ah/kg. Aluminiumsanode kan altså producere betydeligt flere amperetimer per kg end zink så de er derfor særligt eftertragtede når tillægsvægten af anoder skal tages med i betragtningerne.

Når den samlede anode-masse er bestemt kan man så vælge den anode-type og anode-fordeling der passer bedst til formålet. Hvis der sker hurtige ændringer i behovet for katodisk beskyttelse, f.eks pga strømningsforhold eller start af propellere efter længere tids stilstand, så skal anodernes udformning være sådan at der ikke opstår så stor strømtæthed på og ved anoden at der opstår elektrotekniske eller elektrokemiske restriktioner i anodeydelsen. Dette kan styres ved valg af slankhedsforhold, længde og afstand til det beskyttede materiale. Det kan være nødvendigt at placere mange anoder i visse områder hvor der er specielle behov, mens man i andre områder kan klare sig med langt færre anoder. Eksempelvis ser man ofte på skibe at der er flere anoder i for og agterenden, mens man helt kan undvære anoder i bunden af skibet. I agterenden er det ofte propelleren og ror-forkanten der trækker ekstra meget beskyttelsesstrøm, mens det ude foran kan være på grund af bov-propellere og fordi anker kæder ofte laver mekanisk beskadigelse af malingen.

Katodisk beskyttelse vha påtrykt strøm

Den elektrokemiske forklaring på katodisk beskyttelse er at der tilføres negativt ladede elektroner til materialet hvorved det elektriske potentiale mellem materialets overflade og den omgivende elektrolyt gøres mere negativ. Derved bremses muligheden for anodiske reaktioner, dvs opløsning af materialet ved oxidering (korrosion) og i stedet tillades kun katodiske reaktioner, dvs reduktion af ilt og brint.

Denne situation kan tilvejebringes på to måder:

- Ved brug af galvaniske (offer) anoder som beskrevet i de tidligere afsnit, eller
- ved brug af en udefra påtrykt jævnstrøm

I sidstnævnte tilfælde erstattes den galvaniske anode af specielle uopløselige anoder bestående af metaloxider der så tilsluttes en jævnstrømskilde der kan levere den nødvendige tilstrømning af negativt ladede elektroner til de beskyttede overflader.

Sådanne anlæg til katodisk beskyttelse vha påtrykt strøm har den fordel at man kan regulere på strømstyrken efter behov. Behovet registreres af særlige reference elektroder placeret strategisk rundt omkring på de overflader der skal beskyttes. Anlæggene udstyres ofte med en sikkerhedsanordning der sikrer mod at beskyttelsespotentialet bliver for lavt da der ellers er risiko for brintudvikling og kraftig alkalisering hvilket begge dele kan føre til omfattende malingsbeskadigelse.