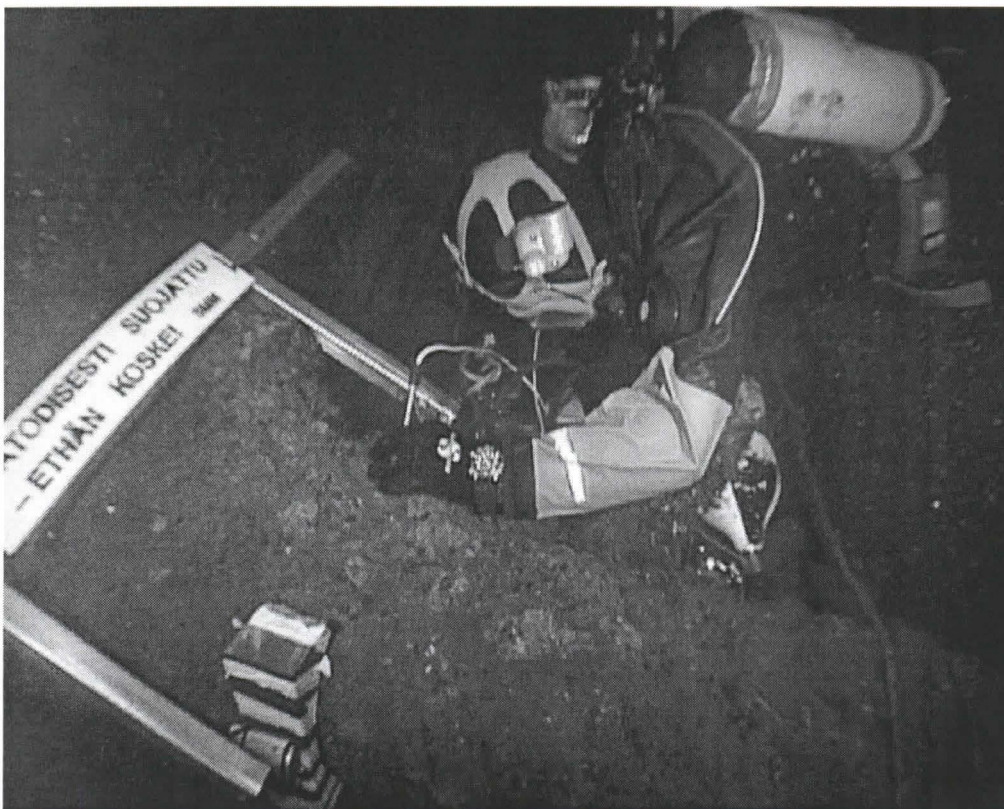


Rami Kokko
27.7.2007

Vedenalaista konservointia linjalaiva *Kronprins Gustav Adolfin* hyllyllä

Valurautatykkien katodinen suojaus

Vuonna 1788 Helsingin ulkosaaristoon uponneen ruotsalaisen linjalaiva *Kronprins Gustav Adolfin* hyllyn valurautatykkeitä on tutkittu vuodesta 2002 lähtien sähkökemiallisia mittaustekniikoita soveltaen. Tutkimuksilla on pyritty selvittämään a) 20 metrin syvyydessä makaavien tykkien kunto yli 200 vuotta uppoamisensa jälkeen ja b) miten tehokkaasti hyllyllä makaavia tykkeitä voidaan suojata korroosiota vastaan *katodista suojausta* hyödyntäen. Tutkimusta on rahoittanut Suomen kulttuurirahasto, Museoviraston alaisten Suomen merimuseon ja Meriarkeologisen yksikön toimiessa yhteistyötahoina.



Kuva 1. Katodisesti suojatun tykin AT6 pH-mittausta *in situ* (P.Paanasalo / Museovirasto).

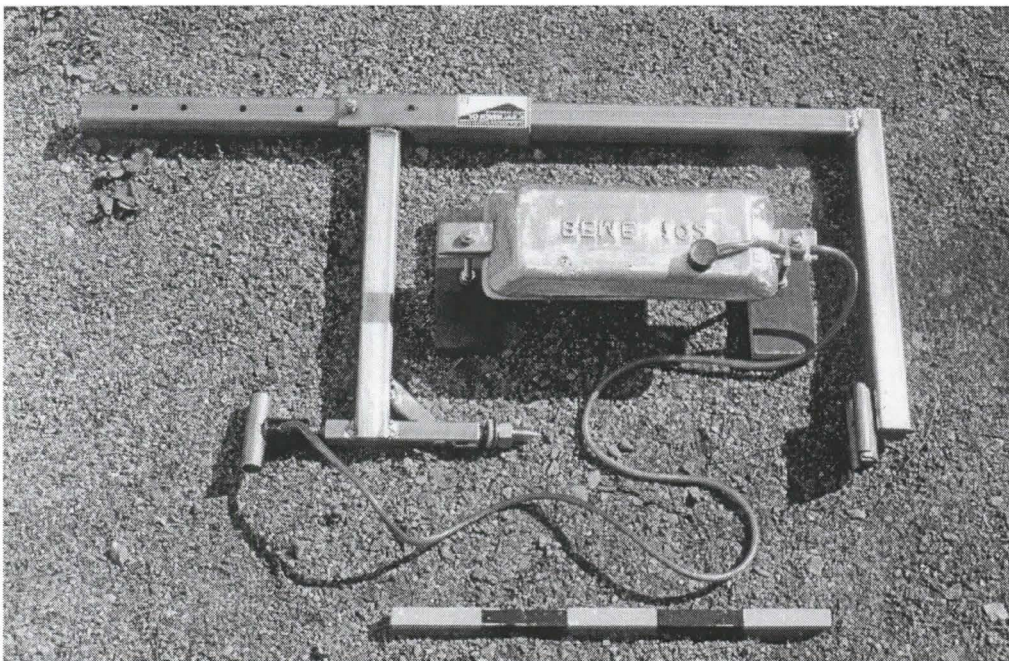
Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa hyllyllä makaavista noin 70 tykistä valittiin koeryhmä, joka sisälsi sekä ehjiä että vaurioituneita tykkeitä. Kuntoluokitus tapahtui tykkien pinnalle muodostuneen krustikerroksen eheyden perusteella. Raudan korroosiotuotteista, mineraaleista ja meribiologisesta kasvustosta koostuva krustikerros, toimii eräänlaisena puoliläpäisevänä suojana ympäröivää hapekasta ja suolapitoista merivettä vastaan. Teoriassa korroosioprosessit meriarkeologisen raudan pinnalla hidastuvat krustikerroksen paksuuden ja tiiviyyden kasvaessa. Osassa hyllyllä makaavista tykeistä voitiin tutkimuksen alkaessa havaita vaurioita, esim. lohkeamia ja kulumia krustikerroksessa. Vauriot olivat oletetusti kiihdyttäneet tykkien korroosiota.

Kesällä 2002 kartoitettiin tykkien kuntoa: kaikkiaan neljästä tykistä, kahdesta ehjästä ja kahdesta vaurioituneesta mitattiin sähkökemiallinen korroosiopotentiaali- (E_{korrr}) ja tykkien metallipinnan pH. E_{korrr} -tulosten keskiarvo näille neljälle tykille oli -0,301 voltia normaalivetyelektrodiin verrattuna (V/NVE), pH-keskiarvojen ollessa 7,26. Kun nämä tulokset sijoitetaan rauta-vesi-systeemille laadittuun *Pourbaix-diagrammiin* (Kaaviokuva 1) voidaan päätellä, että jokainen koeryhmän tykki *Kronprins Gustav Adolfin* hyllyllä, ruostuu aktiivisesti eli tykkien rauta liukenee Fe^{2+} -ioneina veteen.

Käytännössä mittaukset kohteella suoritetaan poraamalla paineilmaporalla halkaisijaltaan noin 12 mm:n kokoinen reikä krustikerroksen läpi tykin metallipintaan saakka. Välittömästi porauksen jälkeen reikään asetetaan pH-elektrodi pH-lukeman mittaamiseksi. Tykin metallipintaa syövyttävistä korroosioprosesseista johtuen pH voi olla niinkin alhainen kuin 4,1. Seuraavaksi samasta rei'ästä mitataan tykin E_{korrr} vertailuelektrodia (Ag-AgCl) ja platinaelektrodia käyttäen. Sekä pH- että E_{korrr} -arvot luetaan vesitiiviiden ja läpinäkyvien akryylimuovikoteloiden sisällä olevien mittareiden näytöiltä. Koska korroosioprosessit tapahtuvat tykin krustikerroksen ja metallipinnan välissä, luotettava E_{korrr} - ja pH-tulos voidaan mitata vain edellä mainitulla tavalla tykkiin kajoamalla.

Kaikkein positiivisin (vähiten negatiivinen) E_{korrr} -tulos, -0,233 (V/NVE), mitattiin hyllyn styyrpuurinpuoleisella laidalla makaavasta tykistä AT6, josta mitattiin myös kaikkein alhaisin metallipinnan pH-lukema 6,97. Sekä mittaustulosten perusteella, että visuaalisesti tarkasteltuna AT6 vaikutti olevan koeryhmän vaurioitunein ja nopeimmin ruostuva tykki.

Vuotta myöhemmin tykistä AT6 mitattiin jälleen E_{korrr} , (-0,256 V/NVE), jonka jälkeen tykkiin kiinnitettiin *uhrautuva anodi* (sinkkiharkko) teräskiinnittimen ja eristetyn kuparikaapelin avulla (Kuva 2). Katodisessa suojauksessa suojattavasta metalliesineestä tehdään suljetun virtapiirin katodi, johon epäjalommasta metalliseoksesta valmistettu anodi kiinnitetään sähköä johtavalla kaapelilla. Anodi tuottaa syöpyessään sähkövirtaa katodille meriveden toimiessa ionijohtena (elektrolyytinä).



Kuva 2. Teräskiinnitin ja sinkkianodi (R.Kokko/Museovirasto).

Viikko anodin kiinnittämisen jälkeen tykin E_{korrr} oli laskenut 89 mV (-0,345 V/NVE) ja tykin pinnan pH-lukema oli noussut 0,23 pH-yksikköä (7,20). Mittaustulosten perusteella elektrokemialliset olosuhteet krustikerroksen alla, tykin metallipinnalla, olivat muuttuneet suotuisammaksi tykin pitkäaikaista säilymistä ajatellen. Alan kirjallisuudessa esitetään että korroosipotentialin tulisi laskea alle -0,61 V/NVE, jotta rauta olisi täysin immuuni korroosiolle vedessä. Vähintään 150 mV:n pudotus korroosipotentialilukemassa riittää kuitenkin antamaan metalliesineelle kohtuullisen korroosiosuojan in situ. Tykistä AT6 mitatut tulokset viittaavat tykin korroosiotilassa tapahtuneisiin muutoksiin anodin kiinnittämisen jälkeen. Raudan E_{korrr} saatiin siis laskettua lähemmäksi immuunitasoa, mutta suojausmekanismien teho ei ollut riittävä korroosion pysäyttämiseksi kokonaan.

E_{korrr} -kontrollimittaukset tykistä AT6 tehtiin 3, 16 ja 27 kuukautta uhrautuvan anodin kiinnittämisen jälkeen. PH-mittauksia ei enää tehty pH-elektrodin rikkoontumisesta johtuen. Luotettavan pH-mittaustuloksen saaminen oli myös käytännössä hankalaa meriveden tunkeutuessa porausreikään, vääristäen mitattuja pH-arvoja emäksisempään suuntaan. E_{korrr} -mittauksilla pystyttiin kuitenkin seuraamaan muutoksia anodin suojaustehossa. Seuranta-aikana anodi myös harjattiin teräsharjalla kahdesti puhtaaksi, anodin pintaan muodostuneen passivoivan sinkkioksidikerroksen poistamiseksi. Näin anodin virrantuottoa saatiin taas tehostettua.

E_{korrr} -kontrollimittausten perusteella anodi oli saavuttanut maksimaalisen suojaustehonsa jo viikko kiinnittämensä jälkeen, sillä myöhemmät E_{korrr} -arvot nousivat tasaisesti positiivisempaan suuntaan (Kaaviokuva 2). Tämä johtui todennäköisesti anodin massan ja pinta-alan pientymisestä *galvaanisen korroosion* seurauksena. Käytännössä uhrautuvat anodit tuleekin vaihtaa uusiin säännöllisin väliajoin, jotta niiden suojausteho pysyisi tasaisena. On myös todennäköistä, että nyt käytetyn anodin koko oli liian pieni suojattavan tykin pinta-alaan nähden. Toisin sanoen anodin tuottama virrantiheys ei ollut riittävän suuri tykin korroosipotentialin laskemiseksi immuunitasolle.

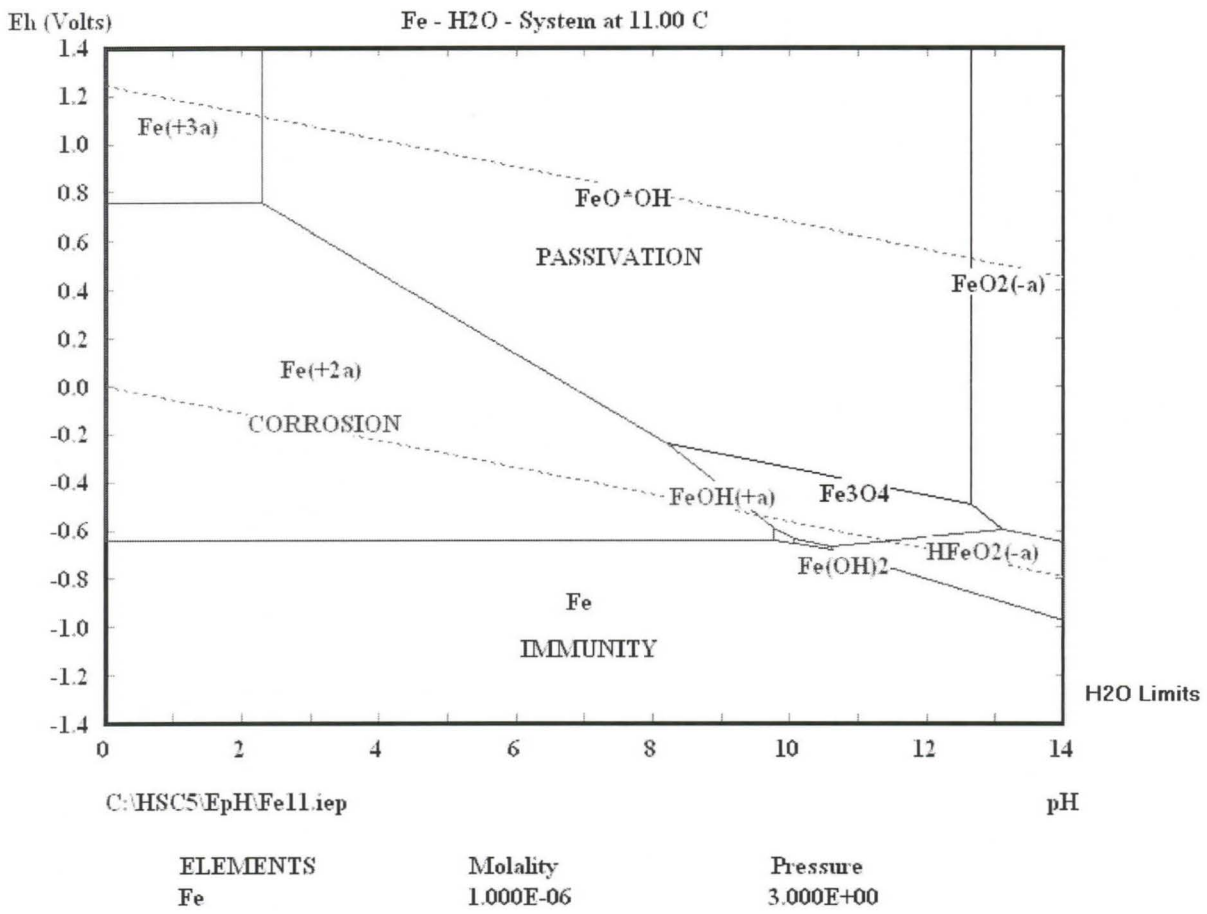
Koska tykin E_{korrr} laski selvästi heti anodin kiinnittämisen jälkeen ja kääntyi sitten tasaiseen nousuun, ei anodin ja katodin välinen kontaktihäiriökään vaikuta todennäköiseltä. Ratkaisu olisi siis suuremman yksittäisen anodin käyttö tai paremminkin useamman, 2-3 samankokoisen anodin kiinnittäminen tykkiin, tasaisin etäisyyksin toisistaan, suojaustehon maksimoimiseksi. Teknisten välineiden kehittäminen ja tarkempien laskelmien tekeminen mm. optimaalisen anodikoon laskemiseksi tehostaisivat suojausta entisestään.

Koetta jatkettiin aina syyskuuhun 2006 asti, jolloin anodi kiinnittämiseen irrotettiin tykistä. Tykistä AT6 tullaan kuitenkin ottamaan vielä yksi kontrollimittaus lähitulevaisuudessa. Oletettavasti tykin E_{korrr} on asettunut samalle tasolle kuin ennen katodista suojauskokeilua.

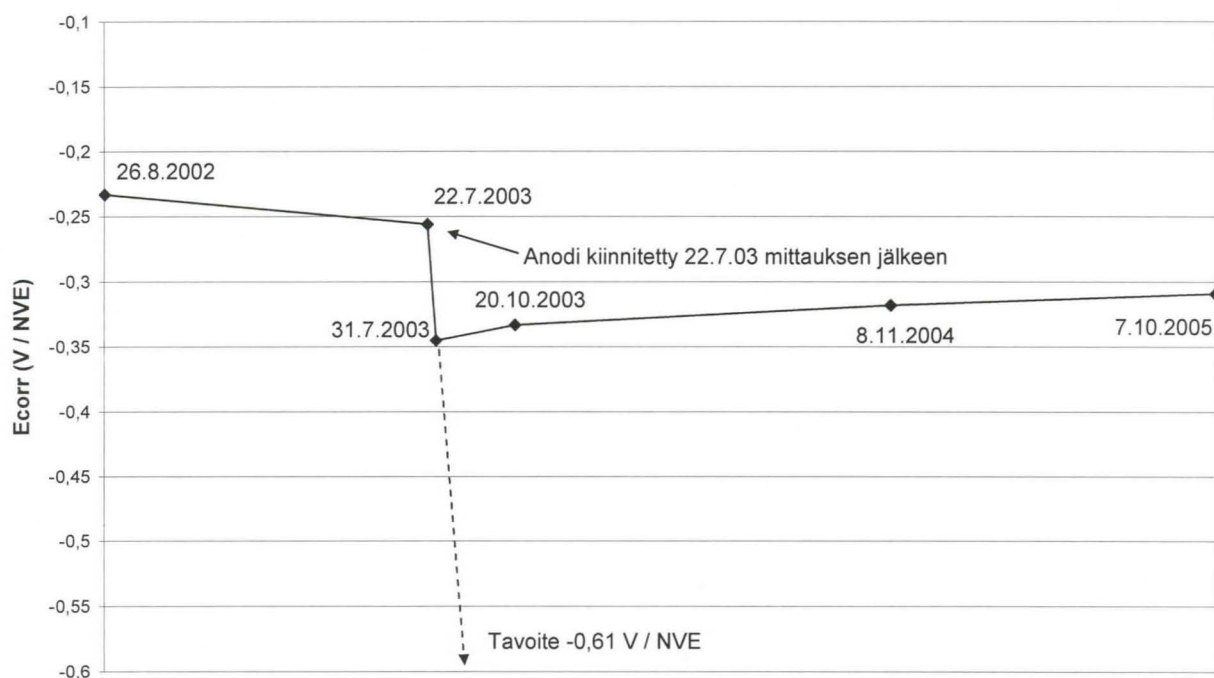
Anodi punnittiin irrotuksen jälkeen, jolloin voitiin todeta, että reilun kolmen vuoden pituisen testin aikana siitä oli syöpynyt pois 8,4 kg alkuperäiseen 18,6 kg verrattuna. Tämä tarkoittaa reilun 2,7 kg:n vuosittaista sinkin kulutusta tämän kokoiseen valurautaesineeseen kiinnitettyinä.

Nyt suoritetusta in situ -konservointikokeilusta saadut tutkimustulokset ovat pääpiirteittäin samankaltaisia esimerkiksi Australian ja Iso-Britannian hylkykohteilta saatuihin tuloksiin verrattuna. Esineiden korroosioikäytymisessä voi kuitenkin olla suuria eroja, vaikka kyseessä olisi identtiset esineet samalla kohteella, lähellä toisiaan. Eri materiaalien läsnäolo ja mm. merivirtaukset, meriveden suolapitoisuus, biologinen toiminta ja hautautumisaste sedimenttiin voivat vaikuttaa esineen korroosioalttiuteen huomattavasti. Meriarkeologista ”korroosiotietokantaa” voidaankin laajentaa vain uusilla tutkimuksilla ja vertailemalla eri hylkykohteiden in situ -korroosiotutkimustuloksia keskenään.

Kronprins Gustav Adolfin hyllyllä suoritettut korroosiotutkimukset ovat lajissaan ensimmäiset Itämeren alueella ja täydentävät siten omalta osaltaan tätä tietokantaa.



Kaaviokuva 1. Fe-H₂O-systeemin Pourbaix-diagrammi (Potentiaali-pH-diagrammi). Lämpötila 11°C, paine 3 bar, ionien tasapainoaktiivisuus 10⁻⁶ M (R.Kokko / Museovirasto).



	26.8.2002	22.7.2003	31.7.2003	20.10.2003	8.11.2004	7.10.2005
E _{corr} (V / NVE)	-0,233	-0,256	-0,345	-0,333	-0,318	-0,309

Kaaviokuva 2. E_{kor}-mittaukset tykistä AT6 2002-2005. (R.Kokko / Museovirasto)

Kirjallisuutta

GREGORY, D., "Monitoring the effect of sacrificial anodes on the large iron artefacts on the Duart Point wreck, 1997", *The International Journal of Nautical Archaeology*, 28.2 (1999), s. 164-173.

GREGORY, D., "In situ corrosion studies on the submarine *Resurgam* – a preliminary assessment of her state of preservation", *Conservation and management of archaeological sites*, 4 (2000), s. 95-100.

KOKKO, R., "In situ -konservointi *Kronprins Gustav Adolfin* hyllyllä", *ICOMOS, Suomen osaston jäsentiedote*, 4/2002, "Vedenalainen kulttuuriperintö", (2002), s. 43-48.

KOKKO, R., "In situ conservation of grey cast iron cannon", *Bulletin of the Research On METal Conservation (BROMECA)*, vol. 14, (2005), s. 3.

KUNNOSSAPITOYHDISTYS RY, *Korroosiokäsikirja*, 3. painos (2006).

MACLEOD, I.D., "Conservation of the steamship *Xantho*", *AICCM Bulletin*, vol. 1, 3 & 4, (1986), s. 66-94.

MACLEOD, I.D., "The application of corrosion science to the management of maritime archaeological sites", *Bulletin of the Australian Institute for Maritime Archaeology*, 13.2 (1989), s. 7-16.

MACLEOD, I.D., "In-situ conservation of cannon and anchors on shipwreck sites", *Archaeological Conservation and its Consequences, Preprints of the Contributions to the Copenhagen Congress*, ed. Ashok, R. and Smith, P., ICC (1996), s. 111-115.

MACLEOD, I.D., "In situ corrosion studies on iron shipwrecks and cannon: the impact of water depth and archaeological activities on corrosion rates", *Metal 98, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation* (1998), s. 116-124.