



HOGERE ZEEVAARTSCHOOL ANTWERPEN

FACULTEIT WETENSCHAPPEN

Bepalen van de corrosiesnelheid van de gifgasbommen op de Paardenmarkt

Dylan Aneca

Scriptie voorgedragen tot het behalen
van de graad van
Master in de Nautische Wetenschappen

Promotor: Kapt. dr. Kris De Baere

academiejaar: 2019 – 2020

Woord vooraf

Initieel ging ik bij mijn promotor, kapt. dr. Kris De Baere, langs voor gesprek in verband met een ander mogelijk thesisonderwerp. Tijdens dat gesprek vertelde hij me dat er een wetenschappelijk onderzoek aan de gang was naar de toestand van gifgasbommen uit Wereldoorlog I, die zich op de Paardenmarkt bevinden en dat hierin ook zeker een degelijk thesisonderwerp schuilt. Ik kreeg een beschrijving van het onderzoek en de rol dat de Hogere Zeevaartschool hierin speelt en besloot om over dit onderwerp nader opzoekwerk te doen. Al snel werd duidelijk dat dit een beter en interessanter resultaat zou opleveren dan het onderwerp waarvoor ik oorspronkelijk langsging. Door mijn interesse in beide Wereldoorlogen en geschiedenis in het algemeen was mijn keuze vrij snel gemaakt. Het oorspronkelijke doel was dat ik doctoraatsstudente Katrijn Verhasselt zou helpen bij het bouwen van een testopstelling. Het doel van deze testopstelling is het meten van de corrosiesnelheid van metalen testcoupons in omgevingen gelijkaardig aan deze die te vinden zijn op de Paardenmarkt. Deze thesis zou het bouwproces, de bouwplannen en de belangrijke factoren in verband met de werking van de testopstelling beschrijven. De huidige internationale gezondheids crisis eiste echter dat de effectieve bouw uitgesteld werd. Hierdoor werd besloten dat deze thesis beperkt zou worden tot het initieel bouwplan voor de testopstelling en alle overwegingen die er aan voorafgaan.

Graag zou ik de volgende mensen bedanken: mijn promotor kapt. dr. Kris De Baere en Katrijn Verhasselt voor hun tijd, inbreng, begeleiding en antwoorden op de vele vragen die ik stelde. Prof. dr. Thomas Hermans en Marieke Paepen van de Universiteit Gent wil ik bedanken voor het gebruik van hun onderzoeksresultaten en de nodige duiding erbij. Ook wil ik graag mijn ouders, Angélique de Séjournet de Rameignies en Nico Aneca, bedanken voor hun steun. Niet alleen tijdens het schrijven van deze thesis maar doorheen de voorbije 22 jaar.

Tot slot wil ik graag de mensen die deze thesis nagelezen hebben bedanken voor hun tijd en nuttige inbreng, 2VZ Brent Bosmans, Kapt. Réjane Gyssens, Fay Gyssens en Tjarda Deschuyter.

Samenvatting

Op 1 januari 2019 ging een multidisciplinair SBO-project (Strategisch basisonderzoek) van start met de munitiedump op de Paardenmarkt in het vizier. Onder de naam DISARM zal een interdisciplinaire workflow ontwikkeld worden om maritieme dumpsites van chemische en conventionele munitie op een geïntegreerd wetenschappelijke manier te benaderen. DISARM staat voor: *Dumpsites of munitions: Integrated Science Approach to Risk and Management*. Met de opgedane kennis zal het risico en het management van andere dergelijke dumpsites bepaald worden. AMACORT, de corrosieonderzoeksgroep van de Hogere Zeevaartschool Antwerpen, doet onderzoek naar de huidige en toekomstige staat van de gedumpte munitie op het vlak van corrosie. Door middel van experimenten zal een corrosiemodel opgesteld worden. Het doel van deze thesis is het beschrijven van de testopstelling die aangewend zal worden tijdens dit onderzoek en het identificeren van de belangrijkste parameters binnen deze opstelling, alsook de reden voor het onderzoek. Daarnaast wordt ook aangegeven welke metaalsoorten en types corrosie in deze opstelling worden opgenomen.

Abstract

On January 1st, 2019 a multidisciplinary SBO-project kicked off with the munitions dump, located on the Paardenmarkt, in its crosshairs. Under the name DISARM, an interdisciplinary workflow with an integrated scientific approach to risk and management will be developed for marine munition dumpsite research. DISARM is an abbreviation for: *Dumpsites of munitions: Integrated Science Approach to Risk and Management*. Within this research, AMACORT, the Antwerp Maritime Academy Corrosion Team, will determine the current and future state of the dumped munitions with regards to corrosion. By means of an experiment a corrosion model will be developed. The goal of this thesis is to describe the experimental set-up that will be used, and to identify all possible parameters of the set-up, and the reason the research is conducted. In addition, the types of metal and corrosion mechanisms that will be tested, will also be described.

Inhoudsopgave

Woord vooraf.....	i
Samenvatting	iii
Abstract.....	v
Lijst van figuren.....	xi
Lijst van tabellen	xv
Lijst van afkortingen.....	xvii
Inleiding.....	1
Hoofdstuk 1 Reden voor het onderzoek.....	3
1.1 Zandbank de ‘Paardenmarkt’	3
1.1.1 Locatie.....	3
1.1.2 Korte geschiedenis	3
1.2 DISARM.....	5
1.2.1 Doel SBO-project.....	6
1.2.2 Rol van de Hogere Zeevaartschool	9
1.3 Reden voor het onderzoek.....	12
Hoofdstuk 2 Corrosiemechanismen	15
2.1 Elektrochemische corrosie	15
2.1.1 Elektrochemische corrosie in aerobe fase.....	17
2.1.2 Overgangsfase tussen aeroob en anaeroob	19
2.1.3 Elektrochemische corrosie in anaerobe fase.....	20
2.1.4 Melchers’ model toegepast op de heersende omstandigheden op de Paardenmarkt	21

2.2	Galvanische corrosie	23
2.2.1	Toegepast op de gifgasbommen.....	24
2.3	Microbieel geïnduceerde corrosie (MIC)	25
2.3.1	IJzer-oxiderende bacteriën (FeOx).....	26
2.3.2	IJzer-reducerende bacteriën (IRB)	27
2.3.3	Zwavel-oxiderende bacteriën (SOB)	27
2.3.4	Sulfaat-reducerende bacteriën	28
2.4	Erosiecorrosie.....	30
2.5	Chemische corrosie	31
2.5.1	Chemische corrosie in mosterdgasmunitie	32
2.5.2	Chemische corrosie in (di)fosgeen en chloorpicrine munitie.....	32
2.5.3	Chemische corrosie in Clark-I-munitie.....	33
2.5.4	Chemische corrosie op ontstekingsmechanismen	33
Hoofdstuk 3	Metingen en meetmethodes	35
3.1	Hoeveelheid oppervlaktecorrosie	35
3.1.1	Vorbereiding coupons voor weging na het corrosieproces	35
3.2	Bepalen <i>pitting</i> diepte.....	43
3.2.1	<i>Differential focussing method</i>	44
3.2.2	Andere meetmethodes.....	44
Hoofdstuk 4	Opbouw van de proefopstelling.....	53
4.1	Locatie	53
4.1.1	Marien Station Oostende.....	53
4.1.2	Labo.....	54
4.2	Het werkingsprincipe	55
4.2.1	Testmedium	55
4.2.2	Verschillende omgevingen.....	64

4.2.3	Bodemsoort	68
4.2.4	Dynamica van de proefopstelling	69
4.3	Materiaalkeuze en opbouw	69
4.3.1	Opbouw opstellingen met water	70
4.3.2	Ruimtelijke indeling scheepscontainer	75
Hoofdstuk 5	Berekeningen	79
5.1	Aantal herhalingen (N_{herh})	79
5.2	Aantal testcontainers per testbassin	82
5.3	Grootte voor de metalen testplaatjes.....	85
Hoofdstuk 6	Conclusies.....	87
Bibliografie	89
Lijst van bijlagen	99

Lijst van figuren

Figuur 1	Zandbank de 'Paardenmarkt'	3
Figuur 2	Interactie tussen verschillende WP's	7
Figuur 3	Anodische en kathodische regio's op een staalplaat	16
Figuur 4	Corrosiemodel van Melchers.....	17
Figuur 5	Benaderende weergave van het corrosieverlies op de Paardenmarkt.....	22
Figuur 6	Beweging van elektronen tussen ijzer en koper	23
Figuur 7	Galvanische serie van metalen in zeewater	24
Figuur 8	Microscopisch beeld FeOx corrosieproducten.....	26
Figuur 9	Schematische voorstelling SRB.....	29
Figuur 10	Verband tussen zuurtegraad en geproduceerde sulfiden.....	29
Figuur 11	Schematische voorstelling SRB en elektronentransferketen	30
Figuur 12	Schematische voorstelling elektrolytisch schoonmaken.....	37
Figuur 13	Schematische voorstelling ultrasone reiniger	39
Figuur 14	Massaverlies en reinigingstijd trend.....	41
Figuur 15	Zandstralen met persoonlijke beschermingsmiddelen	43
Figuur 16	<i>Pit depth gauge</i> met hefboom.....	45
Figuur 17	<i>Pit depth gauge</i>	46
Figuur 18	N88-FBH referentieblok.....	46
Figuur 19	<i>Pit depth gauge</i> met brugopstelling	47
Figuur 20	Een typische radiografieopstelling.....	48
Figuur 21	Resultaat radiografisch onderzoek pijpleiding	48
Figuur 22	Schematische voorstelling 3D optische profilometrie.....	49

Figuur 23	Schematische voorstelling chromatische aberratie	50
Figuur 24	Beeldvorming 3D optische profilometrie	50
Figuur 25	Schematische voorstelling SEM	51
Figuur 26	Kaart Oostende – Marien Station Oostende	54
Figuur 27	Verschillende types munitie	57
Figuur 28	Doorsnede granaatlichaam.....	59
Figuur 29	Stalen DOVO: huls, granaatlichaam en ontsteking.....	60
Figuur 30	Detonator onderverdeling	60
Figuur 31	Relatieve verdeling van de verschillende metaalcombinaties	62
Figuur 32	Relatieve verdeling van de metalen	63
Figuur 33	Grondwaterniveaus voor de Belgische Kust 1974-1975.....	64
Figuur 34	Locaties resistiviteitsmetingen nabij de Paardenmarkt	67
Figuur 35	Paardenmarktslib	69
Figuur 36	Doorsnede testbassin	70
Figuur 37	Doorsnede testcontainers	71
Figuur 38	Staal testcontainers – testboring.....	72
Figuur 39	PE-HD container	73
Figuur 40	Detail pomp (links) en stroomvoorziening (rechts).....	73
Figuur 41	Overloop	74
Figuur 42	Afgewerkte testopstellingen VLIZ, recent	74
Figuur 43	Afgewerkte opstelling VLIZ, 5 jaar in gebruik	75
Figuur 44	Schematische voorstelling testopstelling	76
Figuur 45	IBC-tank.....	76
Figuur 46	Bovenaanzicht 20 ft container	77
Figuur 47	Plaatsing van testcontainers in testbassin.....	84
Figuur 48	Hulpmiddel voor berekening testcontainers.....	84

Figuur 49	Grootte testcoupons.....	86
-----------	--------------------------	----

Lijst van tabellen

Tabel 1	Opsomming van de verschillende aangewende methodes	40
Tabel 2	Chemische samenstelling van het gebruikte kraantjeswater	40
Tabel 3	Gemiddeld massaverlies en berekend totaal massaverlies voor coupons na vier weken blootstelling.....	41
Tabel 4	Meetresultaten effect van gritstralen op gewicht	43
Tabel 5	Type detonator in functie van kaliber en chemische lading	58
Tabel 6	Resultaten spectrumanalyse binnenste laag detonator in procent.....	61
Tabel 7	Resultaten spectrumanalyse kern detonator in procent	61
Tabel 8	Bestanddelen hulzen AMACORT	62
Tabel 9	Locaties resistiviteitsmetingen nabij de Paardenmarkt	67
Tabel 10	Afmetingen 20 ft container	75
Tabel 11	Effectgrootte.....	81
Tabel 12	Steekproefomvang voor $\alpha = 0.05s$	81

Lijst van afkortingen

3D	Driedimensionaal
AMACORT	<i>Antwerp Maritime Academy CORrosion Team</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CMET	<i>Center for Microbial Ecology and Technology</i>
DC	<i>Direct Current</i>
DIN-concentratie	<i>Dissolved Inorganic Nitrogen</i>
DISARM	<i>Dumpsites of munitions: Integrated Science Approach to Risk and Management</i>
DOVO	Dienst voor Opruiming en Vernietiging van Ontploffingstuigen
ERT	<i>Electrical Resistivity Tomography</i>
FeOx	<i>Iron oxidizing bacteria</i>
HDPE of PE-HD	<i>high density polyethylene</i>
IBC	<i>Intermediate Bulk Container</i>
IRB	<i>Iron reducing bacteria</i>
LNG	<i>Liquefied Natural Gas</i>
LP	<i>Leading Partner</i>
MIC	Microbieel geïnduceerde corrosie
MSO	Marien Station Oostende
OCAS	OnderzoeksCentrum voor de Aanwending van Staal
OP	<i>Other Partner</i>
pH	Zuurtegraad
PHMSA	<i>Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration</i>
RBINS	<i>Royal Belgian Institute of Natural Sciences</i>
SBO-project	Strategisch BasisOnderzoek
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SEM-edx	<i>Scanning Electron Microscope - energy-dispersive X-ray</i>
SOB	<i>Sulfur-oxidizing bacteria</i>
SRB	<i>Sulfate-reducing bacteria</i>
subWP	<i>Sub Work Package</i>
UA-SPHERE	<i>University of Antwerp Systemic Physiological and Ecotoxicological Research</i>
UG-GhEnToxLab	<i>Ghent University Environmental Toxicology Unit</i>
V.S.	Verenigde Staten
VRT	Vlaamse Radio- en Televisieomroeporganisatie
VLIZ	Vlaams Instituut voor de Zee
WP	<i>Work Package</i>
XRC	<i>X-ray crystallography</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
XRF	<i>X-ray fluorescence</i>

Inleiding

Na Wereldoorlog I blijft er op het Europese vasteland een immense hoeveelheid explosieven achter. In de chaos, die heerste in de nasleep van de Grote Oorlog, zaten veel landen met een grote hoeveelheid gifgasbommen en wist men niet wat er mee aan te vangen (Vandeweyer, 2013). Ook na WO-II zat men met hetzelfde probleem en opnieuw waren veel vraagtekens in verband met de opruiming ervan. In beide gevallen werd gemakshalve overal ter wereld gekozen om grote hoeveelheden explosieven en gifgasgranaten in de zee te dumpen (Curry, 2016). Het komt er dus op neer dat dit geen typisch Belgisch probleem is en dat we nu, met zijn allen, de rekening betalen (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 7 mei 2020).

In 2019 werd aan de Hogere Zeevaartschool Antwerpen een scriptie voorgedragen tot het behalen van de graad van Master in de Nautische Wetenschappen met als titel “Onderzoek naar de toestand van de 'Paardenmarkt' anno 2019”. Die student koos vooral voor dat onderzoek omdat de situatie op de Paardenmarkt het onderwerp zou worden van een multidisciplinair SBO-project (van Halbeek, 2019).

In dit project zullen verschillende instanties, waaronder AMACORT (de corrosieonderzoeksgroep van de Hogere Zeevaartschool), in het kader van dit SBO-project, verder onderzoek doen waarbij het risico en het management van de Paardenmarktsite op een geïntegreerd wetenschappelijke manier benaderd wordt. Elk van deze instanties werkt binnen zijn domein om daarna samen oplossingen voor risicobeperking voor te stellen en te beoordelen (Misiaen, 2018).

Om de corrosiesnelheid te bepalen van de gifgasbommen zal een experiment worden opgezet. Deze thesis zal verduidelijken hoe een dergelijke opstelling tot stand komt en wat het werkingsmechanisme ervan is. De onderzoeksvraag die het onderwerp vormt van deze thesis luidt als volgt: “Hoe bepaalt men de toestand van de gifgasbommen op de Paardenmarkt?”. Om een antwoord op deze vraag te formuleren zal een literatuurstudie gehouden worden, om zo de verschillende technieken en principes die men zal aanwenden te verduidelijken. Ook zal overleg gepleegd worden met vakdeskundigen, die de uiteindelijke opstelling bedenken en uitbouwen. Het is wel zo dat deze thesis het plan beschrijft van de opstelling vooraleer het

bouwproces van start is gegaan. Wellicht zullen tijdens het uitvoeren van dit proces nog verschillende parameters wijzigen doordat nieuwe bevindingen zich voordoen. Oorspronkelijk was het de bedoeling dat de bouw al van start zou gegaan zijn op het moment van schrijven. De wereldwijde gezondheids crisis, waar eenieder mee te kampen kreeg, besliste hier echter anders over.

In hoofdstuk 1 zal uitgelegd worden wat de drijfveer voor het onderzoek is en zal de rol van AMACORT binnen het project verduidelijkt worden. Hoofdstuk 2 geeft een overzicht van de corrosiemechanismen die plaatsvinden op de Paardenmarkt weer. Hoofdstuk 3 omvat de verschillende meetmethodes die aangewend zullen worden en welk voorbereidend werk nodig is vooraleer men kan meten. In hoofdstuk 4 zal de effectieve proefopstelling en het werkingsprincipe in detail uitgelegd worden. Daarna, in hoofdstuk 5, zullen een aantal berekeningen gemaakt worden voor het bepalen van diverse parameters voor de testopstelling. Tot slot, in hoofdstuk 6, zullen een aantal conclusies getrokken worden in verband met het opzetten van de proefopstelling.

Hoofdstuk 1 Reden voor het onderzoek

1.1 Zandbank de 'Paardenmarkt'

1.1.1 Locatie

De Paardenmarkt is een zandbank voor de Belgische kust op ongeveer anderhalve kilometer van de wijk Duinbergen en de deelgemeente Knokke, allebei deel van de kustgemeente Knokke-Heist (Knokke-Heist, z.d.). Beide zijn te zien op figuur 1. Op deze zandbank is een zone van ongeveer 3 km² afgebakend op zeekaarten, door middel van een vijfhoek in stippellijnen, waar de munitiedumpplaats zich bevindt.



Figuur 1 Zandbank de 'Paardenmarkt'
Bron: bewerkte zeekaart BNZ – Vlaamse hydrografie

1.1.2 Korte geschiedenis

Na Wereldoorlog I bleef op Belgisch grondgebied een grote hoeveelheid munitie achter. Het opruimen en stockeren ervan resulteerde vaak in dodelijke ongevallen (Francken & Hafez, 2009; Missiaen, 2013).

In 1919 besliste de chef van de recuperatiedienst, Directeur Tollen, dat het veiliger en makkelijker zou zijn om de munitie in de zee te dumpen dan om ze op land te neutraliseren. Er werden toen twee mogelijke oplossingen bedacht waarbij gekozen werd voor het dumpen van de

munitie in kleine hoeveelheden dicht bij een haven. De andere optie was om oude, versleten schepen tot zinken te brengen op grote diepte met de munitie aan boord. Het voordeel van de gekozen methode was het feit dat het sneller uitvoerbaar was en minder risico inhield dan het alternatief. Eén van de voorwaarden hierbij was dat de munitie gedumpt zou worden op een absorberende zandbank (van Halbeek, 2019; Vandeweyer, 2013). De zone waar de munitie zich bevindt, wordt geïllustreerd door figuur 1, grijs ingekleurd.

De hoeveelheid gedumpte munitie wordt geschat op 35.000 ton (DOVO, z.d.). Hoewel dit getal gebaseerd is op één enkele getuigenis mag men er na uitvoerig onderzoek van uitgaan dat men hier heel dicht in de buurt zit van de werkelijke hoeveelheid. Het merendeel ervan betreft waarschijnlijk gifgasmunitie van Duitse origine, doordat deze systematisch gescheiden werd van de 'gewone' explosieve granaten (Vandeweyer, 2013).

De gifgasmunitie bestaat uit bommen van verschillende kalibers, in het bijzonder 77mm, 105mm en 150mm met verschillende chemische ladingen (van Halbeek, 2019). De chemische ladingen die men doorgaans terugvindt in dit type munitie zijn: mosterdgas, Clark-I, Clark-II, (di)fosgeen en chloorpicrine. Het is ook zeer nuttig om te weten wat de relatieve hoeveelheden tussen deze ladingen zijn. Voor dit onderzoek is het vooral van belang te weten uit welke materialen de bommen gemaakt zijn. Dit is een zeer belangrijke factor voor het soort corrosie en de corrosiesnelheid. De verschillende soorten munitie en de materialen waaruit ze vervaardigd zijn worden verder in detail besproken in 4.2.1.

Tussen 1919 en 1971 werd weinig aandacht gehecht aan de munitiedump. Maar op 10 januari 1972 veranderde dit. Toen vonden duikereenheden van de Belgische Marine, die de zeebodem inspecteerden tijdens uitbreidingswerken van de haven van Zeebrugge, een aantal artilleriestukken. Er werden losse granaten en granaten in kisten gevonden waaronder ook een aantal met zekerheid bevestigd werden als gifgasgranaten (Martens, 2005). De duikers die de vondst deden, getuigden dat de granaten in een opvallend goede staat waren. Doordat de hoeveelheden van de munitie niet gekend waren, werd een gebied van 1,5 km² afgebakend waarin vissen en ankeren verboden werd (Missiaen, 2013; Missiaen & Henriët, 2002a). Tussen 1988 en 1989 werd het gebied uitgebreid tot ongeveer 3 km² (Missiaen & Henriët, 2002a).

Het feit dat een dergelijke hoeveelheid munitie zo dicht bij de kust ligt, is bij veel mensen onbekend, ondanks dat het af en toe nog in de media komt (Missiaen, 2013). In 2016 werd er

bijvoorbeeld een artikel gepubliceerd in het *Smithsonian Magazine*, dat een gelijkaardig probleem aankaart in de territoriale zee van de V.S., na Wereldoorlog II. In 2013 verscheen ook een artikel op de website van VRT Nieuws (Maerevoet, 2013). Een recenter voorbeeld van een artikel verscheen in 2019. Hierin werden nogmaals de complexiteit, de kost en het risico van een mogelijke bergingsoperatie besproken (De Wolf, 2019).

Ook zien we dat door de Belgische regering rekening gehouden wordt met een aantal scenario's die een impact kunnen hebben op de veiligheid en de volksgezondheid. Ze gieten de mogelijke risico's en de nodige reacties in een noodplan specifiek voor de Paardenmarktdumpsite. Dit noodplan behandelt onder andere het rechtstreeks vrijzetten van toxische stoffen, bijvoorbeeld door corrosie, en het onrechtstreeks vrijzetten ervan door explosies of invloeden van binnenscheepvaart. Ook dispersie in de atmosfeer en het aanspoelen van chemische stoffen zijn scenario's die een grote negatieve invloed kunnen hebben op de volksgezondheid (DOVO, z.d.).

Naar aanleiding van deze situatie lijkt het nut van verder onderzoek dus bewezen. Een aantal belangrijke vragen moeten gesteld en beantwoord worden. In welke staat verkeert de munitie? Hoeveel munitie ligt er? Wat is de impact op de volksgezondheid en het milieu? Is er ontploffingsgevaar? Op 18 mei 2018 werd dan ook een aanvraag ingediend voor strategisch basisonderzoek (SBO-project) om de Paardenmarktsite verder te bestuderen.

1.2 DISARM

Op 18 mei 2018 werd door dr. Tine Missiaen een onderzoeksvorstel ingediend. Het onderzoek naar de Paardenmarkt werd toen ondergebracht onder de naam "*Dumpsites of munitions: Integrated Science Approach to Risk and Management*", ofwel DISARM. De doelstelling is dat door middel van dit strategisch basisonderzoek het risico en het management van de Paardenmarktsite op een geïntegreerd wetenschappelijke manier benaderd wordt (Missiaen, 2018).

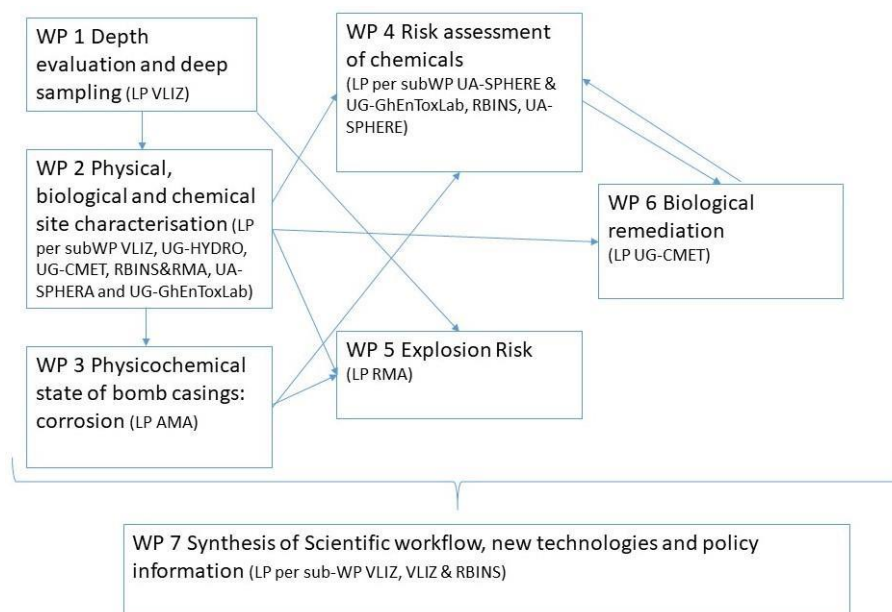
1.2.1 Doel SBO-project

In het algemeen is het doel van een dergelijk SBO-project: “vernieuwend onderzoek dat in geval van wetenschappelijk succes een vooruitzicht biedt voor latere economische of maatschappelijke toepassingen” (FWO Vlaanderen, z.d.). Het algemeen doel dat specifiek geldt voor DISARM is “[...] de ontwikkeling van een geïntegreerde interdisciplinaire workflow voor onderzoek naar mariene munitiedumpsites.” (Missiaen, 2018). De “Paardenmarkt” wordt beschouwd als een soort van testcase. De opgedane ervaring en kennis wil men ook voor andere dumpsites aanwenden.

Dit algemeen doel is verdeeld in verscheidene subdoelen. Deze innovatiedoelen zijn als volgt omschreven in het projectvoorstel (Missiaen, 2018):

1. Het toepassen van nieuwe methodologieën voor dieptebepaling, nauwkeurig tot op een decimeter en voor staalname zo dicht mogelijk bij de munitie.
2. Fysische, chemische en biologische karakterisering van de site.
3. Modelleren van corrosiesnelheid van munitie in marien sediment.
4. Evaluatie van het risico van de chemische stoffen, gerelateerd aan de munitie.
5. Een evaluatie van het explosierisico.
6. Een evaluatie van de biologische remediatie door degradatie van explosieve en toxische chemische stoffen.
7. Een inventarisatie van onderzoeksgegevens, interactie met nieuwe technologische beheersoplossingen en een geïntegreerde wetenschappelijke workflow.

Deze verschillende doelen worden elk ondergebracht in verschillende zogenaamde *workpackages* (WP's). Deze WP's zijn op hun beurt verdeeld in verschillende subWP's. Elk van deze subWP's is de verantwoordelijkheid van diverse instanties en organisaties. De organisaties zijn nog verder verdeeld in *Lead Partners* (LP's) en *Other Partners* (OP's). De *Lead Partners* zullen het subWP coördineren, opvolgen en de verantwoordelijkheid dragen voor de interpretatie van de onderzoeksdoelen terwijl de *Other Partners* hen ondersteunen. Een schematische voorstelling van de interactie tussen de verschillende workpackages is te zien op figuur 2.



Figuur 2 Interactie tussen verschillende WP's
Bron: (Missiaen, 2018)

WP 1 bestaat uit drie subWP's waarin het VLIZ de rol van LP op zich neemt: ten eerste, in WP 1.1 zal op basis van historische bronnen onderzocht worden wat de veranderingen waren in de diepte waarop de munitie begraven lag de voorbije jaren. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van pre-WO-I hydrografische kaarten en de allernieuwste georeferentietechnieken. In de tweede subWP (WP 1.2) zal gebruik gemaakt worden van bestaande magnetische data en de informatie verworven uit WP 1.1 om vier locaties te kiezen waar men nieuwe metingen zal uitvoeren. Op deze vier locaties bekomt men door deze metingen, dieptes met een nauwkeurigheid tussen 25 en 50 cm. WP 1.3 zal bestaan uit het nemen van stalen op diezelfde vier locaties, op verschillende dieptes, voor microbiële, chemische en ecotoxicologische analyse.

WP 2 wordt onderverdeeld in vijf subWP's, het doel ervan is om de dumpsite op fysisch, biologisch en chemisch vlak te karakteriseren. WP 2.1, onder leiding van het VLIZ, zal onderzoek doen naar aanwezige biogene gassen op de dumpsite. WP 2.2 bestaat uit het bepalen van de mogelijke invloeden van zoetwater onder de dumpsite. De derde subWP, 2.3, behelst onderzoek naar de microbiële aanwezigheid op de munitiedump. In de laatste twee subWP's, WP 2.4 en 2.5, zal een chemische en een ecotoxicologische analyse beslaan.

In WP 3 neemt de Hogere Zeevaartschool de rol van *Lead Partner* op zich voor onderzoek naar de fysicochemische staat van de omhulsels van de granaten, door middel van een experiment. Ook doet ze onderzoek naar het opstellen van een theoretisch model dat het corrosieverloop op de Paardenmarkt beschrijft. Dit wordt in 1.2.2 gedetailleerd besproken.

WP 4 beslaat een risicoanalyse van de strijdgassen en explosieven die op de dumpsite aanwezig zijn. Dit wordt onderverdeeld in vier subWP's. Vooreerst zal in WP 4.1 een gepaste testomgeving ontwikkeld worden, meer bepaald naar veiligheid toe. WP 4.2 zal gebruik maken van passieve vormen van staalname om chemische stoffen in het sediment te identificeren. In WP 4.3 zal de toxiciteit op ecologisch vlak bepaald worden op de plaatsen waar de staalname plaatsvond in het vorig subWP. In WP 4.4 zal de onderzoeksgroep voor Systemisch Fysiologisch en Ecotoxicologisch Onderzoek van de Universiteit Antwerpen (UA-SPHERE) een dynamisch model opstellen van de chemische verdeling en het gezondheids- en ecologisch risico bepalen van de dumpsite.

In WP 5 zal de Koninklijke Militaire School het explosierisico van de gedumpte munitie bepalen. Dit zal in vier stappen verlopen: in WP 5.1 zal een algemene strategie bepaald worden voor het bepalen van het explosierisico van de munitie. WP 5.2 beslaat een studie naar de effecten van zeewater op explosieve ladingen. Het derde subWP, WP 5.3, behandelt de mogelijke effecten van een explosie op de zeebodem. In de laatste stap, WP 5.4, zal een risicoanalyse gemaakt worden voor de explosieven op de Paardenmarkt.

In WP 6 wordt een manier gezocht voor biologische remediatie. Men wil een synthetische biologische gemeenschap ontwikkelen die zowel organische stoffen (zoals TNT¹) als anorganische stoffen (zoals yperiet) kan afbreken. Dit WP wordt opnieuw onderverdeeld in enkele subWP's. WP 6.1 bestaat uit het verrijken van de micro-organismen die deze mogelijkheid hebben en deze te isoleren. In WP 6.2 zullen *collaboromes* ontwikkeld worden. Dit zijn de biologische gemeenschappen die men wil maken, om de prestaties te verbeteren. Wanneer verschillende *collaboromes* gesynthetiseerd zijn zal men de performante mechanismen identificeren. In WP 6.4 zal een strategie ontwikkeld worden om de *collaborome* op de site te krijgen.

WP 7 beslaat een synthese van de wetenschappelijke werkmethode, nieuwe technologieën en het beleid. Hierbij zal men in WP 7.1 de nieuwe technologieën die men bekomen is evalueren. In WP 7.2 wordt een wetenschappelijke werkmethode voor onderzoek op dergelijke

¹ 2,4,6-Trinitrotoluene

dumpsites, alsook een manier voor risicoanalyses ontwikkeld. De laatste stap, WP 7.3, beslaat het inventariseren van alle wetenschappelijke data en beleidsinformatie. Deze zijn op dit moment immers zeer verdeeld.

1.2.2 Rol van de Hogere Zeevaartschool

In de rol van *Lead Partner* (LP) neemt AMACORT, de corrosieonderzoeksgroep van de Hogere Zeevaartschool WP 3 op zich. De Co-supervisor die werd aangesteld, is Kapt. dr. Kris De Baere, die ook de grondlegger en coördinator is van AMACORT. In het kader van dit onderzoek is hij ook de promotor van doctoraatsstudente Katrijn Verhasselt. Zij zal de proefopstelling helpen uitdenken, bouwen en de resultaten verwerken tot een corrosiemodel. WP 3 bestaat uit twee subWP's. Deze worden hieronder verder toegelicht (1.2.2.1 en 1.2.2.2).

Zoals vermeld heeft WP 3 dus tot doel een beoordeling te maken van de fysicochemische staat van de huid van de gedumpte bommen. Eén van de grote risico's in de nabije toekomst is de toestand van de behuizing van de gifgasbommen (Missiaen, 2018).

Doordat het op dit moment verboden is om bodemberoerende activiteiten uit te voeren op de Paardenmarktsite, is het ophalen van een bom voor onderzoek niet mogelijk (22 mei 2019 - Koninklijk besluit tot vaststelling van het marien ruimtelijk plan voor de periode van 2020 tot 2026 in de Belgische zeegebieden, 2019). Hierdoor zal gebruik gemaakt worden van een combinatie van een experiment en een innovatieve manier van modelleren als alternatief voor staalname. De resultaten die voortvloeien uit het experiment, dat drie jaar duurt, zullen gebruikt worden voor het parametriseren van dit model (Missiaen, 2018).

Een belangrijke kanttekening hierbij is dat dit experiment, door het bovenvermeld verbod, de enige manier is om de toestand van de munitie te achterhalen. Het corrosiemodel is maar zo goed als de data waarop het gebaseerd is. Hierdoor is het dus zeer belangrijk een opstelling te bekomen waarbij alle aspecten van het degradatieproces zo goed als mogelijk in kaart worden gebracht. Alleen zo kan een betrouwbaar model bekomen worden (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 17 april 2020).

1.2.2.1 WP 3.1 - Experiment

WP 3.1 bestaat uit het opzetten van het experiment. De OP's die de Hogere Zeevaartschool hierbij zullen ondersteunen zijn de volgende:

1. Het Center for Microbial Ecology and Technology (CMET), *Ghent University*;
2. het *Royal Belgian Institute of Natural Sciences (RBINS)*;
3. en het Vlaams Instituut voor de Zee (VLIZ).

Er zijn een aantal verschillende corrosieprocessen die betrekking hebben tot de degradatie van de munitie op de Paardenmarkt. Er zullen een aantal experimenten nodig zijn die elkaar aanvullen om een duidelijk totaalbeeld te krijgen en om het relatief belang van elk corrosieproces af te lijnen. We identificeren zes verschillende soorten proeven:

Het eerste deel van het experiment bestaat uit het opmeten van verschillende types granaten en patronen uit WOI. Deze zijn afkomstig uit musea, het munitiedepot van DOVO en van opgravingen. De metingen hebben als doel te weten te komen wat de initiële dikte is van de materialen om zo het verlies te kunnen bepalen. Ook worden verschillende onderdelen onderzocht door het Onderzoekscentrum voor de Aanwending van Staal, ofwel OCAS (Missiaen, 2018). Een grondige literatuurstudie is tevens uiterst nuttig en aan de orde van de dag.

In 2017 kreeg AMACORT een artilleriegranaat van de Dienst voor Opruiming en Vernietiging van Ontploffingstuigen uit het depot in Poelkapelle. Die werd toen onderzocht door OCAS met als doel het identificeren van de chemische elementen waaruit de granaat vervaardigd is. Er werden vier stalen van een detonator, twee stalen van het granaatlichaam en twee stalen van de huls onderzocht. Verschillende technieken zoals röntgenfluorescentiespectrometrie (XRF), en röntgenkristallografie (XRC of XRD) werden aangewend om te bepalen welke chemische elementen de bouwstenen vormen voor deze onderdelen (OCAS & AMACORT, 2017). De resultaten van dit onderzoek worden verder besproken in 4.2.1.3.

Het tweede onderdeel van het experiment is het onderdompelen van een aantal metalen coupons in testbassins. De omgevingsparameters in deze bekkens zijn zo gelijkaardig mogelijk aan

de omstandigheden op de Paardenmarkt. Deze parameters zijn de temperatuur, pH², voedingsstoffen, etc. Naast deze metalen coupons zullen ook een aantal specifiek gekozen fragmenten van echte artilleriestukken begraven worden in diezelfde omgeving. Het simuleren van de omgeving zal gebaseerd zijn op de data uit WP 2.3. De (an)aerobe corrosiesnelheid zal bepaald worden door de betrouwbare gewichtsverliesmethode waarbij het gewicht voor en na de blootstelling nauwkeurig vergeleken wordt. Ook zal de variatie in de hoeveelheid corrosie van de individuele metalen coupons gebruikt worden om de variatie op de Paardenmarkt zelf te helpen voorspellen. Er zullen metingen plaatsvinden op regelmatige tijdstippen gedurende een periode van drie jaar. Meer bepaald na 2 maanden, 6 maanden, 12 maanden, 24 maanden en 36 maanden.

Ten derde wil men aerobe corrosie (in zuurstofrijk milieu) simuleren die plaatsvond voor de anaerobe corrosie (in zuurstofarm milieu). Zo zullen een aantal coupons artificieel verouderd worden opdat ze een passivatielaag zouden hebben die corrosie vertraagt. Dit onderzoek zal parallel aan het tweede deel gebeuren.

In een vierde deel wordt ook rekening gehouden met galvanische corrosie, doordat de huls en detonator vervaardigd zijn uit andere metalen dan het granaatlichaam. Dit zal gebeuren door onderzoek op metalen coupons waarin twee verschillende metalen gecombineerd werden.

In deel vijf zal ook de invloed van micro-organismen die het corrosieproces kunnen versnellen onderzocht worden. Eerst zal bepaald worden welke organismen een rol spelen in dit corrosieverhaal. Daarvoor worden granaten onderzocht die accidenteel door baggerschepen van DEME boven gehaald werden. Daarna worden fragmenten van granaten of gelijkaardige materialen blootgesteld aan die organismen.

Tot slot kan het ook zijn dat chemische corrosie een invloed heeft. Wanneer zeewater tot binnenin de granaten penetreert, kan dit leiden tot de productie en het vrijkomen van waterstofchloride (HCl). Er zullen corrosiesnelheden gemeten worden onder invloed van diverse concentraties van HCl.

² Uitdrukking voor de zuurtegraad

1.2.2.2 WP 3.2 – Maken van een corrosiemodel

WP 3.2 bestaat eruit de resultaten van WP 3.1 te gebruiken in de ontwikkeling van een realistisch stochastisch³ model. Door middel van een statistisch parametrisch model zal de variatie van de verschillende parameters en de corrosiesnelheid bepaald worden. Ook de kansverdeling van het gemiddeld verlies aan materiaal van de granaten zal hiermee bepaald worden. Daarna wordt het model gevalideerd met behulp van de fragmenten die bovengehaald zijn in de Noordzee en met artilleriestukken die in het verleden zijn opgegraven aan land. Tot slot wil men hiermee een corrosiemodel bekomen waarmee men de corrosiesnelheid kan voorspellen wanneer de bommen gedurende de volledige periode begraven waren, een deel van de periode begraven waren of gedurende de volledige periode aan het oppervlak van de zeebodem gelegen hebben. Voor de gedeeltelijk begraven granaten zullen aerobe en anaerobe resultaten gecombineerd moeten worden (Missiaen, 2018).

Deze thesis beschrijft onder andere de opbouw van de proefopstelling die nodig zal zijn voor een deel van de experimenten die ondergebracht zijn in WP 3.1, meer bepaald deze voor het testen van de metalen coupons en de begraven fragmenten.

1.3 Reden voor het onderzoek

De drijfveer voor DISARM is dus drievoudig: ten eerste heb je het feit dat er zeer weinig met zekerheid geweten is over de site zelf, de hoeveelheid munitie, de verschillende types munitie, in welke staat ze verkeren en of er al dan niet gevaar bestaat. Tot nu toe kan hierover enkel gespeculeerd worden op basis van literatuurstudies en één enkele getuigenis van de periode waarin de dump heeft plaatsgevonden. Het zou voordelig zijn om hierover zo veel als mogelijk betrouwbare informatie te blijven vergaren om zo een inschatting te kunnen maken van de mogelijke gevaren en van de toestand waarin de munitie verkeert.

Zeker voor de volksgezondheid en de algemene veiligheid speelt dit onderzoek een grote rol. Het is zeer gunstig dat de risico's van de munitiedump ingeschat worden naar veiligheid en

³ “Een model waarvan de uitvoer meerdere waarden uit een kansverdeling aan kan nemen door onzekerheden in de invoer of in het modelconcept” (*Encyclo - Aquo-lex - het waterwoordenboek*, z.d.).

milieu toe. Zoals wat de kans is dat het omhulsel van deze chemische ladingen doorroest en dat deze lading in het water terechtkomt. Ook zou het zeer nuttig zijn om verder te bepalen wat het explosiegevaar zou zijn op een relatief korte afstand van een LNG terminal⁴. Om deze gevaren te beteugelen bestaat al een noodplan met mitigerende maatregelen voor ongevallen. Dit onderzoek zou ook een basis kunnen vormen voor een beter geïnformeerd noodplan.

Specifiek voor het WP van de Hogere Zeevaartschool is de tweede reden het feit dat er een verbod is op het uitvoeren van bodemonderzoek. Een experiment is hierdoor de enige weg om op een betrouwbare manier uitspraken te doen over de site en de toestand van de bommen. Om dit experiment op te zetten moet ook zoveel als mogelijk informatie verzameld worden naar de condities van de site zelf. Hierin spelen ook de andere instanties en *workpackages* een belangrijke rol.

Tot slot zullen ook andere landen de vruchten kunnen plukken van deze studie, dit is immers geen typisch Belgisch fenomeen. Deze andere landen zouden ook voordeel hebben aan een geïntegreerd wetenschappelijke manier voor het management van de gevaren en de risico's van een dergelijke munitiedump.

⁴ De haven van Zeebrugge, die op nauwelijks anderhalve nautische mijl van de Paardenmarktsite ligt, huisvest een LNG terminal met een jaarlijkse overslag capaciteit van 9 miljard m³ LNG (Port of Zeebrugge, z.d.).

Hoofdstuk 2 Corrosiemechanismen

Zoals aangegeven in 1.2.2.1 zal binnen dit onderzoek rekening gehouden moeten worden met een aantal verschillende corrosiemechanismen. Dit omdat het model dat opgesteld wordt met de data van de metingen zo accuraat mogelijk de reële situatie op de Paardenmarkt moet weergeven. Deze mechanismen moeten eerst geïdentificeerd worden vooraleer kan bepaald worden wat hun aandeel is in het corrosieproces dat plaatsvindt op de Paardenmarkt. Van Halbeek (2019) deed hier al onderzoek naar in het kader van zijn masterthesis. Hij stelde vast dat corrosie op de Paardenmarkt een gecompliceerd proces is waarin elektrochemische, galvanische, microbiële geïnduceerde corrosie (MIC), erosiecorrosie en chemische corrosie een rol spelen.

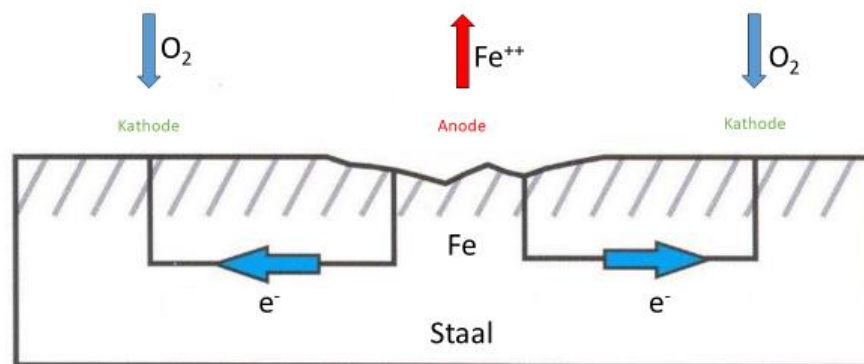
Dit hoofdstuk geeft een overzicht van de corrosiemechanismen die mogelijk een invloed kunnen hebben op de staat van de munitie op de Paardenmarkt. Ook zal de oorzaak en de werking van elk corrosiemechanisme besproken worden.

2.1 Elektrochemische corrosie

Metalen zoals ijzer komen in de natuur voor in een meer stabiele, geoxideerde toestand dan het zuivere metaal Fe. Elektrochemische corrosie is een proces waarbij een metaal terugkeert naar zijn natuurlijke, stabiele, geoxideerde toestand. Dit proces vindt plaats bij lage temperaturen of vochtige omgevingen. Vier elementen zijn nodig voordat dit proces kan plaatsvinden: een anode, een kathode, een metallische verbinding tussen de twee en een elektrolyt. De voorwaarden die deze corrosiecel mogelijk maken zijn dezelfde als voor een galvanische cel, dit wil zeggen dat de anode en kathode in verbinding moeten staan via een metallische weg en ondergedompeld moeten zijn in eenzelfde elektrolyt, in dit geval zeewater (Potters, 2018). Het metaal met de hoogste potentiaal is de anode, deze met de laagste de kathode (De Baere & Poels, 2019).

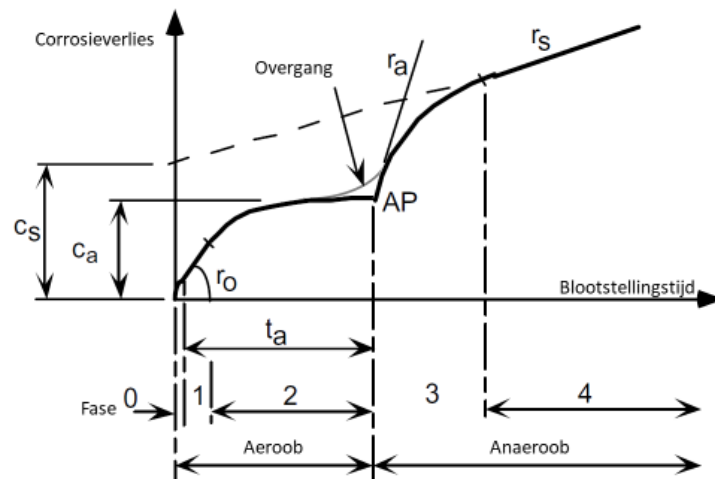
Bij deze vorm van corrosie zijn over het metaaloppervlak verschillende regio's die anodisch of kathodisch zijn en die periodisch van plaats wisselen. Hierdoor zal heel het oppervlak nage-

noeg uniform corroderen (Heylbroeck, 2019). Deze verschillen ontstaan door potentiaalverschillen doorheen het oppervlak van het metaal (Melchers, 2019a). Bij deze vorm van corrosie vinden tegelijkertijd deelreacties plaats die voor een materiaalvermindering zorgen (AluRVS, z.d.). De anode en kathode zijn verbonden door het metaal van het voorwerp zelf en het omringende zeewater doet dienst als elektrolyt (Shaw, 2014). In het geval van dit onderzoek doet het vocht in het slib rond de gifgasbommen dienst als elektrolyt. Figuur 3 is een schematische voorstelling van een dergelijke corrosiecel.



Figuur 3 Anodische en kathodische regio's op een staalplaat
Bron: bewerkt van Heylbroeck (2019)

Voor het beschrijven van een corrosieproces bestaan een aantal verschillende modellen. Van Halbeek (2019) besloot na het vergelijken van een aantal van deze modellen dat slechts één model goed toepasbaar is op de situatie op de Paardenmarkt, vooral omdat het corrosieproces dat we willen bestuderen zich over meer dan 100 jaar uitstrekt. Hij paste het multifasemodel van Rob Melchers, dat in 2003 gepubliceerd werd, toe op de Paardenmarktsite. Melchers' model kwam in 2003 tot stand na jarenlang empirisch onderzoek. Figuur 4 geeft een schematische voorstelling van het model weer.



Figuur 4 Corrosiemodel van Melchers
Bron: bewerkt van Melchers (2006)

Petersen en Melchers (2018) konden door een herinterpretatie van meetresultaten uit een experiment van 1957 aantonen dat het multifasemodel van Melchers toepasbaar is op het corrosieproces dat plaatsvindt in en op de zeebodem. Dit model beschreef het bestaan van vijf verschillende fases in het corrosieproces. Elk van deze fasen vindt plaats tijdens bepaalde dominerende omstandigheden. Fases 0 tot en met 2 gebeuren bij aerobe omstandigheden. Fases 3 en 4 vinden plaats bij anaerobe omstandigheden. Vóór fase 0 kan men echter nog een fase onderscheiden waarin het metaal nog beschermd wordt door zijn oorspronkelijke coating.

2.1.1 Elektrochemische corrosie in aerobe fase

Het aerobe gedeelte van het corrosieproces zoals voorgesteld door het Melchers model bestaat uit fases 0 tot en met 2. Dat wil zeggen dat deze fasen verlopen in aanwezigheid van voldoende zuurstof. Fase 0 wordt aanzien als de activatiefase. In vergelijking met de andere fasen is deze veel korter en neemt ze slechts enkele dagen in beslag. Tijdens deze fase vindt een zeer snelle invasie van bio-organismen plaats. Dit zorgt voor anodische en kathodische zones op het metaal (Melchers & Jeffrey, 2005; van Halbeek, 2019). Hierdoor ontstaan verschillende corrosiecellen zoals aangeduid op figuur 3.

De corrosiesnelheid in fase 0 stijgt initieel vrij snel maar zwakt daarna af (Melchers & Jeffrey, 2005). Op dit moment wordt de kathodische reactie (nog) niet belemmerd, er is een grote

beschikbaarheid van zuurstof. Dit komt omdat initieel de biologische aangroei en corrosieproducten in mindere mate aanwezig zijn. Deze kunnen een barrière vormen die de zuurstoftoevoer belemmeren. Doordat deze fase slechts enkele dagen duurt in een jarenlang corrosieproces blijft het effect zeer beperkt.

De volgende fase is fase 1. In deze fase spelen de opgeloste zuurstofconcentratie (DO) en de mate waarin deze zuurstof het metalen voorwerp kan bereiken een bepalende rol (Melchers, 2003a). Op dit moment in het corrosieproces is de corrosielaag, tussen het water en het metalen object, nog niet dik genoeg om te voorkomen dat de zuurstof die opgelost is in het water het metaaloppervlak bereikt. Er werd vastgesteld dat een aantal parameters de corrosiesnelheid tijdens fase 1 beïnvloeden, waarvan de zeewatertemperatuur de belangrijkste is. De andere factoren die deze snelheid beïnvloeden zijn terug te vinden in de vergelijking (1) die Melchers en Jeffrey (2005) gebruiken om die snelheid te benaderen.

$$r(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{D_B(T)[C_B(T) - C_R(T)]nF}{\delta(t)} \quad (1)$$

- Met:
- r(t): De corrosiesnelheid in functie van de tijd.
 - x(t): Het corrosieverlies van het metaal.
 - D_B(T): De diffusiviteit of doorlatendheid van de zuurstof door het zeewater in functie van de temperatuur.
 - n: Het aantal oxiderende elektronen in het staal.
 - F: De constante van Faraday.
 - C_B(T): De concentratie opgeloste zuurstof in het zeewater in functie van de temperatuur.
 - C_R(T): De zuurstofconcentratie die nodig is om diffusie door de corrosielaag toe te laten.
 - δ: De dikte van de waterdiffusielaag in functie van tijd.

De waterdiffusielaag is de laag tussen het punt tot waar de zuurstofconcentratie de normale waarde van het zeewater heeft tot aan de corrosielaag. Ook zal de zuurstofconcentratie dalen van het normale niveau in het zeewater tot nul, op de grenslaag tussen het metaal en de corrosielaag (Melchers & Jeffrey, 2005). Een andere bepalende factor tijdens de eerste fase is de oppervlakteruwheid van het metaal. Hoe ruwer het oppervlak, hoe groter het grenslaagoppervlak dat wordt blootgesteld aan het water (Melchers, 2003a).

Deze fase verloopt lineair zolang er voldoende zuurstof beschikbaar blijft en zolang de zeewatertemperatuur voldoende constant blijft. Tijdens het verloop van fase 1 zal zich een dikkere

laag corrosieproducten op de grenslaag vormen. Deze laag zorgt ervoor dat de zuurstof, aanwezig in het zeewater, moeilijker tot bij het metaal raakt om verdere oxidatie te veroorzaken. Dit zorgt voor een overgang van de eerste fase naar de tweede fase (Melchers, 2003a).

Fase twee is opnieuw diffusieafhankelijk maar wordt ook de passivatiefase genoemd. Doordat de corrosielaag toeneemt, zal de toegang van zuurstof tot het grensooppervlak verder beperkt worden. De limiterende factor die fase 2 kenmerkt is dus het vermogen waarmee zuurstof zich kan verspreiden doorheen deze corrosieproducten (Melchers & Jeffrey, 2005). De zeewater-temperatuur blijft een belangrijke rol spelen. In fase 2 zal de corrosiesnelheid blijven afvlakken naarmate dit proces vordert. Op het moment dat de zuurstof niet langer door de corrosielaag raakt, kan verdere oxidatie niet langer plaatsvinden. De zogenaamde passivatielaag is volledig gevormd en de corrosiesnelheid zou nul worden. Op figuur 4 zien we echter dat deze snelheid in de praktijk niet echt nul wordt maar dat er een geleidelijke overgang plaatsvindt naar de volgende fase, fase 3. De reden hiervoor komt aan bod in de volgende paragraaf.

Wanneer dit gebeurt, kan oxidatie enkel nog plaatsvinden wanneer de passivatielaag beschadigd raakt of wanneer de zuurstofconcentratie in het water zou toenemen. Op dit moment zal het corrosieproces niet langer aeroob verlopen maar anaeroob.

2.1.2 Overgangsfase tussen aeroob en anaeroob

Het aantasten van het metalen oppervlak door corrosie tijdens de vorige fase verloopt niet evenredig over de gehele oppervlakte van het metaal. Doordat de kristalstructuur in een metaal zelden perfect uniform is, zal op sommige plaatsen meer corrosie voorkomen dan op andere. Deze niet-uniforme verdeling van corrosieproducten zorgt ervoor dat de grenslaag niet egaal is maar een meer variabel profiel heeft. Dit kan ook verschillen in pH en in de chemische samenstelling van het corrosieproduct veroorzaken (Melchers, 2014).

Door dit fenomeen zal het ook zo zijn dat sommige regio's eerder gepassiveerd raken dan andere, wat ervoor zorgt dat de overgang van fase 2 naar 3 geleidelijk aan verloopt (Melchers, 2014). Op de plaatsen waar wel nog toegang is tot zuurstof, ontstaan nieuwe anodes en kathodes. Deze zorgen op hun beurt voor lokale corrosie of putcorrosie. Putcorrosie is een proces dat zeer hoge corrosiesnelheden kent. Dit verklaart waarom de corrosiesnelheid toeneemt aan het begin van fase 3 (r_a op figuur 4).

Op een bepaald moment zal geen zuurstofdiffusie meer kunnen plaatsvinden doordat de corrosielaag te ver gevorderd is. Er zal een ander mechanisme de plaats ervan moeten innemen zodat het corrosieproces verder kan gaan. Er zal een andere elektronenacceptor nodig zijn (Melchers, 2014).

2.1.3 Elektrochemische corrosie in anaerobe fase

Doordat zuurstofdiffusie niet meer mogelijk is door de dikker geworden corrosielaag zal overgegaan worden naar een corrosieproces in zuurstofarm milieu, dit is het begin van de anaerobe corrosieprocessen en van fase 3. Fase 3 wordt gekenmerkt door waterstofreductie en een mogelijke aanwezigheid van bacteriële activiteit.

Tijdens deze fase zullen waterstofionen als elektronenacceptor dienst doen na waterdissociatie. Dit mechanisme is langzaam en zal voor een relatief traag verloop van het corrosieproces zorgen. Een tweede mechanisme vindt plaats wanneer corrosieversnellende micro-organismen aanwezig zijn. Deze bacteriën produceren waterstofsulfide (H_2S) en bisulfide (HS^-) tijdens hun metabolische processen (Melchers, 2014). Zoals aangegeven in 2.3.4, is deze productie in functie van de zuurtegraad van de omgeving waarin de corrosie zich afspeelt. Voor corrosieprocessen in zeewater zorgt dit ervoor dat vooral bisulfide (HS^-) geproduceerd wordt (De Baere & Poels, 2019). Dit zal er op zijn beurt voor zorgen dat het corrosieproces veel sneller toeneemt, er is sprake van Microbieel Geïnduceerde Corrosie of MIC (zie 2.3).

Fase 3 wordt dus gekenmerkt door waterstofreductie en de mogelijkheid tot bacteriële activiteit. De dikke laag corrosie die toeneemt tijdens fase 3 bemoeilijkt de diffusie van de nodige factoren voor verdere corrosie. Hierdoor zal de corrosiesnelheid, die initieel vrij hoog is, geleidelijk dalen totdat het een constant verloop kent in de volgende fase. De corrosielaag die in deze fase gevormd wordt bestaat voornamelijk uit magnetiet (Fe_3O_4), waar deze laag in vorige fases vooral bestaat uit ijzer(II)hydroxide ($Fe(OH)_2$) (Melchers, 2014).

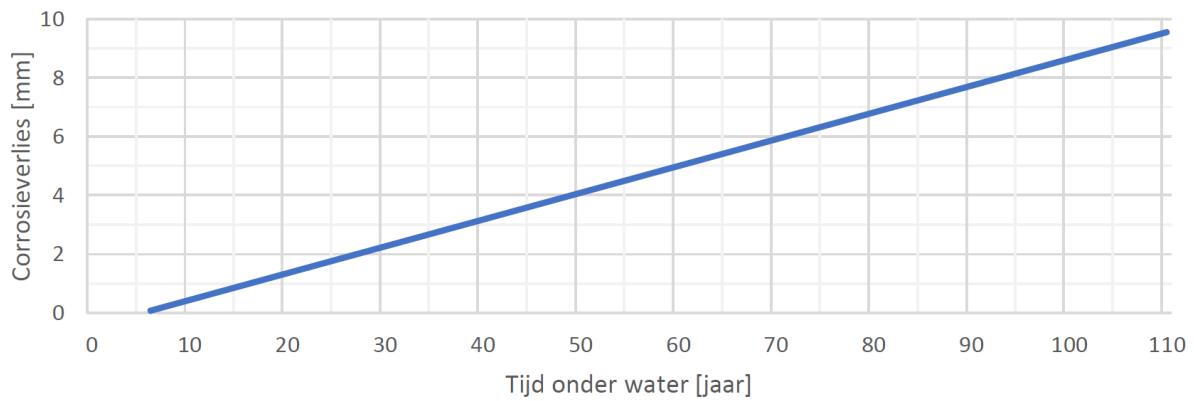
De vierde fase wordt gekenmerkt door een stabilisatie van de corrosiesnelheid. Het is onwaarschijnlijk dat deze nagenoeg constante corrosiesnelheid uitsluitend veroorzaakt wordt door het dikker worden van de corrosielaag en de vermindering van de diffusie van waterstof. Naar alle waarschijnlijkheid ligt het aan het feit dat watermoleculen fysiek groter zijn dan waterstof. Hierdoor zal de diffusie van zeewater doorheen de corrosielaag richting het metaal eerder de

limiterende factor zijn. Een tweede mogelijkheid is dat de diffusie van ijzer(II) en ijzer(III) ionen naar buiten toe bemoeilijkt wordt (Melchers, 2014).

2.1.4 Melchers' model toegepast op de heersende omstandigheden op de Paardenmarkt

Het verloop van het multifasemodel van Melchers (2003b) dat hierboven beschreven werd, is afhankelijk van een aantal factoren. De belangrijkste twee zijn de watertemperatuur en de DIN-concentratie. Op de Paardenmarkt bedragen deze respectievelijk 12,5°C en 0,5 mg/l. De DIN-concentratie is een waarde die aangeeft hoeveel voedingsstoffen zich in het water bevinden. De andere factoren, die afgebeeld staan op figuur 4 zijn bijna allemaal afhankelijk van één van deze twee waarden. De DIN-concentratie zal enkel een rol spelen indien MIC optreedt. De zuurstofconcentratie, in aerobe fase, de stroomsnelheid van het water en de samenstelling van de verschillende legeringen hebben ook een invloed op het corrosieproces (Melchers, 2019a).

Doordat het corrosieproces van de munitie zich over een zeer lange periode heeft uitgestrekt, is het veel interessanter om het model voor de anaerobe fase uit te werken. De berekening van het corrosieverlies volgens dit theoretisch model valt niet binnen het domein van deze thesis. Dit werd immers al uitvoerig beschreven in de thesis van van Halbeek (2019) in samenwerking met AMACORT. Figuur 5 geeft een vereenvoudigde grafische voorstelling weer van de berekeningen die volgen uit het theoretisch multifasemodel voor de anaerobe fase. Hierop zien we een mogelijk theoretisch corrosieverlies van ongeveer 10 mm na 110 jaar. Dit kan een indicatie geven voor de grootteorde van de corrosieverliezen die zullen voortkomen uit het model dat opgesteld wordt met de resultaten van het experiment uit deze thesis.



Figuur 5 Benaderende weergave van het corrosieverlies op de Paardenmarkt
Bron: (van Halbeek, 2019)

Deze cijfers houden echter geen rekening met het volledige verhaal van het corrosieproces in het Belgisch gedeelte van de Noordzee (BNZ). Tussen 2015 en 2019 voerde AMACORT, in samenwerking met het Flanders Marine Institute (VLIZ) in-situ metingen uit op wrakken die lange tijd onder water liggen. Daarbij doken gecertificeerde onderzoek duikers naar zorgvuldig gekozen wrakken die tussen de Eerste Wereldoorlog en het begin van de jaren '70 van de vorige eeuw zonken. Bij de keuze van de wrakken was het van belang om aan de hand van originele bouwplannen over correcte info te beschikken van de plaatdiktes en locaties van deze platen (De Baere et al., 2019).

Uit deze metingen blijkt dat het corrosieverlies beduidend lager ligt dan de voorspellingen met behulp van het multi-fase model. Uit de metingen kon AMACORT (2020) aantonen dat het corrosieverlies in de fase die overeen zou komen met fase 4 van het model van Melchers (2003b), 0,016 mm per jaar bedraagt (AMACORT, 2020). Dit zou mogelijk veroorzaakt kunnen zijn door een kalkhoudende laag die zich vormt rond het metaal, concrete genoemd (De Baere et al., 2019). Een grote hoeveelheid CaCO_3 in het water is hier een mogelijke oorzaak van. Het betreft een zeer dichte, harde laag waardoor diffusie van zuurstof en andere ionen zeer moeilijk zal zijn (De Baere et al., 2019). Melchers (persoonlijke communicatie, 29 mei 2020) toonde met metingen van over heel de wereld aan dat de aanwezigheid van calciumcarbonaat niet de enige vereiste is en dat er meer factoren meespelen. Zaken als stroming, pH-waarde, zoutgehalte en oplosbaarheid van het kalk beïnvloeden ook mee de corrosiesnelheid.

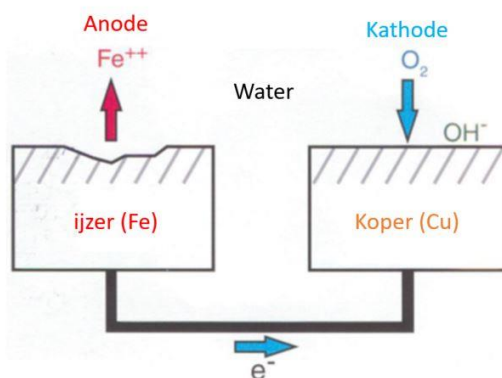
Het lijkt er ook op dat de invloed van Microbieel Geïnduceerde Corrosie onwaarschijnlijk is onder deze kalkrijke omstandigheden. Dit doordat de diffusie van de nodige nutriënten (DIN)

zeer beperkt is doorheen deze zeer dichte, harde concretielaag (R. E. Melchers, persoonlijke communicatie, 29 mei 2020).

2.2 Galvanische corrosie

Wanneer twee metalen met elkaar in contact staan, waarbij het ene minder edel is dan het andere en als beide metalen ondergedompeld zijn in eenzelfde elektrolyt, zal er een potentiaalverschil ontstaan. Door dit verschil ontstaat een elektrische stroom van het ene metaal naar het andere. Deze stroom loopt van het meest edele metaal van de twee naar het minder edele (Heylbroeck, 2019). Het potentiaalverschil moet minstens 50 mV bedragen vooraleer galvanische corrosie kan optreden (De Baere et al., 2010).

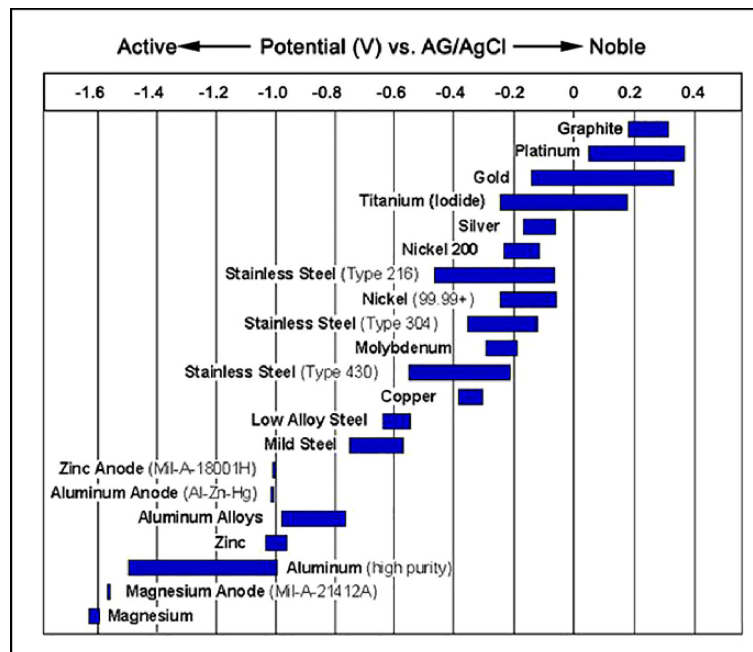
Door deze constante elektrische stroom naar het minder edele metaal zullen daar ook telkens metaalionen afgestoten worden naar de vloeistof. Het minst edele metaal doet hier dus dienst als anode. Dit metaal lost als het ware op zeg maar, corrodeert. De elektronen bewegen immers in tegengestelde richting aan de elektrische stroom (zie figuur 6). Op de figuur is ook te zien hoe ijzer en koper verbonden zijn met elkaar en dat er een anodische reactie optreedt aan de kant van het ijzer. IJzer is het minst edele van de twee metalen (Heylbroeck, 2019).



Figuur 6 Beweging van elektronen tussen ijzer en koper
Bron: bewerkt van Heylbroeck (2019)

Op figuur 7 is een galvanische serie te zien voor een aantal metalen in zeewater. Op een galvanische serie staan verschillende metalen gerangschikt volgens hun relatieve activiteit in een bepaalde elektrolytoplossing, in dit geval zeewater bij 25°C. De meest actieve metalen zullen dienst doen als anode en de meest edele (inactieve) metalen als kathode (Corrosion Doctors, z.d.). Naast het potentiaalverschil wordt de corrosiesnelheid ook bepaald door het verschil

tussen de relatieve oppervlakten van de metalen die blootgesteld zijn aan het zeewater. Wanneer een klein oppervlak van een actief metaal in verbinding staat met een groot oppervlak van een edel metaal zal dit klein onderdeel zeer snel weg corroderen (Heylbroeck, 2019).



Figuur 7 Galvanische serie van metalen in zeewater
Bron: (Ranjith Kumar et al., 2019)

Deze vorm van corrosie kan ook optreden binnen legeringen wanneer de samenstelling van het metaal niet overal dezelfde is. Zo zal dit corrosieproces bijvoorbeeld plaatsvinden in een messinglegering. Het zink zal weg corroderen en het koper dat overblijft wordt poreus. Dit proces wordt ook delegering genoemd (Heylbroeck, 2019). Dit laatste fenomeen zou wel eens van cruciaal belang kunnen worden voor de toestand van de huls van de gifgasgranaten. Die huls is immers gemaakt uit messing en messing bestaat voornamelijk uit koper en zink ('Messing (legering)', 2020). Het zink in deze legering zal zichzelf opofferen en misschien ertoe leiden dat de drijfexplosieven in zee lekken (zie ook 4.2.1.1 en 4.2.1.2).

2.2.1 Toegepast op de gifgasbommen

Voor dit onderzoek is het dus van belang om op het omhulsel van de gifgasbommen de plaatsten te identificeren waar verschillende metalen met elkaar en met zeewater in aanraking komen en welke legeringen er zijn. Wanneer het potentiaalverschil tussen deze metalen groot genoeg is, zal galvanische corrosie optreden. Om binnen het onderzoek rekening te hou-

den met galvanische corrosie zal hier dus bekeken worden welke metalen met elkaar in contact staan en de meest voorkomende combinaties in de testopstelling op te nemen. Van Halbeek (2019) deed hier al uitvoerig onderzoek naar in het kader van zijn masterthesis. Hij vergeleek een aantal mogelijke cases die inspelen op de mogelijke verdeling van de kalibers en types munitie. In hoofdstuk 4 worden deze resultaten, alsook de resultaten van de literatuurstudie die AMACORT uitvoerde naar dit onderwerp, verder besproken. Zo werd bepaald op welke metalen het onderzoek diende uitgevoerd te worden.

2.3 Microbieel geïnduceerde corrosie (MIC)

Microbieel geïnduceerde corrosie berust op de mogelijkheid dat micro-organismen betrokken zijn bij het aantasten van metallische en niet-metallische materialen. Dit kan veroorzaakt worden door een aantal types micro-organismen en komt vaak voor in waterige milieus. CLUSTA, een Vlaams kenniscentrum inzake metaal, definieert het als volgt:

Microbiologisch geïnduceerde corrosie (MIC) verwijst naar de invloed van micro-organismen op de kinetica van corrosieprocessen van metalen, veroorzaakt door micro-organismen die aan oppervlakken gehecht zijn (gewoonlijk “biofilmen” genoemd). De absolute vereiste is de aanwezigheid van micro-organismen. Indien de corrosie beïnvloed wordt door hun activiteit zijn andere vereisten: (1) een energiebron, (2) een koolstofbron, (3) een elektron aangever en (4) een elektron ontvanger en (5) water (Corrosie Info, z.d.)

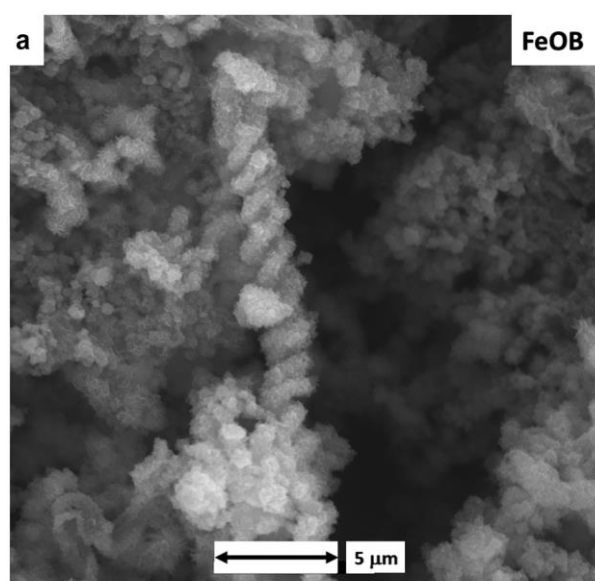
Naast het water zijn er dus nog vier andere voorwaarden voor actieve micro-organismen om voor corrosie te kunnen zorgen. Als energiebron kunnen ze licht of chemische substanties gebruiken. CO₂ en andere organische substanties doen dienst als koolstofbron, elektronen worden uit anorganische of organische stoffen geput. Als elektronenontvanger kan zuurstof (aerobe groei), NO₂⁻ of NO₃⁻ (zuurstofarme groei) of SO₄²⁻ en CO₂ (anaerobe groei) gebruikt worden (Beech et al., 2000).

Deze organismen kunnen op basis van het milieu waarin ze overleven in drie groepen worden opgedeeld. Enerzijds bestaan er organismen die slechts overleven in een aerob milieus, anderzijds heb je micro-organismen die uitsluitend in anaerobe milieus overleven. Een derde groep kan overleven in beide omgevingen (‘Aerob’, 2018).

Micro-organismen kunnen worden opgedeeld volgens hun metabolische vraag naar verschillende chemische substanties of elektronenreceptoren. Deze verschillende soorten vormen natuurlijk voorkomende gemeenschappen die een soort slijmlaag, een biofilm, vormen die elektrochemische processen kunnen beïnvloeden (Beech et al., 2000). Er worden door Melchers (2019b) een aantal verschillende soorten micro-organismen geïdentificeerd. Hiervan zijn er volgens hem een viertal die voor de ergste corrosieverliezen zorgen: de ijzer-oxiderende (*iron-oxidizing bacteria*, FeOx of FeOB), de ijzer-reducerende (*iron-reducing bacteria*, IRB), de zwavel-oxiderende (*sulfur-oxidizing bacteria*, SOB) en de sulfaat-reducerende bacteriefamilies (*sulfate-reducing bacteria*, SRB) (Melchers, 2019b).

2.3.1 IJzer-oxiderende bacteriën (FeOx)

IJzer-oxiderende bacteriën maken hun energie aan door het oxideren van ijzer(II)ionen (Fe_2^+) tot ijzer(III)ionen (Fe_3^+). Zoals te zien is op figuur 8 zijn de schroefvormige steeltjes in de corrosieproducten een typisch verschijnsel en een bewijs voor de aanwezigheid van FeOx-bacteriën (Lee et al., 2013). Deze bacteriën gedijen in anaerobe omstandigheden. De zuurstofarme oxidatie van ijzer(II)ionen zal ook voor de productie van CO_2 in de corrosielaag zorgen. Anaerobe oxidatie van ijzer door deze bacteriën zal er waarschijnlijk voor zorgen dat andere types bacteriën actief kunnen worden in het corrosieproces (Morrison et al., 2018). Dit zal er dus voor zorgen dat de rol van FeOx vooral in het begin van het corrosieproces van groot belang is en dus minder van tel is voor de huidige situatie op de Paardenmarkt.



Figuur 8 Microscopisch beeld FeOx corrosieproducten
Bron: bewerkt van Lee et al. (2013)

2.3.2 IJzer-reducerende bacteriën (IRB)

Wanneer ijzer-reducerende bacteriën rechtstreeks in contact staan met ijzer(III)ionen zullen deze hun energie halen uit de reductie van deze ijzer(III)ionen tot ijzer(II)ionen. Deze bacteriën gedijen in omgevingen met een neutrale pH (Herrera & Videla, 2009). Tijdens het MIC proces ontstaat een biofilm, een matrix waarin de micro-organismen leven. Deze biofilm, die grotendeels door de bacteriën zelf geproduceerd wordt, is onder andere opgebouwd uit *Extracellular Polymeric Substances*, ofwel EPS (H.-C. Flemming & Wingender, 2001). Deze EPS zijn direct verbonden met de levensomstandigheden binnen deze biofilm; factoren als porositeit, dichtheid, mechanische stabiliteit worden hierdoor vastgelegd (H. Flemming et al., 2007). Deze EPS kunnen een inhiberende factor zijn tijdens het corrosieproces door een barrière te vormen tussen de omgeving en het metaal. Hierdoor zal ook voorkomen worden dat het corrosieproduct (Fe^{+2}) niet kan oplossen. Afhankelijk van de eigenschappen van de biofilm (pH, zuurstofgehalte, ionensamenstelling en de verdeling van de EPS) zal het microbieel effect dus beschermend of corrosief zijn voor het metaal (Herrera & Videla, 2009).

Doordat men de exacte samenstelling van de EPS niet kan bepalen zonder onderzoek te doen op de locatie van de munitiedump, is het zeer moeilijk te voorspellen wat de impact zal zijn van deze IRB. Ook de precieze samenstelling van de corrosielaag is heel moeilijk te voorspellen. Om hierover met zekerheid uitspraken te doen is de beste optie het bergen van een graanaat voor verder onderzoek (van Halbeek, 2019).

2.3.3 Zwavel-oxiderende bacteriën (SOB)

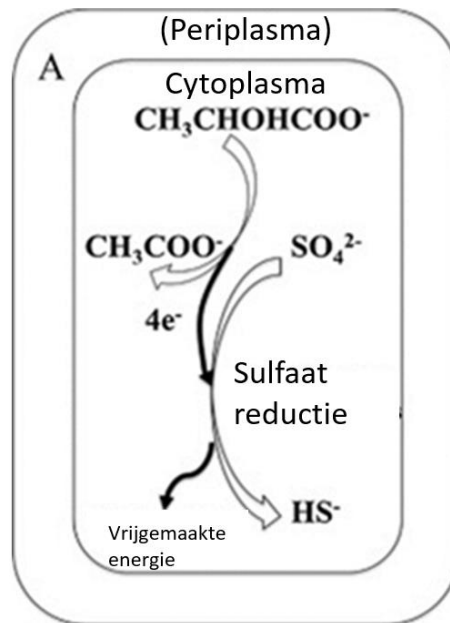
Er worden twee types zwavel-oxiderende bacteriën onderscheiden: fotoautotrofe en chemolithotrofe. De fotoautotrofe bacteriën halen hun energie uit zonlicht voor hun metabolisme terwijl ze in het donker koolstofdioxide reduceren tot organische stoffen met die aangeemaakte energie. Deze energie wordt gestockeerd in de vorm van ATP. Chemolithotrofe bacteriën halen hun energie dan weer rechtstreeks uit oxidatiereacties. Bij deze reacties zal bij aerobe bacteriën zuurstof dienst doen als elektronenacceptor en bij anaerobe bacteriën nitraten en nitrieten. De benodigde elektronen worden vrijgemaakt bij de oxidatie van sulfiden en de eindproducten zwaveldeeltjes, sulfaten en stikstofgas of nitrieten (Pokorna & Zábanská, 2015).

Op de Paardenmarkt zal op dit moment geen of zeer weinig invloed zijn van de fotoautotrofe bacteriën, daar de munitie begraven ligt onder een laag slib. Ook de invloed van aerobe chemolithotrofe bacteriën op het corrosieproces zal op dit moment vrijwel onbestaande zijn door de afwezigheid van zuurstof in het slib (4.2.3). Het is echter niet uitgesloten dat deze bacteriën in het begin van het proces een bijdrage geleverd hebben. Daarnaast zullen deze bacteriën er ook voor gezorgd hebben dat het zuurstofgehalte in de biofilm zodanig gedaald is dat andere anaerobe bacteriën er kunnen overleven. Dit door hun consumptie van de aanwezige zuurstof (van Halbeek, 2019).

De anaerobe chemolithotrofe bacteriën kunnen op dit moment wel nog invloed hebben op het corrosieproces op de Paardenmarkt. Dit kunnen ze blijven doen zolang er een toevoer is van deze nitraten en nitrieten.

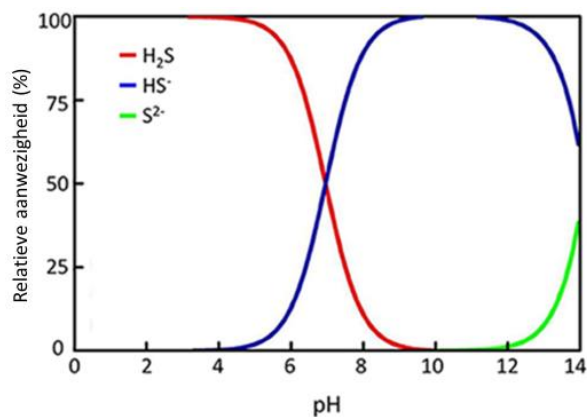
2.3.4 Sulfaat-reducerende bacteriën

Sulfaat-reducerende bacteriën bekomen hun energie, in de vorm van elektronen, door organische stoffen te oxideren. Hierbij wordt lactaat geoxideerd tot acetaat. Ze kunnen ook energie halen uit waterstof (H_2). Terwijl ze dit doen reduceren ze sulfaat (SO_4^{2-}) tot sulfiden (H_2S , HS^- of S^{2-}). Men kan stellen dat deze bacteriën aan een soort strikt anaerobe ademhaling doen waarbij ze sulfaat aanwenden in plaats van zuurstof. Belangrijk hierbij is dat sulfaten alomtegenwoordig zijn in zeewater (De Baere & Poels, 2019). Figuur 9 geeft dit proces schematisch weer.



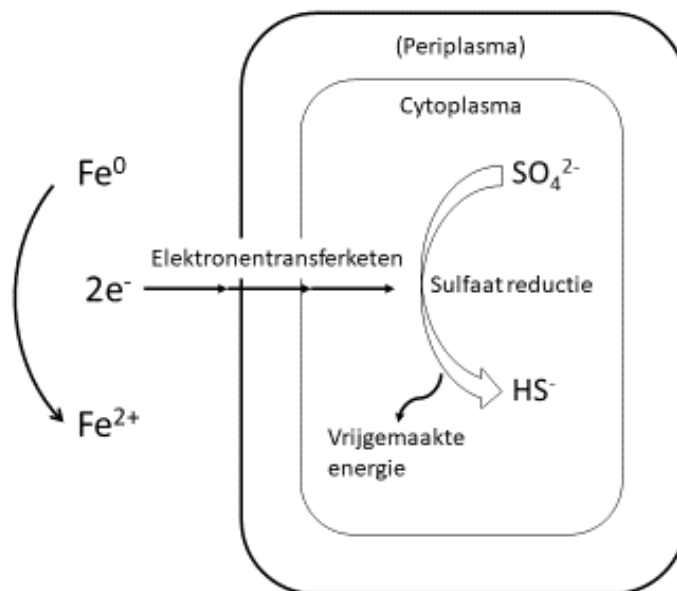
Figuur 9 Schematische voorstelling SRB
Bron: bewerkt van De Baere & Poels (2019)

De sulfiden die geproduceerd worden door reductie van sulfaten kunnen in verschillende vormen voorkomen, dit is afhankelijk van de pH-waarden van de omgeving. Het verband tussen de pH-waarde en de geproduceerde sulfiden is te zien op figuur 10. Doordat zeewater een gemiddelde pH heeft van ongeveer 8,1, zal dus veel meer HS^- dan H_2S geproduceerd worden (De Baere & Poels, 2019).



Figuur 10 Verband tussen zuurtegraad en geproduceerde sulfiden
Bron: bewerkt van De Baere & Poels (2019)

Een tweede manier waarop SRB hun energie kunnen verkrijgen is door middel van *External Electron Transfer* (EET). Zoals de naam doet vermoeden, halen de bacteriën hierbij hun elektronen bij een externe bron. Hier maken ze gebruik van de elektronen die vrijkomen bij het oxideren van ijzer tot ijzer(II)ionen en transporteren ze deze doorheen de celwanden via een elektronentransferketen. Figuur 11 geeft dit proces schematisch weer.



Figuur 11 Schematische voorstelling SRB en elektronentransferketen
Bron: bewerkt van De Baere & Poels (2019)

Doordat deze bacteriën overal ter wereld voorkomen, zullen deze wel degelijk een belangrijke rol kunnen spelen in het anaerobe corrosieproces op de Paardenmarkt (van Halbeek, 2019). Deze bacteriën kunnen echter wel overleven in aerobe omstandigheden maar zullen enkel groeien en gedijen in een anaerobe omgeving (Jeffrey & Melchers, 2007).

2.4 Erosiecorrosie

Erosiecorrosie, of nog mechanisch geassisteerde corrosie zal typisch ontstaan door:

1. de impact van water dat sulfiden bevat of zeewater op metalen aan snelheden die hoger zijn dan de aanbevolen snelheden;
2. botsingen met meegevoerde gasbellen en/of;
3. schuring met water waarin zand of andere partikels zitten (Speight, 2014).

Erosiecorrosie is dus een proces waarbij een corrosielaag op een mechanische manier verwijderd wordt van een oppervlak en zo naakt metaal blootstelt aan de omgeving. Dit zorgt ervoor dat verdere corrosie versneld wordt. Het zijn de andere corrosiemechanismen die in dit hoofdstuk behandeld worden, die versneld worden in dit geval. Dit kan bijvoorbeeld door water dat over het oppervlak passeert (Tait, 2018). In het algemeen volgt erosiecorrosie het volgende patroon:

1. Een andere vorm van corrosie vormt metaaloxides en metaalhydroxides op het oppervlak van het metaal.
2. Een vloeistof die over het metaal beweegt, verwijdert deze oxides en hydroxides waardoor terug naakt metaal beschikbaar is voor verdere corrosie.
3. Het naakte metaal corrodeert zoals in stap 1.

Dit proces loopt door totdat het metaal volledig is weggeroest (Tait, 2018).

Naast deze vorm van erosiecorrosie kan het ook zijn dat de beschermende laag van een bepaald metaal mechanisch verwijderd wordt door een bewegende vloeistof of bijvoorbeeld zand dat over het oppervlak beweegt (Hernandez et al., 2017). Ook kunnen chemische stoffen ervoor zorgen dat beschermingslagen teniet gedaan worden (Sakai, 2017).

Bij erosiecorrosie spreekt men bij de oorzaak over zeer hoge snelheden (Sakai, 2017), deze zijn echter afhankelijk van de eigenschappen van de metalen onderdelen (Speight, 2014). De stroomsnelheid van het water boven de Paardenmarkt is tussen de 0,1 en 2,4 knopen (Vlaamse Hydrografie, 2017). In metrische eenheden tussen de 0,05 en 1,23 m/s. Melchers & Jeffrey (2004) stellen dat snelheden van 1 m/s het corrosieproces al kunnen versnellen. Hoewel deze stroomsnelheid dus groot genoeg is, zal deze vorm van corrosie waarschijnlijk geen grote impact hebben op het corrosieproces op de Paardenmarkt, doordat de munitie voor het grootste deel begraven ligt (van Halbeek, 2019). De mogelijkheid bestaat wel dat andere fysieke mechanische beschadigingen zorgen voor een gelijkaardig effect. Bij wrakken ziet men dit verschijnsel wanneer deze beschadigd raken door vistuigen of ankers (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 29 mei 2020). Ook dit zal normaal gezien beperkt zijn door het verbod voor ankeren en vissen op de site. Desalniettemin is dit een niet te negeren vorm van corrosie, mogelijke beschadigingen van de corrosielaag kunnen door allerlei oorzaken optreden.

2.5 Chemische corrosie

Het direct reageren van verschillende elementen met elkaar leidt tot chemische corrosie. Vaak gebeurt dit bij zeer hoge temperaturen (Potters, 2018). De invloed op de Paardenmarkt van deze vorm van corrosie zal vooral optreden wanneer het granaatlichaam, de houder van de toxische lading, volledig is doorgeroest en de inhoud in contact zal komen met water. Een

tweede mogelijkheid voor chemische corrosie wordt veroorzaakt doordat mosterdgas corrosief is ten opzichte van metalen. Een derde mogelijkheid is wanneer de glazen ampul waarin Clark-I vevat zit breekt of open komt (van Halbeek, 2019). Ook zal onderzoek hiernaar specifiek deel uitmaken van WP 3. Men zal hiervoor de invloed van de chemische inhoud van de gifgasbommen proberen te meten, met de hulp van de Universiteit Gent en Universiteit Antwerpen.

2.5.1 Chemische corrosie in mosterdgasmunitie

Wanneer mosterdgas bij 65°C in aanraking komt met staal, zal deze het staal corroderen met een snelheid van 0,000254 cm per maand. Ook zal het zeer snel corrosief worden ten opzichte van messing (National Center for Biotechnology Information, z.d.-b). Messing is de legering die aangewend wordt voor het vervaardigen van bepaalde onderdelen van de granaten (zie 4.2.1.1).

Het smeltpunt van mosterdgas ligt tussen de 13 en 14°C (National Center for Biotechnology Information, z.d.-b). Aangezien de temperatuur van de Noordzee gemiddeld 12,5°C bedraagt (Flanders Marine Institute (VLIZ), 2019), zal het mosterdgas niet altijd voorkomen als vloeistof maar ook als vaste stof. Dit zal ervoor zorgen dat de corrosiviteit aanzienlijk minder zal zijn dan als vloeistof. Het effect zal echter niet helemaal weg zijn en deze vorm van corrosie kan dus niet buiten beschouwing gesteld worden (van Halbeek, 2019).

Versnelde corrosie kan optreden indien de corrosieve werking van het mosterdgas inwerkt op een kwetsbare locatie van de granaat. Dit kan er op zijn beurt voor zorgen dat de granaat sneller zal doorroesten. Hierna zal de inhoud lekken en hydrolyseren, wat voor een productie van corrosieversnellende HCl zorgt. Door de gecombineerde corrosie van buitenaf en van binnenuit zal deze munitie waarschijnlijk het snelst corroderen (van Halbeek, 2019).

2.5.2 Chemische corrosie in (di)fosgeen en chloorpicrine munitie

Wanneer granaten met als lading (di)fosgeen of chloorpicrine door andere corrosieprocessen of een externe invloed gepenetreerd raken, zal chemische corrosie ontstaan. De inhoud van de granaten zal in contact komen met het water dat de granaten omringt. Door hydrolyse van

de chemische ladingen zal HCl geproduceerd worden. Dit HCl is corrosief voor bepaalde metalen waaruit de granaten vervaardigd zijn. De corrosiesnelheid die hieruit voortkomt, is afhankelijk van de hoeveelheid water die tot bij de lading raakt en de resulterende snelheid van de hydrolyse. Hierdoor is het zeer moeilijk een inschatting te maken van de corrosiesnelheid.

2.5.3 Chemische corrosie in Clark-I-munitie

Clark-I zit in gifgasgranaten vevat in een glazen ampul met daar rond TNT als extra explosieve lading. Deze lading dient voor de verspreiding van het gas (Grand quartier général des armées du nord et du nord-est., 1917). Wanneer deze glazen ampul of de afdichting beschadigd raakt, zal de Clark-I in contact komen met de omringende TNT. Deze twee stoffen zijn niet compatibel met elkaar en reageren volgens een exotherme reactie (NOAA, z.d.). Tijdens deze reactie worden waterstofhalogeniden en andere gassen geproduceerd. Bij deze reactie zal ook opnieuw HCl geproduceerd worden, wat leidt tot een grotere corrosiesnelheid. De geproduceerde gassen kunnen ook voor een druktoename in de granaat zorgen waardoor deze kan openslijten en water naar binnen kan (van Halbeek, 2019).

2.5.4 Chemische corrosie op ontstekingsmechanismen

Uit voorgaande literatuurstudies van AMACORT en van Halbeek (2019) blijkt dat de meest voorkomende metalen in de detonators koper, tin, zink en aluminium zijn. Hier wordt dieper op ingegaan in 4.2.1. Het aluminium ondervindt een verhoogde corrosiesnelheid wanneer het in aanraking komt met de waterstofchloride die voortkomt uit de voorgenoemde processen. Ook zal hierbij aluminiumtrichloride, wat zeer reactief is met water, en waterstofgas ontstaan (National Center for Biotechnology Information, z.d.-a). Daarnaast zal ook zink reageren met HCl, hierbij wordt zinkchloride en opnieuw waterstofgas geproduceerd. Zinkchloride zal ook het verdere verloop van het corrosieproces versnellen. Tot slot zal ook tin reageren met HCl, waardoor tin(II)chloride aangemaakt wordt. Deze reactie verloopt echter zeer traag en het bijproduct is goed oplosbaar in water. Het koper zal niet gereduceerd worden door HCl en zal eerder elektronen opnemen dan afgeven (Craig & Anderson, 1995).

Hoofdstuk 3 Metingen en meetmethodes

In dit hoofdstuk wordt besproken hoe de metingen uitgevoerd zullen worden, welk voorbereidend werk er aan te pas komt en welke technieken aangewend zullen worden. Ook wordt bekeken wat precies gemeten wordt. In hoofdstuk 5 zal verder uitgewerkt worden hoe vaak de metingen uitgevoerd worden en over welke termijn ze dienen herhaald te worden om een afdoende statistische zekerheid te bekomen.

3.1 Hoeveelheid oppervlaktecorrosie

Met dit onderzoek proberen we een zo nauwkeurig mogelijk beeld te schetsen van de toestand van de munitie op de Paardenmarkt. Daarom is het nodig te bepalen hoeveel die munitie corrodeert in een bepaalde tijd. De periode waarnaar we onze meetresultaten willen extrapoleren, voor het opstellen van dat corrosiemodel, loopt vanaf het moment van dumpen, net na de Eerste Wereldoorlog, tot en met nu. Een periode van meer dan 100 jaar. Ook wil men voorspellingen kunnen maken aan de hand van dit model.

De maatstaf die gehanteerd wordt voor een hoeveelheid corrosie is het gewichtsverlies van het oorspronkelijke materiaal. Dit zal bepaald worden door vóór en na het corrosieproces in de testbassins, over een periode van 3 jaar, nauwkeurige wegingen te doen en deze twee waarden met elkaar te vergelijken (K. Verhasselt & K. De Baere, persoonlijke communicatie, 4 februari 2020).

Alvorens men een nauwkeurige tweede meting kan uitvoeren zal de corrosie, de roest, van de plaatjes moeten gehaald worden zodat enkel het naakte metaal overblijft. Hiervoor bestaan verschillende methodes (Chaves et al., 2015; Petersen et al., 2019).

3.1.1 Voorbereiding coupons voor weging na het corrosieproces

In dit onderdeel zullen de verschillende manieren die bestaan voor het verwijderen van de corrosie op de testcoupons besproken worden. Ook zal een keuze gemaakt worden welke manier de meest realistische en haalbare is voor dit onderzoek.

3.1.1.1 Manueel schoonmaken met behulp van elektrolyse en een ultrasone reiniger

Het manueel schoonmaken, in combinatie met ultrasoon en elektrolytisch verwijderen van de corrosie, is de methode die werd aangewend in het onderzoek van Petersen et al. (2019), in overeenstemming met de ASTM⁵ G1-03 methode. De titel van deze publicatie luidt als volgt: *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens* (ASTM, 2011).

De techniek wordt door Petersen et al. (2019) beschreven in twee stappen. De eerste stap bestaat eruit de coupons licht te spoelen met water en te verpakken om ze in zo goed mogelijke staat in het labo te krijgen.

Er wordt een foto genomen van elke stap en de coupons worden in een oven van 60°C bewaard om ze verder te drogen.

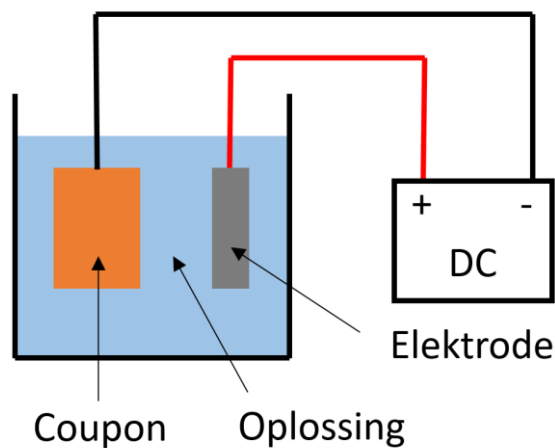
De tweede stap bestaat uit het effectief verwijderen van alle corrosie voor het onderzoeken van de coupons. Eerst worden de coupons door middel van elektrolyse en een ultrasoon bad gedurende twee uur schoongemaakt. Dit proces zorgt ervoor dat ook de binnenkant van de microscopische gaatjes door *pitting* proper gemaakt worden. Daarna worden de coupons verder schoongemaakt met een licht-schurende nylon doek waarvan de grofheid niet gepubliceerd of gekend is. Tot slot worden de testplaatjes opnieuw goed gedroogd en voor minstens één uur terug in de oven van 60°C geplaatst vooraleer de metingen van gewichtsverlies en *pitting* diepte plaatsvinden (Petersen et al., 2019).

Bij het elektrolytisch verwijderen van corrosie wordt elektrische stroom aangelegd op de coupons in een elektrolytisch bad zodat de corrosie loskomt. Dit is een traag maar relatief veilig en effectief proces, dit wil zeggen dat schade aan de coupons beperkt blijft (Chaves et al.,

⁵ ASTM is de *American Society for Testing and Materials*. Het is een internationale organisatie die een groot aantal standaarden ontwikkelt en beheert, zoals de ASTM G1-03 (ASTM, z.d.).

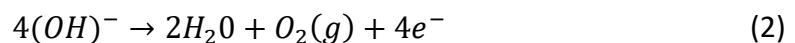
2015; Corrosionpedia, 2019). Deze vorm van elektrodepositie⁶ kan toegepast worden op alle elektrisch geleidende materialen.

Bij de elektrolytische methode wordt een gelijkspanningsbron aangelegd tussen een onoplosbare elektrode en de coupon die men wil schoonmaken. Hiervoor zijn in het algemeen twee methodes, namelijk anodisch en kathodisch. Een schematische voorstelling van de stroombron en de elektrode is te zien op figuur 12.



Figuur 12 Schematische voorstelling elektrolytisch schoonmaken
Bron: bewerkt van (*Rust removal*, z.d.)

Bij de anodische methode is het materiaal of de coupon de anode van het systeem. Dit wordt uitgevoerd in een basische oplossing om de onderstaande oxidatiereactie (2) mogelijk te maken:



Hierbij ontstaat zuurstofgas op het oppervlak van de metalen coupon, onder de corrosie. Deze zuurstofgasbelletjes zorgen er op een mechanische manier voor dat de corrosie loskomt (Benchoam, z.d.).

⁶ Het, onder invloed van elektriciteit, afzetten van stoffen op of van elektrisch geleidende materialen (Brenner, 1963).

Bij de tweede methode, het kathodisch reinigen, is de coupon de kathode van het systeem en wordt een reductiereactie mogelijk gemaakt aan het oppervlak. Nu is het elektrolyt zuur om voldoende waterstofatomen (H^+) te voorzien om de onderstaande reactie (3) te laten plaatsvinden:

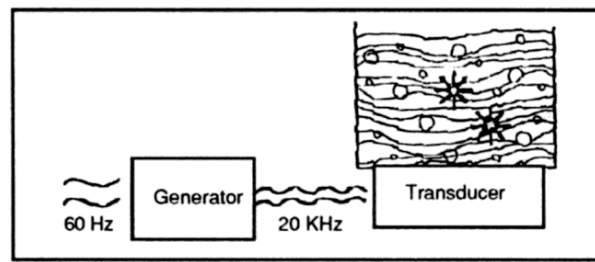


Deze waterstofgasbellen zorgen op een gelijkaardige manier dat de corrosie loskomt van de coupon.

Normaal gezien is anodisch reinigen efficiënter dan kathodisch, doordat er tweemaal zoveel waterstof als zuurstof geproduceerd wordt. Elektrolytisch reinigen van ijzerhoudende materialen wordt in het algemeen uitgevoerd met gebruik van een alkaline omgeving volgens de anodische manier, terwijl de kathodische manier vooral gebruikt wordt bij materialen die niet ijzerhoudend zijn (Corrosionpedia, 2019).

Bij ultrasoon reinigen worden geluidsgolven met een hoge frequentie (>20 kHz) door een vloeistof gevoerd. De geluidsgolven zorgen voor zones met hoge en lage drukken doorheen die vloeistof. In de zones van onderdruk zakt het kookpunt van de vloeistof en worden microscopische vacuüm bellen gevormd. Door het verplaatsen van de geluidsgolf doorheen de vloeistof wordt de zone met onderdruk afwisselend ook een zone met hoge druk, dit zorgt ervoor dat de bellen imploderen. Dit fenomeen wordt cavitatie genoemd en ligt aan de basis van de ultrasone reiniger. Tijdens cavitatie worden op microscopische schaal drukken in de grootteorde van ongeveer 70 MPa en temperaturen tot 11000°C geproduceerd. Deze hoge drukken en temperaturen maken de onzuiverheden los.

Een ultrasoon bad bestaat in het algemeen uit een generator, een transducer en een reinigingsbad. De generator produceert een elektrisch signaal met een hoge frequentie waarna de transducer (omzetter) dit naar mechanische energie omzet (een geluidsgolf). Het voorwerp dat men wil schoonmaken moet ondergedompeld worden in de reinigingsvloeistof (Williams & Randall, 1994). Een schematische voorstelling is te zien op figuur 13.



Figuur 13 Schematische voorstelling ultrasone reiniger
Bron: (Williams & Randall, 1994)

Deze methode is een effectieve werkwijze die zorgt voor schone oppervlakken zonder dat nieuwe corrosie ontstaat (Chaves et al., 2015). Dit is een relatief trage manier van werken, doordat de coupons voor cycli van 2 uur in de ultrasone reiniger moeten, waarna ze nog met de hand verder schoongemaakt moeten worden. Hierdoor werd geopteerd om een andere werkwijze toe te passen (K. Verhasselt & K. De Baere, persoonlijke communicatie, 4 februari 2020; Chaves et al., 2015). Er werd gekozen om de coupons schoon te maken met een oplossing gelijkaardig aan *Clarke's solution*, een oplossing met waterstofchloride (zie 3.1.1.2).

3.1.1.2 Onderdompelen in waterstofchloride (HCl), etsen

De methode voor het verwijderen van corrosie met behulp van chemische stoffen is al een heel aantal jaren in ontwikkeling. Het risico hiervan is dat bij dit proces materiaal verloren gaat dat niet gecorrodeerd was. Dit heeft echter geen noemenswaardig effect voor onderzoeken die over langere periodes (0,3 tot 2,6 jaar) plaatsvinden. Dit komt doordat het verlies van materiaal door het schoonmaakproces relatief gezien veel kleiner is dan het verlies door het corrosieproces zelf. Daarenboven kan ook een controle uitgevoerd worden door metalen coupons die niet zijn gebruikt tijdens het experiment aan hetzelfde schoonmaakproces bloot te stellen en daar het verlies van te bepalen.

Voor coupons die voor kortere periodes (ongeveer 0 tot 100 dagen) onderworpen worden aan een onderzoek zal dit echter een grotere invloed hebben. Hierbij is de hoeveelheid roest en de algemene diepte van de *pitting* veel kleiner. Het verwijderen van een laag materiaal zou dus een grotere invloed hebben op de topografie van de coupons en een groter gemeten materiaalverlies aangeven. Specifieke methodes voor het verwijderen van dit soort corrosie zijn in mindere mate ontwikkeld (Chaves et al., 2015).

Voor het verwijderen van corrosie op coupons die voor kortere tijd ondergedompeld zijn, onderzochten Chavez et al. (2015) een specifieke methode. In dat onderzoek werden een aantal verschillende manieren van schoonmaken vergeleken met elkaar. De reden hiervoor is dat men de effectiviteit van verschillende methodes wilde vergelijken.

Tabel 1 Opsomming van de verschillende aangewende methodes
Bron: bewerkt van Chavez et al. (2015)

Proceduurenaam	Set Coupons	Looptijd	Oplossing
Geïnhibeerde HCl	A1	10 min	500 ml HCl, sp gr 1.19
	A2	30 min	3,5 g hexamethylene tetramine Reagens water zodat het totaal 1000 ml bedraagt
Clarke's Oplossing	C1	10 min	1000 ml HCl, sp gr 1.19
	C2	30 min	20 g antimoon(III)oxide (Sb ₂ O ₃) 50 g tin(II)chloride (SnCl ₂)
Elektrolytisch schoonmaken	E1	1 h	200 A/m ² kathodische waarde 75 g natriumhydroxide (NaOH)
	E2	2 h	25 g natriumsulfaat (Na ₂ SO ₄) 75 g natriumcarbonaat (Na ₂ CO ₃) 1000 ml reagens water
Kraantjeswater	T1	1 min	Onder een matige straal kraantjeswater
	T2	1 min	Onder een volle straal kraantjeswater
Ultrasoon reiniger	U	12 h	40 kHz ultrasoon reiniger, coupons ondergedompeld in kraantjeswater bij kamerdruk en - temperatuur
Gecombineerd	C1+U	10+15 min	Onderdompeling in <i>Clarke's solution</i> gevolgd
	C2+U	30+15 min	door ultrasoon reinigen

De verschillende aangewende methodes zijn: de chemische schoonmaakprocedures, met een geïnhibeerde HCl oplossing of met *Clarke's solution*, het elektrolytisch schoonmaken, het ultrasoon reinigen en het reinigen met kraantjeswater. De samenstelling van de geïnhibeerde HCl oplossing, *Clarke's solution* en de oplossing voor het elektrolytisch schoonmaken zijn te vinden in tabel 1 en zijn conform de ASTM G1-03 [2011] methode. De samenstelling van het kraantjeswater is te vinden in tabel 2. Op het moment van schrijven bestaat er een gereviseerde methode gedateerd 2017, die nog niet bestond tijdens het experiment van Chavez et al. (2015).

Tabel 2 Chemische samenstelling van het gebruikte kraantjeswater
Bron: bewerkt van Chavez et al. (2015)

Ammonia	Chloride	O ₂	Nitraat	Nitriet	pH	Zoutgehalte	Sulfaat	Sulfiet	P	Hardheid
mg/l	mg/l	%	mg/l	mg/l	/	/	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l CaCO ₃
0,017	34	96,3	0,013	0,002	7,18	0,1	27	<0,05	0,009	50-100

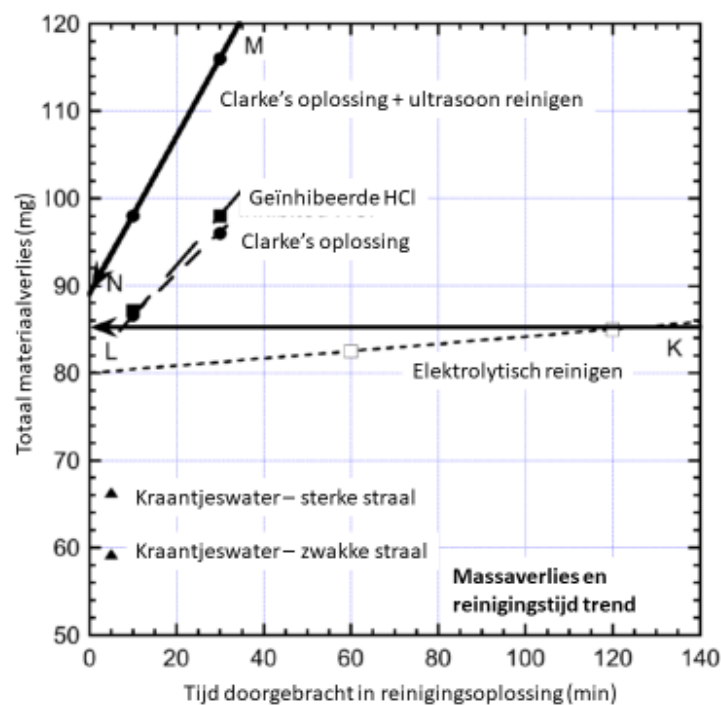
De bevindingen omtrent het gebruik van *Clarke's solution* zijn dat het verlies aan materiaal relatief beperkt blijft tegenover het verlies van materiaal door de blootstelling van het experiment. Belangrijk is wel dat secundaire corrosie optrad nadat de coupons schoongemaakt

werden, een soort *flash rust*. In tabel 3 staan de massaverliezen die gemeten werden bij elke procedure.

Tabel 3 Gemiddeld massaverlies en berekend totaal massaverlies voor coupons na vier weken blootstelling
Bron: bewerkt van Chavez et al. (2015)

	A1	A2	C1	C2	E1	E2	T1	T2	U
Voor blootstelling aan mariene omgeving (g)	14,1292	14,1095	14,1608	14,1773	14,1167	14,1973	14,2023	14,1189	14,1608
Na zowel blootstelling als schoonmaakproces (g)	14,0421	14,0135	14,0742	14,0793	14,0342	14,1123	14,1425	14,0526	14,0961
Massaverlies (g)	0,0871	0,0960	0,0866	0,0980	0,0825	0,0850	0,0598	0,0663	0,0648

Op figuur 14 worden de massaverliezen door het schoonmaakproces in functie van de tijd van blootstelling weergegeven. Hier zien we een trend (MN) die voor de combinatie tussen Clarke's oplossing en ultrasoon reinigen aantoonst dat bij langere blootstelling additioneel materiaalverlies plaatsvindt. Dit is de methode die ook voor het meeste massaverlies zorgt. Wanneer we die trendlijn omkeren, krijgen we een benadering van het materiaalverlies door de oorspronkelijke corrosietest.



Figuur 14 Massaverlies en reinigingstijd trend
Bron: bewerkt van Chavez et al. (2015)

In het onderzoek dat beschreven wordt in deze thesis werd geopteerd om Clarke's oplossing te gebruiken. Het materiaalverlies dat optreedt, zal geen noemenswaardig effect hebben op

de massaverliezen die verwacht worden door de corrosie zelf. Mede doordat de kortste periode van corrosie waarna gemeten zal worden twee maanden bedraagt. Bij deze afweging werd ook de nauwkeurigheid die men wil bereiken vergeleken met de praktische realiseerbaarheid van de methode. Hoewel dit in zekere mate subjectief is, was het hierbij ook duidelijk dat Clarke's oplossing de meest geschikte manier is voor dit onderzoek. Daarnaast is de verwachting ook dat de variaties op de verschillende metingen groter zullen zijn dan de waargenomen verliezen in het onderzoek van Chavez et al. (2015) (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 5 mei 2020).

Voorts is er ook enige ervaring met deze werkmethode binnen AMACORT in een situatie met een vergelijkbare problematiek. In 2013 deed dr. Helen Verstraelen succesvol onderzoek met Clarke's oplossing in het kader van haar doctoraatsthesis⁷.

3.1.1.3 Gritstralen met glasparels

Naast de reeds besproken methodes is gritstralen met behulp van glasparels ook een gangbare methode voor het schoonmaken van metalen oppervlakken. Bij deze werkwijze wordt perslucht gebruikt om harde, korrelvormige materialen (glas) aan hoge snelheid op het te reinigen oppervlak te blazen. Op deze manier zal het metalen oppervlak ontdaan worden van roest en andere onzuiverheden. Een nadeel van deze methode is dat een speciale installatie vereist is en dat de persoon die het werk uitvoert minstens voorzien moet zijn van persoonlijke beschermingsmiddelen voor het gehoor, de ademhaling en het gezicht (Heylbroeck, 2019). Op figuur 15 is een dergelijke opstelling te zien met beschermingsmiddelen voor de operator.

⁷ Corrosie in ballasttanks van koopvaardij schepen: studie naar de relatie tussen staalkwaliteit en corrosie: proefschrift (Verstraelen et al., 2013)



Figuur 15 Zandstralen met persoonlijke beschermingsmiddelen
Bron: (Pitiriga, 2007)

Naar deze methode werd onder andere onderzoek gedaan door twee studenten aan de Hogere Zeevaartschool in het kader van hun masterthesis. Zij concludeerden dat deze methode geen verandering van gewicht met zich meebracht (Renders & Vandamme, 2019). Hun promotor, ir. Remke Willemen, zette ook een experiment op in het kader van haar eigen doctoraat om te bepalen of er extra gewichtsverliezen zijn. Ze vergeleek de massa's van metalen onderdelen die reeds aan het etsproces zijn blootgesteld voor en na het gritstralen met glasparels. De resultaten van dit experiment wezen uit dat geen noemenswaardige verandering van massa plaatsvindt. De meetresultaten die voortkwamen uit dit experiment, die te zien zijn in tabel 4, bevestigen deze conclusie (R. Willemen, persoonlijke communicatie, 11 mei 2020).

Tabel 4 Meetresultaten effect van gritstralen op gewicht
Bron: (R. Willemen, persoonlijke communicatie, 11 mei 2020)

	Gewicht voor stralen (na etsen) (g)	Gewicht na stralen (g)	% verschil
1	350,73	350,73	0,00
2	340,19	340,14	-0,01
3	341,80	341,78	-0,01
4	349,97	349,96	0,00

3.2 Bepalen *pitting* diepte

Om het topografisch profiel van de testcoupons te bepalen zal de diepte van de zogenaamde *pitting* corrosie of putcorrosie bepaald moeten worden. In dit onderdeel worden verschillende manieren besproken waarmee men dit kan realiseren, beginnend bij de methode die voor dit onderzoek zal aangewend worden.

3.2.1 Differential focussing method

Voor het bepalen van de diepte van putcorrosie kan gebruik gemaakt worden van een optische microscoop, door middel van de '*differential focussing method*'. Deze techniek is een gestandaardiseerde methode die ook in andere onderzoeken toegepast werd en wordt (Guan et al., 2019). Ook deze techniek werd aangewend in het onderzoek van Petersen et al. (2019).

Hiervoor is een microscoop nodig waarvan men de verandering in focusafstand kan meten of opnemen. Zodoende dat eerst de regio rond de putcorrosie scherp gesteld wordt en daarna het diepste punt van de *pitting* die men wil meten. De verandering in focusafstand is dan gelijk aan de diepte die men wil bepalen (Petersen et al., 2019).

Voor het bepalen van het profiel van een coupon worden op telkens 5 mm van elkaar markeringen aangebracht, beginnend bij een vastgelegde datumlijn. Daarna worden op verschillende vergrotingen, drie maal na elkaar de metingen uitgevoerd en geregistreerd op deze markeringen. Met deze gegevens kan de topografie na corrosie bepaald worden (Guan et al., 2019; Petersen et al., 2019).

3.2.2 Andere meetmethodes

Naast de *differential focussing method* bestaan nog een aantal manieren voor het bepalen van *pitting depth*. Deze methodes behoeven andere soorten apparatuur en zijn dus door hun beschikbaarheid minder praktisch voor dit onderzoek. Voor de volledigheid worden deze technieken hieronder verder besproken.

3.2.2.1 Pit depth gauge

Een eerste manier voor het bepalen van *pitting* diepte is het gebruik van een *pit depth gauge* (figuur 16 en 17). Deze methode wordt vaak aangewend bij inspecties van schepen, pijpleidingen, boilers en dergelijke meer. Hierbij wordt een manueel meetinstrument gebruikt met een schaal, een scherm of een wijzer die de diepte aantoont van de putcorrosie (Corrosionpedia, 2017). Dit is echter een heel archaïsche methode die slechts bijzonder lokaal kan toegepast worden. Men onderscheidt drie types:

Het eerste type werkt door middel van een soort hefboom met aan de ene kant een probe of contactpunt dat in de putcorrosie zal terechtkomen en aan de andere kant een analoge schaal voor de uitlezing. Dit soort meettoestel is gebaseerd op een ontwerp dat al bestaat van de jaren '60 van de vorige eeuw. Deze meting gebeurt door middel van zwaartekracht en kan gekalibreerd worden door middel van een smal stukje metaal of glas met een gekende dikte. Dit kan door op een vlakke ondergrond eerst het meettoestel op het stukje metaal te plaatsen en de afstand tot de ondergrond te meten. Vervolgens zal het meettoestel op de ondergrond gezet worden om de dikte van het metaal te meten. Deze twee uitmetingen dienen hetzelfde te zijn. Een belangrijke opmerking bij dit type toestel is dat het een zeer verouderd systeem is en slechts een meetresolutie van 0,5 mm of 0,01 inch heeft (Western Instruments, z.d.-a). Dit type meettoestel laten we dus buiten beschouwing voor dit experiment. Figuur 16 is een voorbeeld van een dergelijk type meetinstrument.



Figuur 16 Pit depth gauge met hefboom
Bron: (Western Instruments, z.d.-c)

Het tweede type heeft een digitale uitlezing of een analoge wijzer. Een voorbeeld van een dergelijk meettoestel met een digitale uitlezing is te zien op figuur 17. Dit toestel is nauwkeuriger dan het voorgaande type. De nauwkeurigheid van het toestel hangt af van de prijs van het toestel en van de fabrikant. Bij het voorbeeld in figuur 17 is de nauwkeurigheid aangegeven boven het scherm, deze bedraagt 0,01 mm of 0,001 inch. De probe of het contactpunt (1) valt als het ware in de putcorrosie door middel van de zwaartekracht onder het gewicht van onderdeel (2) (Western Instruments, z.d.-a). De afwijking van de nulpositie is af te lezen op het scherm of de analoge wijzer.



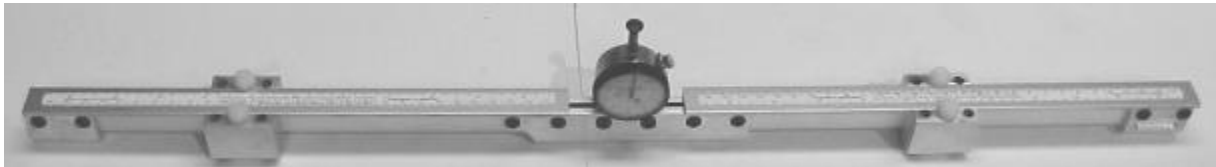
Figuur 17 Pit depth gauge
Bron: (ABQ Industrial, z.d.)

Dit type meettoestel wordt ook gekalibreerd en getest. De nulwaarde instellen gebeurt door de stelschroef van het meettoestel los te maken, het toestel op een vlak voorwerp (een metaal of glazen plaatje) te plaatsen en de probe ertegen te drukken. Het toestel kan ook getest worden met hetzelfde plaatje of geijkte blokken die er speciaal voor zijn ontworpen. Voor de productie en het testen van dergelijke referentieblokken bestaat een ASTM-standaard. In deze blokken zijn een aantal inkepingen met een gekende diepte. De bodem van deze inkeping is niet uniform om de onregelmatigheid van een reële meting te simuleren. In het centrum van deze inkeping is de kleinste waarde af te lezen voor de diepte en deze loopt af tot aan de rand waar de grootste waarde gemeten zal worden. Indien de operator voor een project werkt, moet hij schriftelijk bewijs leveren van de kalibratie. Het gebruik van een gestandaardiseerde referentie bevordert de geloofwaardigheid (Western Instruments, z.d.-a). Een voorbeeld van een dergelijke referentieblok is te zien op figuur 18.



Figuur 18 N88-FBH referentieblok
Bron: (Western Instruments, z.d.-b)

De werking van het derde type meettoestel berust op hetzelfde principe als het tweede type maar zit hier vervat in een soort brugopstelling (figuur 19). Specifiek wordt dit gebruikt om te meten hoe egaal of vlak een metalen voorwerp is. Bijvoorbeeld voor het bepalen van het profiel van een pijpleiding na corrosie, wat verplicht wordt door de PHMSA⁸. Het toestel kan op dezelfde wijze als het voorgaande type gekalibreerd worden en kan dus ook gebruik maken van dezelfde referentieblokken.



Figuur 19 Pit depth gauge met brugopstelling
Bron: (Western Instruments, z.d.-a)

3.2.2.2 Radiografie

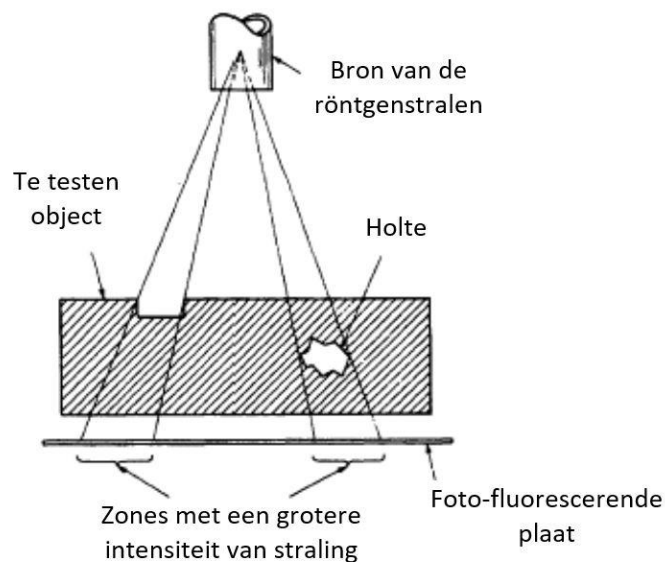
Een profiel van putcorrosie kan ook bepaald worden door middel van radiografie. Bij deze methode van beeldvorming worden röntgenstralen door het te onderzoeken materiaal gestuurd en aan de andere kant opgevangen. Door het beeld, dat gevormd wordt bij het opvangen van deze stralen, verder te bestuderen kan men *pit* dieptes bepalen en een profiel beginnen vormen van het geteste voorwerp (Thompson & Chimenti, 1999; Harara, 2004).

Het werkingsprincipe is als volgt: Er wordt een zeer groot spanningsverschil (50 – 1000 kV) aangelegd tussen een anode (positieve pool) en een kathode (negatieve pool). De kathode bestaat uit een verhitte gloeidraad, de anode is een watergekoelde plaat. Door dit te verhitten komen elektronen vrij, die sterk versneld worden alvorens ze tegen de anode botsen. Deze bewegingsenergie wordt van een klein aantal elektronen niet alleen omgezet in warmte maar ook in elektromagnetische straling met een zeer korte golflengte (λ tussen 0,1 en 1) (Heylbroeck, 2019).

De geproduceerde röntgenstralen planten zich rechtlijnig voort. Ze worden in vaste stoffen gedeeltelijk verstrooid en gedeeltelijk geabsorbeerd. Deze stralen zijn in staat om verschillende stoffen te doen oplichten, bijvoorbeeld op een foto-fluorescente plaat. Zo zal een vaste

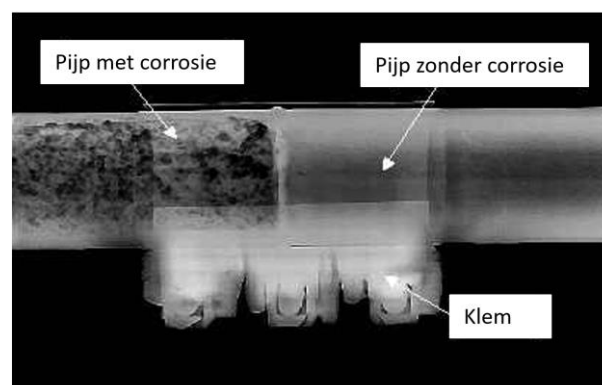
⁸ Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration, een agentschap van het United States Department of Transportation.

stof de intensiteit van de straling meer afzwakken dan wanneer deze straal deels door een gasbel gaat. Doordat de straling hier minder geabsorbeerd is, zal de intensiteit van de straling hoger zijn en resulteren in een schaduw of een heldere (afhankelijk van het type plaat) indruk op de gemaakte afbeelding (International Atomic Energy Agency, 2005). Een schematische voorstelling van de opstelling en dit principe is te zien op figuur 20.



Figuur 20 Een typische radiografieopstelling
Bron: bewerkt van International Atomic Energy Agency (2005)

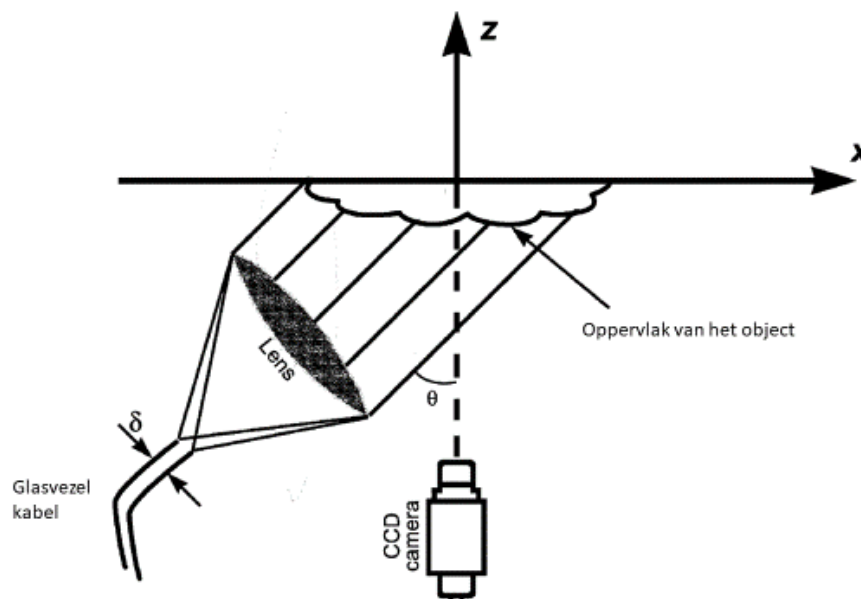
De toestellen zijn tegenwoordig makkelijk te transporteren maar vereisen dat de operator beschermende uitrusting heeft die hem tegen de negatieve effecten van straling beschermen. Dit komt voor in de vorm van een schort met een laag lood in (Heylbroeck, 2019). Een voorbeeld van het resultaat van een dergelijke meting, uitgevoerd op een pijpleiding, is te zien op figuur 21.



Figuur 21 Resultaat radiografisch onderzoek pijpleiding
Bron: Blettner et al. (z.d.)

3.2.2.3 Driedimensionale optische profilometrie

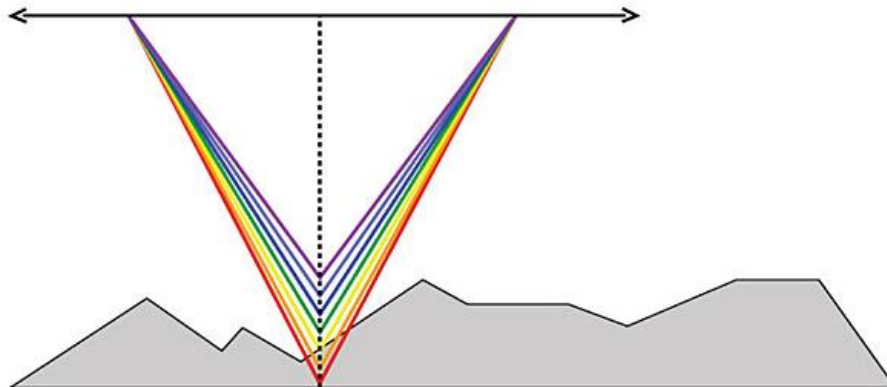
Er bestaat ook een techniek die “driedimensionale optische profilometrie” heet. Deze niet-invasieve methode is een zeer nauwkeurige werkwijze voor het meten van 3D-vormen. De methode steunt op het feit dat licht zich als een golf gedraagt. Wit licht wordt op een object geprojecteerd en het vervormde beeld dat zich vormt wordt geregistreerd met een camera en wordt gebruikt om via wiskundige modellen een 3D beeld te scheppen van het object dat gemeten werd (Bulut & Inci, 2005). Een schematische voorstelling van het meten is te zien op figuur 22.



Figuur 22 Schematische voorstelling 3D optische profilometrie
Bron: bewerkt van Bulut & Inci (2005)

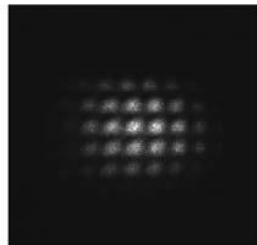
Bij de opstelling in figuur 22 zien we wit licht dat vanuit twee glasvezelkabels door een lens gaat waarbij een grote hoeveelheid chromatische aberratie plaatsvindt (Leising, z.d.). Chromatische aberratie is het fenomeen waarbij een kleurenschifting ontstaat doordat licht van verschillende golflengten niet op dezelfde manier breekt aan alle lensoppervlakken ('Chromatische aberratie', 2019). Doordat de brekingsindex van de lens van het objectief (de camera-lens) verschillend is voor deze verschillende golflengten zullen deze verschillende golflengten op verschillende afstanden van het objectief scherp gesteld zijn. Wanneer het object dat men wil meten binnen het bereik van te meten afstanden valt, zal slechts 1 monochromatisch punt “in focus” komen. Het objectief wendt een confocale configuratie aan, hierdoor zal slechts deze ene golflengte met een hoge efficiënte uit de weerkaatsing gefilterd worden (Leising, z.d.). Een schematische voorstelling van de verschillende golflengtes is te zien op figuur 23.

Op figuur 23 wordt duidelijk gemaakt hoe deze verschillende golflengtes (verschillende kleuren) op een andere verticale afstand op één punt samen komen en dus in focus zijn.

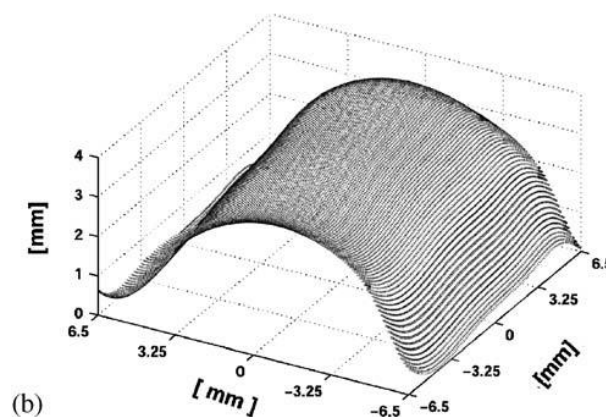


Figuur 23 Schematische voorstelling chromatische aberratie
Bron: bewerkt van Leising (z.d.)

De analyse van het lichtspectrum wordt gedaan door middel van een tralie (of diffractierooster). Hiermee wordt voor het registreren of opnemen elke golflengte naar een verschillende positie omgeleid. Zo zal je op het beeld verschillende intensiteiten meten die overeenkomen met verschillende hoogtes (Leising, z.d.). Een voorbeeld van een dergelijk beeld is te zien op figuur 24 (a). Voor elk meetpunt wordt een dergelijk meetresultaat door middel van software omgezet in gegevens die makkelijker te interpreteren zijn, zoals afgebeeld op figuur 24 (b).



(a)



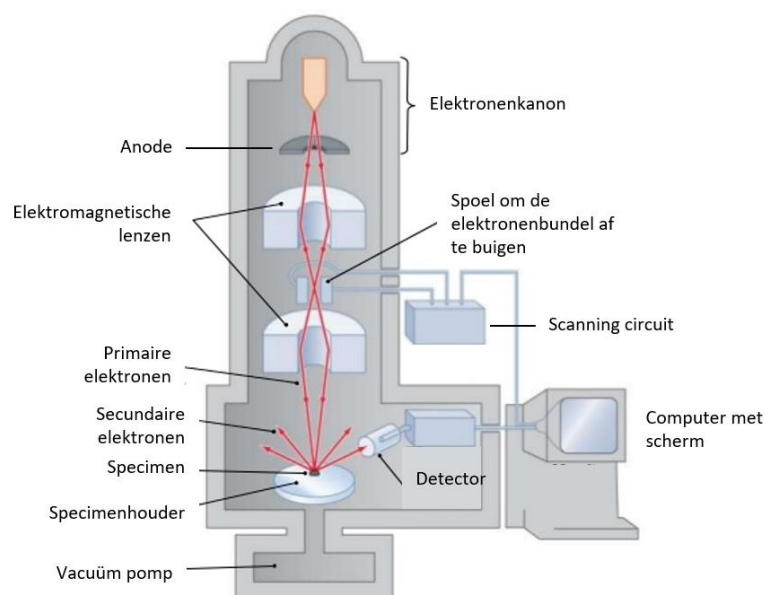
(b)

Figuur 24 Beeldvorming 3D optische profilometrie
Bron: (Bulut & Inci, 2005)

3.2.2.4 Scanning electron microscope

Een volgende methode voor het bepalen van *pit* diepte is door middel van een rasterelektronenmicroscop, beter bekend als *scanning electron microscope* (SEM). Een dergelijke microscoop werkt door een zeer fijne, versnelde elektronenbundel af te schieten op een testobject. De richting van de bundel wordt gestuurd door elektromagnetische velden. Deze bundel loopt het preparaat punt per punt, lijn per lijn af. Hierbij kunnen drie dingen gebeuren: een elektron van de bundel kan een elektron van het preparaat van zijn plaats stoten, het kan teruggekaatst worden of het kan geabsorbeerd worden en röntgenstralen veroorzaken (Nanoscience Instruments, z.d.). Het beeld wordt gevormd door de teruggekaatste elektronen te meten in de vorm van elektrische stroom. Door de informatie van de plaats van de bundel met de tijd te vergelijken kan men een beeld opbouwen ('Rasterelektronenmicroscop', 2019). Met deze methode kan de morfologie van de *pitting* bepaald worden (Wzorek et al., 2010).

De hoofdbestanddelen van de microscoop zijn een elektronenkanon, een aantal lenzen, een elektronendetector, een preparaatkamer en een computer met scherm om de resultaten weer te geven. Figuur 25 geeft een schematische voorstelling weer van de onderdelen van de microscoop.



Figuur 25 Schematische voorstelling SEM
Bron: bewerkt van Miller-Kittrel (2015)

Het werkingsmechanisme is als volgt: het elektronenkanon produceert een elektronenbundel die aangetrokken wordt door een anode (positief gelaten pool). Doordat de anode cirkelvormig is, met een gat in het midden, gaan een deel van de elektronen verder naar beneden. Hierna gaat de bundel door een aantal condensorlenzen. Deze lenzen zijn spoelvormige elektromagneten die de bundel in de juiste richting buigen en meer concentreren. Een laatste spoel zorgt voor de scannende beweging over het preparaat en sensoren vangen de verschillende elektronen op. De gemeten elektrische stroom wordt door middel van een computer omgezet in een beeld (Nanoscience Instruments, z.d.). Nabij de detectoren is ook een anode gemonteerd om zo de secundaire elektronen aan te trekken.

Hoofdstuk 4 Opbouw van de proefopstelling

Dit hoofdstuk beschrijft het initieel plan voor het opbouwen van de testopstelling. Er zal eerst een algemeen beeld worden weergegeven van het werkingsprincipe en de algemene opbouw van de testopstelling. Aansluitend wordt de opstelling zelf benaderd op een praktische manier, hier gaat het vooral over de effectief gekozen materialen, de afmetingen en de ruimtelijke indeling van deze onderdelen.

Zoals vermeld is het van groot belang dat alle verschillende invloeden die voor corrosie zorgen op de Paardenmarktsite zo goed mogelijk aan bod komen in de testopstelling. De kwaliteit van het corrosiemodel is hiervan afhankelijk.

4.1 Locatie

Het onderzoek zal doorgaan op twee plaatsen, het grootste deel ervan op het terrein van het Marien Station Oostende, één van de locaties van het Vlaams Instituut voor de Zee vzw (VLIZ). Een ander deel van het onderzoek zal doorgaan in een erkend labo omdat het behandelen van toxische strijdgassen een meer gecontroleerde omgeving vereist.

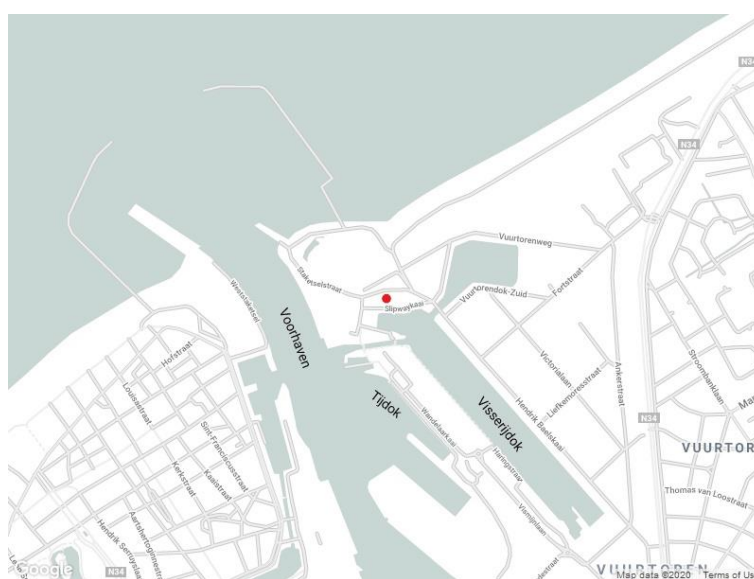
4.1.1 Marien Station Oostende

Zoals hierboven vermeld zal een groot deel van het onderzoek doorgaan op de site van het Marien Station Oostende (MSO). Dit is één van de locaties van het VLIZ. Wat het VLIZ is, vinden we terug in hun missie, die luidt als volgt: “Het Vlaams Instituut voor de Zee vzw (VLIZ) versterkt de mariene kennisopbouw en de excellentie van het marien onderzoek in Vlaanderen.” (VLIZ, z.d.-b). Het werkingsgebied zijn de zeeën en oceanen en hun doelgroep omvat de mariene onderzoeksgemeenschap, het onderwijsveld, het grote publiek, de beleidsverantwoordelijken en de industrie (VLIZ, z.d.-b).

Het feit dat dit onderzoek van AMACORT, de corrosieonderzoeksgroep van de Hogere Zeevaartschool in Antwerpen, kan doorgaan op deze site biedt kansen voor het verder versterken

van de band tussen de twee onderzoeksinstituten. Dit kan op zijn beurt voor beide partijen een aantal voordelen genereren in het kader van ander, toekomstig onderzoek.

Het Marien Station Oostende is het satellietlaboratorium van het VLIZ, op deze site zijn een aantal loodsen met laboratoria en een plaats voor publiekswerking te vinden. Deze site bevindt zich nabij de haven van Oostende in de buurt van de oude slipway in het visserijdok, de locatie wordt weergegeven op de kaart in figuur 26, aangeduid met een rood bolletje (VLIZ, z.d.-a).



Figuur 26 Kaart Oostende – Marien Station Oostende
Bron: bewerkt van Google Maps

4.1.2 Labo

Wanneer men experimenten uitvoert met strijdgassen en explosieven is de algemene veiligheid van cruciaal belang. Daarom is een belangrijk onderdeel van het DISARM-project het onderzoek naar de noodzakelijke uitrusting en voorzorgsmaatregelen die moeten genomen worden wanneer men wetenschappelijk onderzoek doet met toxische strijdgassen en explosieven. De onderzoeksgroep voor Systemisch Fysiologisch en Ecotoxicologisch Onderzoek van de Universiteit Antwerpen (UA-SPHERE) en de *Ghent University Environmental Toxicology Unit* (UG-GhEnToxLab) nemen dit WP, WP 2, voor hun rekening.

Het onderzoek hiernaar wordt ondergebracht in WP 4.1 van het DISARM-project. Er zal informatie verzameld worden omtrent de veiligheidsvoorschriften en de wetgeving die nodig is

voor het aankopen van dergelijke producten, de werkomgeving en de afvalverwerking. De informatie die wordt verworven door het voeren van dit onderzoek zal op haar beurt gebruikt worden om de specifieke voorwaarden, die nodig zijn voor experimenten met blootstelling van strijdgassen en explosieven, verder in detail uit te werken. Tot slot zullen bestaande laboratoria aangepast worden om veilig te kunnen werken en in overeenstemming met de wetgeving die uit het onderzoek zal volgen (Missiaen, 2018).

4.2 Het werkingsprincipe

Voor het experiment wordt gebruik gemaakt van een testopstelling gebouwd naar een opstelling bij Taylors Beach (Department of Primary Industry, NSW, Fisheries Research Station) in Australië. Deze constructie werd en wordt reeds geruime tijd gebruikt door de Universiteit van Newcastle. Het hoofddoel van dit experiment is het uitwerken van een methode om de hoeveelheid corrosie of verlies van materiaal over een bepaalde periode te meten in variërende omstandigheden die zo goed mogelijk de toestand op de Paardenmarkt nabootsen. Aangezien de gifgasbommen gebouwd zijn uit verschillende materialen, speelt galvanische corrosie een hoofdrol. Op basis daarvan zal een model opgesteld worden dat de voortgang van corrosie op heel lange termijn kan voorspellen en daarmee bedoelen we meer dan 100 jaar (Petersen et al., 2019). Deze ver vooruitziende toekomstvisie maakt dit project uniek en opent heel interessante perspectieven, vooral inzake civiele constructies op zee zoals windmolenparken.

Het experiment onder het DISARM-project zal over een langere periode gebeuren dan beschreven in het artikel van Petersen (2019). Hierover meer in hoofdstuk 5.

4.2.1 Testmedium

Voor het meten van de corrosiesnelheid zullen coupons, gemaakt uit diverse relevante materialen, in verschillende, goed gekalibreerde omgevingen geplaatst worden. De afmetingen van deze coupons zullen 62,4 x 62,4 x 3,0 mm bedragen. Hoe deze afmetingen bepaald werden wordt verder toegelicht in 5.3. De corrosiesnelheidsmetingen zullen op een aantal wijzen uitgevoerd worden. Enerzijds zal waarschijnlijk gebruik gemaakt worden van ijzer, koper en

Zamak⁹ en anderzijds zullen fragmenten aangewend worden die gerecupereerd werden uit WO-I gifgasgranaten geborgen in de Westhoek. De keuze van deze drie metaalsoorten wordt bepaald door de kennis die men opdoet tijdens literatuurstudies en andere analyses, beschreven in de volgende paragrafen.

De keuze voor de soorten metaal steunt deels op het onderzoek dat van Halbeek (2019) voerde in het kader van zijn masterthesis. Daarnaast voerde AMACORT een eigen literatuurstudie en werkte het nauw samen met DOVO in Oud-Heverlee. Om te weten welke materialen aangewend werden voor het vervaardigen van de munitie moet eerst bekeken worden over welke bommen we precies spreken. Hoe zijn deze opgebouwd? Wat zijn hun kalibers en welke spring- en giflading bevatten ze? De conclusies die we trekken uit dit onderzoek zullen bepalen welke metaalsoorten ingezet zullen worden in de testopstelling.

4.2.1.1 Opbouw van de munitie

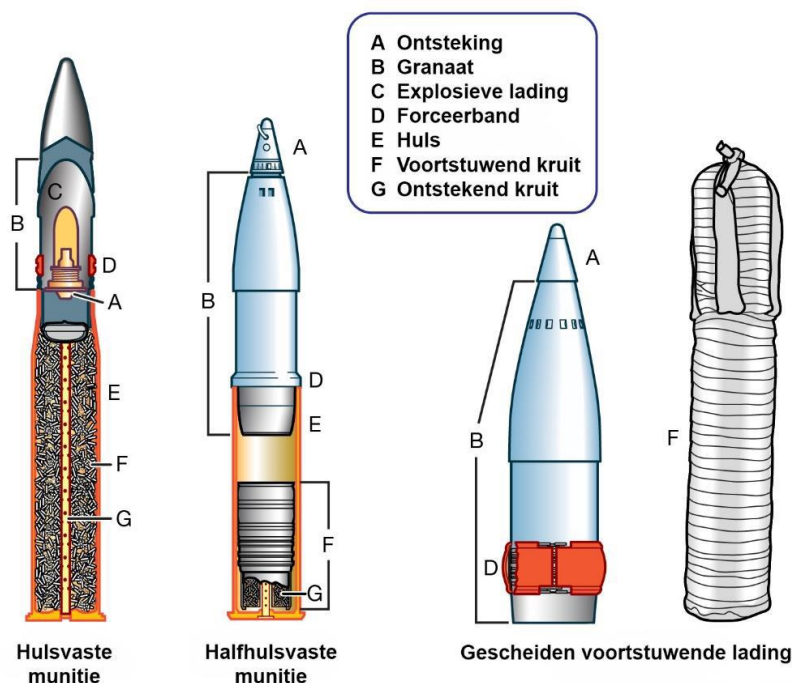
De keuze van de soorten metalen waarop het experiment uitgevoerd zal worden hangt af van het type munitie dat gedumpt werd en de hoeveelheid ervan. Hiervoor baseren we ons op het onderzoek van van Halbeek (2019), de ruggengraat van het experiment (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 17 april 2020). Om de verschillende gebruikte materialen verder te kunnen bepalen, wordt eerst bestudeerd hoe de munitie is opgebouwd. Men onderscheidt in het algemeen volgens opbouw drie types munitie (van Halbeek, 2019):

1. Hulsvaste munitie;
2. Halfhulsvaste munitie;
3. Munitie met gescheiden voortstuwende lading.

Bij het eerste type is een granaat met zijn lading en ontstekingsmechanisme geperst in een huls, in de huls zit ook het voortstuwend kruit. Dit type kan men niet zelf uiteen halen. Een tweede soort is de halfhulsvaste munitie. Granaten van deze soort hebben ook een huls waarin het voortstuwend kruit zit maar kunnen wel open gemaakt worden om de hoeveelheid

⁹ Een groep legeringen met als hoofdbestanddeel zink, het is de combinatie van Zink, Aluminium, Magnesium en Koper ('Zamak', 2020).

kruit aan te passen naargelang de situatie. Bij het derde type is het kruit volledig gescheiden van de granaat zodat dit afzonderlijk geladen kan worden. Deze drie types en hun verschillende onderdelen kan men terugvinden op figuur 27 (van Halbeek, 2019).



Figuur 27 Verschillende types munitie
Bron: bewerkt van Levy (2016)

Voor dit onderzoek zijn de metalen onderdelen aan de buitenzijde de belangrijkste. De ontsteking, de huls, het granaatlichaam en de eventuele wurgringen zijn de onderdelen die ervoor zorgen dat de explosieven en chemische lading beschermd gescheiden blijven van de buitenwereld. De metalen waaruit deze onderdelen bestaan zijn afhankelijk van het kaliber en het type lading (General Staff (Intelligence), 1918; van Halbeek, 2019).

4.2.1.2 Verdeling soorten munitie

Er wordt gesteld dat het merendeel van de munitie op de Paardenmarkt hulsvaste en halfhulsvaste munitie betreft. Dit besluit kan getrokken worden uit een onderzoek dat de Franse inlichtingendiensten uitvoerden op naoorlogse documenten (Grand quartier général des armées du nord et du nord-est., 1917). De munitie kan ook verder opgedeeld worden volgens het kaliber, de lading en het soort ontsteking. Naar kaliber toe wordt verwacht dat er hoofdzakelijk granaten met kaliber 77 mm aanwezig zijn op de Paardenmarkt. Daarnaast worden in kleinere hoeveelheden granaten met het kaliber 105 en 150 mm verwacht (Missiaen & Henriët, 2002a; van Halbeek, 2019).

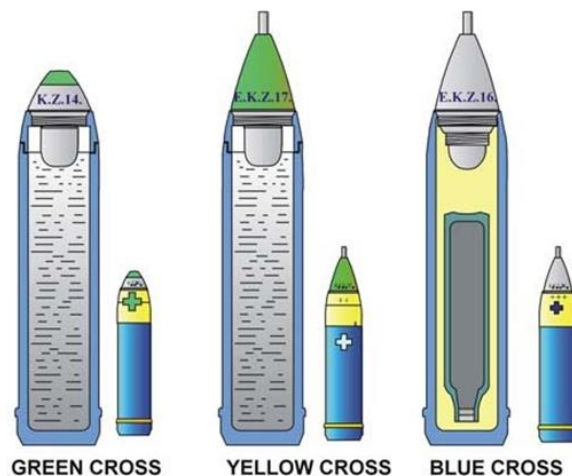
Uit cijfers van de munitieopslag van 1993 in Poelkapelle bij de Dienst voor Opruiming en Vernietiging van Ontploffingstuigen (DOVO) kan men een inschatting maken van de verdeling van de verschillende types munitie. Men stelt vast dat 65% van de granaten een kaliber heeft van 77 mm, 17% van 105 mm, 3,5% van 150 mm en 14,5% verschillende andere kalibers. Naar inhoud toe kan men op analoge wijze een schatting maken. Op de granaten zelf wordt aangeduid met een geschilderd kruis welke de lading is. Daar zien we dat 60% van de granaten gevuld is met mosterdgas (aangeduid met een geel kruis), 29% met fosgeen en chloorpicrine (aangeduid met een groen kruis) en 11% met Clark-I en II (aangeduid met een blauw kruis) (van Halbeek, 2019).

Wat betreft de ontstekingsmechanismen, zien we dat drie types voornamelijk worden aangevend, die zijn vervaardigd uit verschillende materialen. In tabel 5 zien we de verschillende gebruikte detonators in functie van lading en kaliber (van Halbeek, 2019).

Tabel 5 Type detonator in functie van kaliber en chemische lading
Bron: (van Halbeek, 2019)

Kaliber	Geelkruis	Blauwkruis	Groenkruis
77 mm	E.K.Z. 17	K.Z. 11 Gr. E.K.Z. 16	K.Z. 14 K.Z. 14 n.A. E.K.Z. 17
105 mm	E.H.Z. 17	H.Z.05 Gr. H.Z. 16	H.Z. 14 E.H.Z. 17
150 mm	Gr.Z. 92 Gr.Z. 04 Gr.Z. 14 n.A. Gr.Z. 17	Gr.Z. 14 n.A.	Gr.Z. 17

Uit de cijfers van DOVO is af te leiden dat drie detonatortypes, zoals te zien is op figuur 28, het vaakst voorkomen. Hierop kan men beter visualiseren hoe de verschillende types ontsteking eruit zien en krijgt men een algemeen beeld van de constructie.



Figuur 28 Doorsnede granaatlichaam
Bron: (Missiaen, 2013)

De bepalende factoren voor de gebruikte materialen zijn het type van de ontsteking, de producent en het bouwjaar. Het onderzoek van van Halbeek (2019) toont aan dat de meest voorkomende detonatortypes vervaardigd zijn uit messing of brons, tin, zink en aluminium.

De andere belangrijke onderdelen die we bestuderen in verband met corrosie zijn het granaatlichaam en de huls. Het granaatlichaam werd vervaardigd uit staal van mindere kwaliteit, de huls uit een messinglegering van 33% zink en 67% koper. Aan het einde van de oorlog werden ook hulzen uit staal vervaardigd (van Halbeek, 2019). Dit wordt deels bevestigd door de resultaten van de analyse die OCAS uitvoerde, beschreven in de volgende paragraaf. De huls wordt in het onderzoek vertegenwoordigd door de koperen of messing testcoupons en het granaatlichaam door de ijzeren coupons. De galvanische interface tussen twee onderdelen wordt vertegenwoordigd door testcoupons waarin respectievelijk ijzer en koper en ijzer en zink of zamak gecombineerd worden.

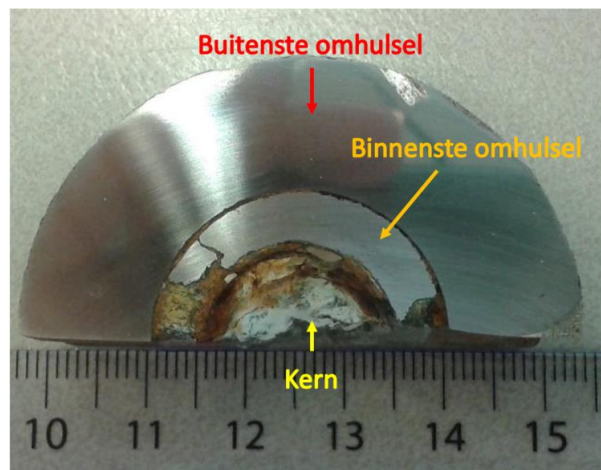
4.2.1.3 Chemische analyse OCAS

Een tweede bron van informatie omtrent de aangewende materialen voor de granaten wordt uit testresultaten van het OCAS geput. Zoals eerder vermeld kreeg AMACORT in 2017 een aantal stalen van artilleriegranaten van het munitiedepot van DOVO. Het OCAS voerde hier diverse chemische analyses op uit om de compositie van het metaal te achterhalen.

De verkregen stalen bestonden uit vier stalen van het ontstekingsmechanisme (Sample 1-4), twee stalen van het granaatlichaam (Sample 5 en 6) en twee stalen van een messing huls (Sample 7 en 8). Afbeeldingen van de stalen zijn te zien op figuur 29 (OCAS & AMACORT, 2017).



Figuur 29 Stalen DOVO: huls, granaatlichaam en ontsteking
Bron: (OCAS & AMACORT, 2017)



Figuur 30 Detonator onderverdeling
Bron: bewerkt van OCAS & AMACORT (2017)

Voor de tests werden de stukken detonator onderverdeeld in drie delen, het buitenste omhulsel, het binnenste omhulsel en een kern. Deze onderverdeling is te zien op figuur 30. De onderdelen werden onderworpen aan *energy-dispersive X-ray* (XRD)-onderzoek met behulp van een *scanning electron microscope*. Dat is een methode voor het onderzoeken van de samenstelling van voorwerpen door excitatie met röntgenstralen (Nanakoudis, 2019). Het SEM-edx onderzoek wees uit dat de buitenste laag vooral uit ijzer (Fe, 95 %) en koolstof (C, 4 %) bestond met kleine partikels mangaansulfides (onzuiverheden ontstaan bij de fabricage). De resultaten van vijf spectra, genomen van de binnenste laag worden weergegeven in tabel 6. We zien dat dit onderdeel vooral uit aluminium (Al) en zink (Zn) bestaat, ook koolstof (C) is overal aanwezig. Spectrum 4 en 5 zijn gekozen op locaties van onzuiverheden, deze bestaan uit ijzer (Fe) en nikkel (Ni).

Tabel 6 Resultaten spectrumanalyse binnenste laag detonator in procent
Bron: bewerkt van OCAS & AMACORT (2017)

Spectrum	C	O	F	Al	Si	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Totaal (%)
Spectrum 1	5	2		75	0	0	1	3	12	1	100
Spectrum 2	5	3		74	0	0	1	2	12	1	100
Spectrum 3	5	3		75	0	0	1	2	12	1	100
Spectrum 4	5	1	2	61	1	10	16	1	3		100
Spectrum 5	6	1		77	0			2	12	1	100

De bestanddelen van de kern werden opnieuw op basis van vijf spectra bepaald, met spectrum 3, 4 en 5 gekozen op locaties van onzuiverheden in de legering. De resultaten hiervan zijn te zien in tabel 7. We zien dat hier vooral koper (Cu) en zink (Zn) gemeten worden en dat onzuiverheden uit lood (Pb), tin (Sn) en molybdeen (Mo) bestaan.

Tabel 7 Resultaten spectrumanalyse kern detonator in procent
Bron: bewerkt van OCAS & AMACORT (2017)

Spectrum	C	O	Na	S	Fe	Cu	Zn	Mo	Sn	Pb
Spectrum 1	6		<1		<1	63	25			2
Spectrum 2	6			<1	<1	63	29			
Spectrum 3	6					17	2	11		44
Spectrum 4	3	2		<1	<1	22	18		22	
Spectrum 5	9					58	32			

Op de stukken granaatlichaam werd röntgenkristallografie (XRD)-onderzoek toegepast. XRD is een techniek die met behulp van diffractie van röntgenstralen de kristalstructuren in materialen kan identificeren (Shih, 2013). Beide stalen van het granaatlichaam die onderzocht waren bevatten vooral ijzer en ijzerverbindingen. Een overzicht van alle bestanddelen van Sample 5 is te zien in Bijlage A, Sample 6 bevat dezelfde elementen en is te zien in Bijlage B.

De bestanddelen van de hulzen werden ook onderzocht en het resultaat is te zien in tabel 8. Het gaat om een messinglegering met als hoofdbestanddelen koper (Cu) en zink (Zn) en een deel ijzer (Fe). Daarnaast zijn kleine hoeveelheden silicium (Si), fosfor (P), nikkel (Ni) en lood (Pb) gemeten (OCAS & AMACORT, 2017).

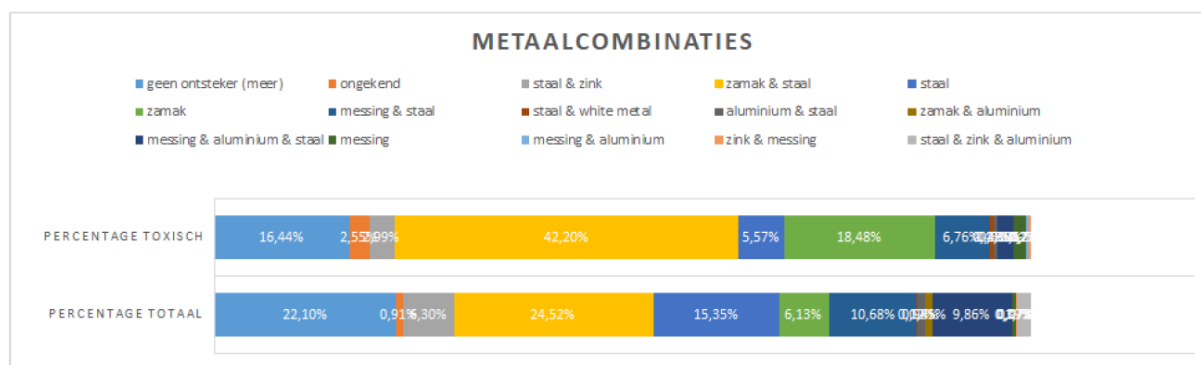
Tabel 8 Bestanddelen hulzen AMACORT
Bron: bewerkt van OCAS & AMACORT (2017)

Sample	Huls – sample 7	Huls – sample 8
Element	m%	m%
Si	0,034	
P		0,0180
Cu	>54,00000	>54,00000
Ni	0,032	0,0350
Pb	0,028	0,0240
Zn	27,6	26,9000
Totaal (zonder Fe)	>81,0	>81,0

4.2.1.4 Aangewende metaalsoorten uit gegevens van DOVO

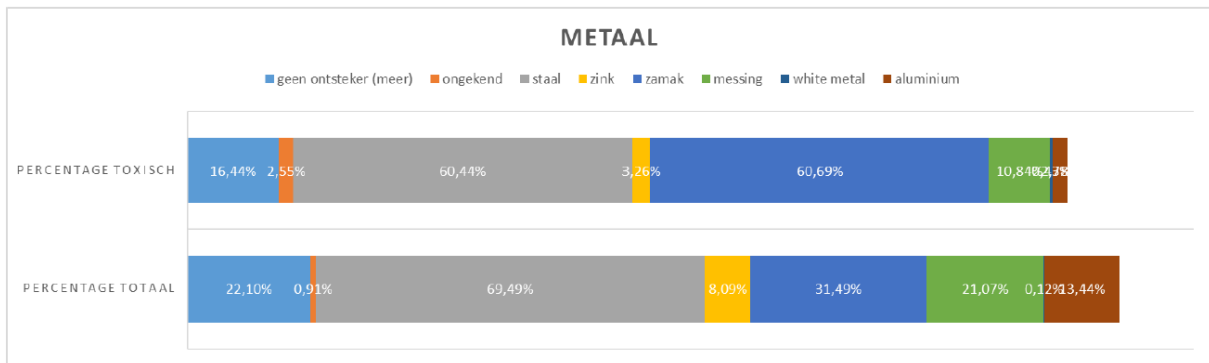
In het kader van dit onderzoek werden opnieuw gegevens, die bekomen werden via DOVO te Poelkapelle, bestudeerd om te bepalen welke de meest voorkomende metaaltypes zijn. Dit ter controle van de voorgenoemde bepalingen van OCAS en van Halbeek. Verhasselt (persoonlijke communicatie, 25 mei 2020) maakte hierbij een analyse op twee vlakken, telkens voor de totale hoeveelheid granaten en voor het aandeel gifgasbommen. De analyse behelsde enerzijds de relatieve hoeveelheid van bepaalde metaalcombinaties en anderzijds de relatieve verdeling van de metalen waaruit de granaten vervaardigd zijn. Naast de cijfers van DOVO werd een historische bron van de *General Staff (Intelligence)* (1918) aangewend om te bepalen uit welke metalen de detonators vervaardigd zijn.

Op figuur 31 wordt weergegeven hoe vaak elke unieke combinatie van metalen relatief gezien voorkomt. Wanneer verschillende mogelijkheden bestaan voor eenzelfde detonatortype wordt dat aantal eerlijk verdeeld over de verschillende mogelijkheden. Wanneer voor een bepaalde detonator slechts een kleine hoeveelheid uit een andere metaalcombinatie vervaardigd is, wordt dit meegeteld aan 5% van de oorspronkelijke hoeveelheid.



Figuur 31 Relatieve verdeling van de verschillende metaalcombinaties
Bron: (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 25 mei 2020)

Op figuur 32 worden de relatieve hoeveelheden van de verschillende metalen waaruit de detonators vervaardigd zijn grafisch weergegeven. Wanneer verschillende metalen in een detonatortype aanwezig zijn, worden deze aantallen bij elke metaalsoort die erin voorkomt opgeteld. Dit geeft een totaal dat groter is dan 100%.



Figuur 32 Relatieve verdeling van de metalen
Bron: (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 25 mei 2020)

Hieruit kon Verhasselt opmaken dat het grootste aandeel van de ontstekingen vervaardigd is uit een combinatie van staal en Zamak. Voor de totale hoeveelheid granaten gaat het om 25% en voor de gifgasbommen 42%. Hierdoor is het zeker opportuun om Zamak te selecteren om het experiment op uit te voeren. Hierin zal ook het galvanisch effect tussen staal en Zamak gemeten kunnen worden. Een belangrijke kanttekening hierbij is dat de Zamak die vermeld wordt in de historische bron mogelijk niet meer dezelfde is als de huidige definitie (K. De Baere, persoonlijke communicatie, z.d.). Andere analyses, aan de hand van XRF, op stukken granaat zullen moeten uitmaken over welke samenstelling het precies gaat.

Wanneer men voor alle granaten kijkt naar de metaalsoorten waaruit de detonators vervaardigd zijn en niet naar de combinaties, stelt men vast dat staal het vaakst aanwezig is (69%), gevolgd door Zamak, dat voor 31% meetelt. Bij de toxische granaten zal Zamak het vaakst voorkomen met 61%, op de voet gevolgd door staal met 60%. Hierdoor zullen coupons vervaardigd uit Zamak de detonators vertegenwoordigen in de testopstelling. Voor het simuleren van de galvanische werking tussen de detonator en het granaatlichaam zullen ook coupons aangewend worden waarin ijzer en Zamak gecombineerd zijn (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 25 mei 2020).

4.2.2 Verschillende omgevingen

Voor het deel van de proefopstelling die op het MSO-terrein van het VLIZ staat, zullen de metalen testcoupons (62,4 x 62,4 x 3,0 mm) ondergedompeld worden in water met vier verschillende samenstellingen. Er zal één opstelling gevuld worden met zeewater, één met brakwater, één met (zo goed als mogelijk) gesteriliseerd water en één met water dat voorzien is van nutriënten (DIN) die de groei van corrosieversnellende bacteriën bevorderen.

De reden voor de additionele testomgevingen naast zeewater is dat er zich onder de Belgische kust een zoetwaterlens bevindt (Missiaen, 2018; Devriese et al., 2018). Verder onderzoek hier naar werd ondergebracht in WP 2.2 van DISARM, dat uitgevoerd wordt tijdens het eerste jaar van DISARM. Er werd onderzocht of er een onderzeese uitstroming van de zoetwaterlens naar de Paardenmarkt is. In 1989 toonde eerder onderzoek al aan dat in 1974-1975 veel zoet water te vinden was onder de duinen van Knokke (De Breuck et al., 1989). Dit zoet grondwater is te zien op figuur 33, bruinoranje gearceerd. De figuur geeft ook de diepte weer van het grensvlak tussen zout en zoet water. Met in het lichtblauw de ondiepste grenslaag en de diepste in het donkerblauw. Door een niveauverschil tussen het grondwater en het zeewater, ook een gradiënt genoemd, kan er een zoetwaterstroom optreden van deze zone met zoetwater richting de Paardenmarkt (M. Paepen, persoonlijke communicatie, 11 mei 2020).



Figuur 33 Grondwaterniveaus voor de Belgische Kust 1974-1975
Bron: (De Breuck et al., 1989)

Dit onderzoek werd gevoerd met behulp van *Electrical Resistivity Tomography* (ERT), modellering van het zoutgehalte langs de kust en validering met andere data (Hermans & Paepen,

2020). ERT is een geofysische techniek voor beeldvorming van ondergrondse structuren door weerstandsmetingen aan het oppervlak of in boorgaten met behulp van elektroden (Zhou, 2018). Er wordt elektrische stroom geïnjecteerd om daarna te kijken hoe een bepaald volume sediment en water daarop reageert. Zo zal bijvoorbeeld zeewater, dat veel ionen bevat, de stroom beter geleiden dan zoet water en wordt een lagere resistiviteit gemeten.

Er worden in het huidige onderzoek geen puntmetingen uitgevoerd. Dat betekent dat er een gemiddelde waarde bekomen wordt voor een bepaald volume sediment en water. Bij puntmetingen zou men kunnen zeggen welke de resistiviteit precies is op een bepaalde diepte en locatie. Er zal een lange kabel, met op verschillende punten een elektrode, geplaatst worden. Hoe langer de afstand tussen deze elektroden, hoe dieper de elektrische stroom de bodem penetreert. Door de metingen op deze manier uit te voeren, krijgt men geen perfect zicht op de werkelijkheid maar kan men wel een model bekomen dat de werkelijkheid benadert. Door dit type onderzoek is het zeer moeilijk om met zekerheid te zeggen of er al dan niet een zoetwaterstroom mogelijk is op de Paardenmarkt. Hiervoor is meer informatie nodig (M. Paepen, persoonlijke communicatie, 11 mei 2020).

Op basis van de data kan wel met zekerheid gezegd worden dat er vóór (ten zuidoosten ervan) de Paardenmarkt, tussen het strand en de zandbank, zeker een uitstroom is van zoet en/of brak grondwater. Alleen stopt deze dus niet noodzakelijk aan de zuidgrens van de Paardenmarkt. Het is ook moeilijk om te meten of er al dan niet een zoet- of brakwateruitstroom is ter hoogte van de zeebodem, die heel diffuus kan plaatsvinden. Er is dus niet noodzakelijk een sterke, geconcentreerde uitstroom.

Er kan echter wel gesteld worden dat indien er dieper in de zeebodem brakwater is, dat dit brakwater ook naar boven zal migreren doordat dit water een kleinere densiteit heeft dan het zeewater. Dit brakwater zou dan ook ontstaan door het mengen van zout water en het grondwater. Dit water zal zouter worden naarmate het verder van de kust verwijderd is. Dit fenomeen is echter niet te meten met dergelijke resistiviteitsmetingen. Om hier wel een zicht op te krijgen zouden de elektroden dichter bij elkaar moeten liggen terwijl dit ten koste zou gaan van het zogenaamde “dieptezicht” dat men wil behouden.

Het vermoeden is dat er wel degelijk een uitstroming is ter hoogte van de Paardenmarkt die voornamelijk uit relatief zout water bestaat (M. Paepen, persoonlijke communicatie, 11 mei 2020).

Dit zoutgehalte is van belang doordat het een factor kan zijn bij het corrosieproces en de afzetting van calciumcarbonaat op het metaal of de corrosieproducten (R. E. Melchers, persoonlijke communicatie, 29 mei 2020). Dit heeft een vertragende werking op de corrosieverliezen (zoals eerder vermeld in 2.1.4). De link tussen de toevoer van zoetwater en dit fenomeen werd bestudeerd door Melchers (persoonlijke communicatie, 29 mei 2020) in een onderzoek naar wrakken in kalkhoudende wateren. Het neerslaan van calciumcarbonaat (CaCO_3) gebeurt niet alleen door de aanwezigheid ervan. Natuurlijk voorkomend zeewater is immers altijd bijna volledig gesatureerd met calcium- en magnesium carbonaten (Sverdrup et al., 1942). Dit calciumcarbonaat slaat neer wanneer de permeabiliteit van het zeewater overschreden wordt (LaQue, 1975). In een natuurlijke omgeving kan dit door een aantal fenomenen gebeuren: Enerzijds door het dalen van de watertemperatuur en anderzijds een toename van de pH waarde. Ook door de toevoer van additionele carbonaten, wat op zichzelf ook voor een lichte toename van de pH waarde zorgt. Hierbij is het evenwicht tussen calcium- en magnesiumcarbonaten ook van belang (Brown & Lemay, 1981). Deze redenen zijn onwaarschijnlijk op volle zee maar kunnen voorkomen in kustgebieden (R. E. Melchers, persoonlijke communicatie, 29 mei 2020).

Een mogelijk mechanisme waarbij de permeabiliteit overschreden kan worden is de toevoer van kalkhoudend (hard) zoet grondwater, afkomstig uit kustgebieden. Dit is dus een eventuele mogelijkheid op de Paardenmarkt. Deze toevoer zal lokaal het zoutgehalte in het water doen dalen, wat vaak als oorzaak aanzien wordt voor minder corrosieverlies. In dit geval zal het echter ook zo zijn dat de afzetting van calciumcarbonaat hierin meespeelt. Een concretielaag die hierdoor ontstaat, zal ook de beschikbaarheid van DIN verminderen, de vrij grote moleculen raken niet doorheen deze laag (R. E. Melchers, persoonlijke communicatie, 29 mei 2020). Deze concretielaag bestaat vooral uit calciumcarbonaat (CaCO_3), door de goede oplosbaarheid van magnesiumcarbonaat en magnesium hydroxide (Elbeik et al., 1986). Het is ook zo dat de chlorideconcentratie op zich geen significante factor is bij langdurige corrosieprocessen (Heyn & Bauer, 1908; Mercer & Lombard, 1995).

De ERT-data werden verzameld in 2019 en kunnen er dus op wijzen dat in de onderzoekszone wel degelijk een uitvloeijing is van zoet water maar eerder in het gebied tussen het strand en de Paardenmarkt. Op dit moment lijkt het er dus op dat er geen invloed is van zoet water maar wel van brakwater nabij de zuidrand van de Paardenmarkt (Hermans & Paepen, 2020).

Tijdens de ERT-metingen werden, onder andere, drie loodrechte profielen (Bijlage C) opge- maakt uit resistiviteitsmetingen op drie plaatsen, tussen de coördinaten, weergegeven in ta- bel 9. Op deze profielen kan men duidelijk zien dat er een verschil is in weerstand tussen de bovenste en de onderste lagen. Zo zien we dat in de groene zones een grotere weerstand gemeten wordt dan in de paarse zones. Dit wijst erop dat er minder ionen en dus minder zout water aanwezig is op die plaatsen en toont de mogelijkheid aan dat brakwater naar boven sijpelt (M. Paepen, persoonlijke communicatie, 11 mei 2020).

Tabel 9 Locaties resistiviteitsmetingen nabij de Paardenmarkt
Bron: (M. Paepen, persoonlijke communicatie, 11 mei 2020)

Nummer op kaart	Naam	Longitude	Latitude
1	Profiel Perp3_HT	3,2741030	51,355995
		3,2772166	51,35165202
2	Profiel Perp4_HT	3,2611180	51,350886
		3,2626699	51,34756673
3	Profiel Perp5_HT	3,2558638	51,3526264
		3,2583283	51,34663087

Bovenstaande coördinaten worden hieronder, op figuur 34, weergegeven op een zeekaart om de locatie te verduidelijken. Het gaat om drie locaties ten zuiden van de munitiedump, tussen het strand en de Paardenmarkt.



Figuur 34 Locaties resistiviteitsmetingen nabij de Paardenmarkt
Bron: bewerkte zeekaart BNZ – Vlaamse hydrografie

Tot slot is de reden voor de aanwezigheid van de andere soorten water die in de testopstelling aangewend worden de volgende: het steriele water dat in de opstelling zal voorkomen en het water met nutriënten werden gekozen om te bekijken wat de invloed zou kunnen zijn van Microbieel Geïnduceerde Corrosie (MIC), omdat dit nog verder onderzoek vereist (van Halbeek, 2019).

In een poging om zo volledig mogelijk te zijn zal ook een vijfde en zesde opstelling ingericht worden. In de ene tank zal een hoeveelheid methaan (CH_4) zitten en de andere tank zal zuurstofvrij gemaakt worden (anaeroob, zie 4.2.3) door het purgeren van stikstof (N) of een andere techniek. Dit omdat geologisch onderzoek heeft uitgewezen dat er lage concentraties methaan aanwezig zijn op de Paardenmarkt (van Halbeek, 2019; Missiaen & Henriët, 2002b). Later onderzoek toont ook aan dat in de volledige Belgische kustzone een bepaalde methaanconcentratie meetbaar is. De oorzaak is waarschijnlijk te vinden bij een turflaag die zich onder de zeebodem bevindt (van Halbeek, 2019).

4.2.3 Bodemsoort

Uit bodemonderzoek in 1976 is gebleken dat de toplaag van de ondergrond op de site voornamelijk bestaat uit fijn zand en modder. Op een diepte van 5 meter vinden we klei, zand en schelpenzand. Belangrijk voor het corrosieproces is dat er een laag zuurstofgehalte aanwezig is in deze modderlaag. Na nieuw onderzoek in 2018 spreekt men van slibrijke boorkernen met ziltige en zanderige lagen (van Halbeek, 2019).

Het verstoren van de Paardenmarktsite door het nemen van bodemmonsters is verboden (22 mei 2019 - Koninklijk besluit tot vaststelling van het marien ruimtelijk plan voor de periode van 2020 tot 2026 in de Belgische zeegebieden, 2019). Voor de proefopstellingen zullen we gebruik maken van slib dat zoveel als mogelijk dezelfde kenmerken vertoont als het Paardenmarktslib. Een voorbeeld van het slib is te vinden op figuur 35.



Figuur 35 Paardenmarktslib

Bron: (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 26 april 2020a)

4.2.4 Dynamica van de proefopstelling

De bedoeling is dat het water aan een relatief lage snelheid ($< 1\text{m/s}$) over de coupons passeert om zo geen noemenswaardige invloed te hebben van turbulenties. Dit zou er onder andere voor kunnen zorgen dat begraven testcoupons boven komen te liggen. Deze coupons zullen op hun beurt in drie verschillende oriëntaties en in meer of mindere mate bedekt door slib in een testcontainer geplaatst worden. De reden hiervoor is dat de hoeveelheid corrosie verschilt wanneer de testcoupon volledig begraven, half begraven of volledig aan de oppervlakte ligt (Petersen et al., 2019).

Bijkomend zullen zorgvuldig gekozen fragmenten van gifgasgranaten uit de Eerste Wereldoorlog begraven worden in een laag slib in dezelfde omgeving van de andere testcoupons (zie figuur 36).

4.3 Materiaalkeuze en opbouw

In dit onderdeel wordt dieper ingegaan op het plan, de praktische uitvoering en opbouw van de testopstelling. Er zal besproken worden welk materiaal gekozen werd, hoe de opstelling ruimtelijk in elkaar zit en waarom voor bepaalde zaken gekozen werd ten opzichte van andere. De opstelling is deels gebaseerd op degene gebruikt in het onderzoek van Petersen et al. (2019). Onze opstelling wordt waar nodig aangepast met de ideeën en aanbevelingen van doctoraatsstudente Katrijn Verhasselt en Kapt. dr. De Baere die haar begeleidt.

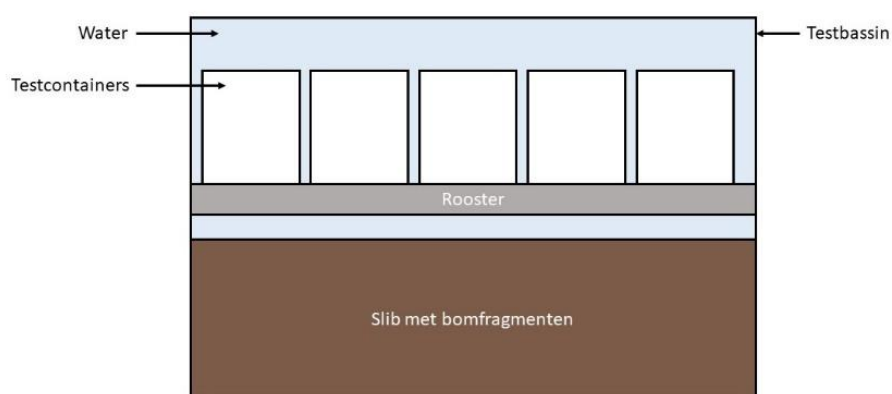
4.3.1 Opbouw opstellingen met water

De proefopstelling zal bestaan uit zes keer dezelfde structuur en een zevende, die licht anders opgebouwd is. Het algemeen idee is dat een waterreservoir verbonden is met een testbassin door middel van een pomp.

De opstelling en onderlinge montage van het testbassin en het waterreservoir die we gaan gebruiken is een opstelling die al een vijftal jaar dienst doet in verschillende experimenten van het VLIZ (W. Versteeg, persoonlijke communicatie, 20 februari 2020). Deze opstelling wordt verder verduidelijkt in 4.3.1.2.

4.3.1.1 Inrichting testbassins

In elk testbassin zullen testcontainers op een rooster geplaatst worden met daarin de testcoupons. Op de bodem van het testbassin ligt een laag slib met daarin een selectie fragmenten van gifgasbommen, gerecupereerd in de Westhoek met de hulp van DOVO. Een doorsnede van deze opstelling is te vinden in figuur 36.

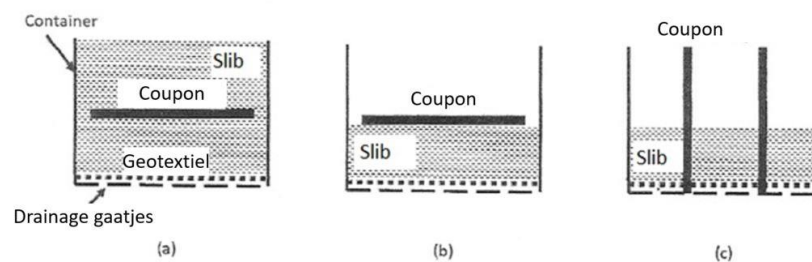


Figuur 36 Doorsnede testbassin

De coupons zullen op hun beurt in de testcontainers met slib gelegd worden. Op de bodem van de testcontainers plaatsen we een stuk geotextiel¹⁰. Zoals vermeld in 4.2.4 zullen deze coupons op drie verschillende manieren georiënteerd worden. Een detail hiervan is te vinden

¹⁰ Geotextiel is een textielsoort die waterdoorlaatbaar is, maar die ervoor zorgt dat het slib niet wegsijpelt door de gaatjes in de testcontainer (Aquo, z.d.).

op figuur 37. Merk op dat in (a) de plaatjes volledig begraven zijn, in (b) volledig aan het oppervlak liggen en dat de plaatjes in (c) voor de helft begraven liggen onder het slib. De reden hiervoor is dat door middel van magnetische surveys in 2013 aangetoond werd dat de munitie op dit moment begraven lag, hoewel men niet zeker weet op welke diepte (Missiaen et al., 2019). Ook kan men niet met zekerheid zeggen of dit de gehele periode zo gebleven is, want er zijn afwisselend periodes van erosie en verzanding geweest in de voorbije jaren (van Halbeek, 2019). In de bodem van de testcontainers zullen drainagegaatjes worden om de circulatie van het water te helpen garanderen. Na het bestuderen van de informatie die voortkwam uit de literatuurstudie van AMACORT en de masterthesis van van Halbeek (2019) werd besloten om vijf types testcoupons bloot te stellen in de proefopstelling. Drie enkele: koper, ijzer en Zamak en twee galvanische combinaties: de combinatie ijzer en koper en de combinatie ijzer en Zamak.



Figuur 37 Doersnede testcontainers
Bron: bewerkt van Petersen et al. (2019)

De bedoeling is dat het water in de testcontainers stroomt met een snelheid lager dan 1 m/s, om zo te voorkomen dat de oriëntatie van de coupons en de ligging van het zand verstoord wordt (Petersen et al., 2019).

Vooraleer beslissingen kunnen gemaakt worden over de bouwstenen van de opstelling werden een aantal berekeningen en afwegingen gemaakt. Wanneer de parameters van een bepaald onderdeel van de opstelling vastliggen, kan op zoek gegaan worden naar een product dat voldoet aan die vereisten. Meer bepaald gaat het hier over afmetingen, specificaties van het materiaal, beschikbaarheid, het nodige aantal, etc. van elk onderdeel. In hoofdstuk 5 wordt dieper ingegaan op hoe een aantal van deze afmetingen bepaald worden. Een combinatie van een vorm die zorgt voor plaatsefficiëntie in het testbassin, de juiste afmetingen van de vulopening voor zo groot mogelijke testcoupons samen met een diepte die groot genoeg

is voor de hoeveelheid zand en een bepaalde stevigheid stonden hierbij centraal. Verschillende stalen van testcontainers in verschillende vormen, materialen en dimensies werden besteld en er werden drainagegaatjes geboord om te bepalen of de containers stevig genoeg zijn.

Uiteindelijk werd na een aantal testboringen (zie figuur 38) en metingen beslist om containers te gebruiken vervaardigd uit *high density polyethylene* ofwel PE-HD/HDPE. De testcontainers hebben een vulopening van 89 mm, een diameter van 93,0 mm, een hoogte van 75,3 mm en een inhoud van 350 ml (Pont Packaging, z.d.). De container op de bovengenoemde figuur is van een groter formaat dan de containers die uiteindelijk gebruikt zullen worden. De bepaling van de afmetingen voor de testcontainers wordt verder besproken in 5.1.



Figuur 38 Staal testcontainers – testboring

4.3.1.2 Opstelling VLIZ

Eén enkele opstelling bestaat normaal gezien uit twee, boven elkaar gestapelde, *high density polyethylene* PE-HD containers die onderling verbonden zullen worden met een pomp. Een afbeelding van de containers en hun afmetingen is te vinden op figuur 39. Hierbij doet de onderste container dienst als waterreservoir en de bovenste als testbassin. Dit is nodig om de toegang tot de testcontainers te vergemakkelijken.



Figuur 39 PE-HD container
Bron: (Capp Plast, 2014)

Elke opstelling wordt voorzien van de nodige waterslangen, een pomp en een stroomvoorziening. Een detail van de pomp en de stroomvoorziening is te zien op figuur 40. Een overloop en een sensor zorgen ervoor dat er geen groot probleem is indien één van de pompen uitvalt. De overloop (figuur 41) voorkomt dat het testbassin leegloopt en de sensoren kunnen gebruikt worden om ons te verwittigen van een probleem zodat we dit kunnen oplossen. Afgewerkte analoge testopstellingen die nu in gebruik zijn bij MSO zijn te vinden op figuur 42 en 43.



Figuur 40 Detail pomp (links) en stroomvoorziening (rechts)
Bron: (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 26 april 2020b)



Figuur 41 Overloop

Bron: (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 26 april 2020b)



Figuur 42 Afgewerkte testopstellingen VLIZ, recent

Bron: (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 26 april 2020b)



Figuur 43 Afgewerkte opstelling VLIZ, 5 jaar in gebruik
Bron: (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 20 april 2020)

4.3.2 Ruimtelijke indeling scheepscontainer

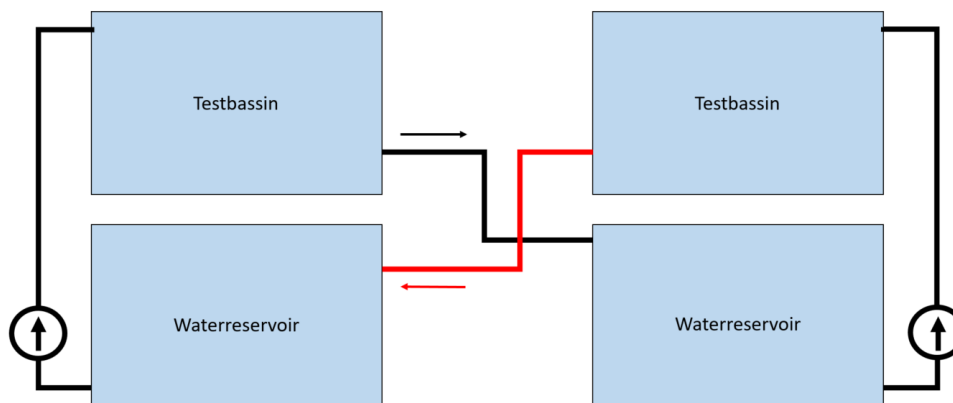
Voor de ruimtelijke indeling van de proefopstelling zijn we afhankelijk van de grootte van de plaats die we ter beschikking hebben. Het VLIZ heeft voor dit onderzoek een scheepscontainer van twintig voet ter beschikking gesteld die we zullen inrichten met het nodige materiaal. De binnenafmetingen van deze container zijn te vinden in tabel 10.

Tabel 10 Afmetingen 20 ft container
Bron: (RCC Container Trading, z.d.)

	Lengte (m)	Breedte (m)	Hoogte (m)
Binnenmaten	5,87	2,35	2,39
Deuropening	/	2,34	2,28

Binnen deze container is er ruimte voor acht soortgelijke opstellingen zoals hierboven beschreven, twee voor elke watersoort. Zes ervan zullen dit ontwerp volgen met als uitzondering dat er telkens twee opstellingen kruislings verbonden zijn met elkaar. De afloop van het testbassin van de ene opstelling zal uitkomen in het waterreservoir van de andere testopstelling. Zo kunnen we garanderen dat de samenstelling van het water in de twee opstellingen met dezelfde beginparameters ook dezelfde blijft. Een schematische voorstelling die de kruislingse

verbinding van de opstelling voor één watersoort toont, is te zien op figuur 44. Deze opstellingen worden gebruikt voor de tests met zeewater, zoetwater en water met toegevoegde nutriënten.



Figuur 44 Schematische voorstelling testopstelling

Een zevende testopstelling zal opnieuw bestaan uit twee van de voorgenoemde containers (figuur 39), op elkaar gestapeld maar beide verbonden met eenzelfde IBC-container (*intermediate bulk container* of cube tank, zie figuur 45). De twee gestapelde bakken doen dienst als testbassins en de IBC-container als waterreservoir. Deze opstelling zal gebruikt worden voor de tests met gesteriliseerd water. Doordat een dergelijke tank beter afgesloten kan worden van de buitenlucht kan zekerder gegarandeerd worden dat het water ook steriel blijft. Deze testbassins worden ook voorzien van een afdichting. Tot slot is een bovenaanzicht van de ruimtelijke indeling van de 20 ft container zelf te zien op figuur 46.



Figuur 45 IBC-tank



Figuur 46 Bovenaanzicht 20 ft container
Bron: bewerkt van Verhasselt (2020)

Hoofdstuk 5 Berekeningen

Vooraleer men de proefopstelling kon beginnen bouwen moesten een heel aantal parameters bepaald worden. Katrijn Verhasselt, die mee het onderzoek zal uitvoeren, maakte hier een aantal berekeningen voor. Zo werden zaken als de dimensies van de testbassins, testcontainers, metalen coupons, etc. vastgelegd. Dit geheel moet ook nog passen binnen de scheepscontainer die voorzien werd door het VLIZ. Dit hoofdstuk zal deze berekeningen beschrijven en dieper ingaan op de redeneringen die bepaalde keuzes ondersteunen.

5.1 Aantal herhalingen (N_{herh})

Wanneer men van plan is inferenties te maken uit de resultaten van wetenschappelijk onderzoek, moet rekening gehouden worden met een aantal principes uit de statistiek. Om ervoor te zorgen dat fouten, eigen aan de meting, geen invloed zouden hebben op het model, moeten een aantal verschillende metingen per unieke proef plaatsvinden. Het aantal herhalingen of de minimale steekproefomvang (*sample size*) die nodig is voor elke proef hangt af van drie grootheden: het onderscheidingsvermogen (*statistical power*), de significantie (*alpha-level*, *P-value*) en de effectgrootte (*effect size*). Wanneer deze drie grootheden gekend zijn, kan men de *sample size* bepalen (Meera, z.d.; K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 7 mei 2020).

Twee andere belangrijke begrippen zijn ‘nulhypothese’ en ‘alternatieve hypothese’ (Tubbing, 2018). De nulhypothese is de voorspelling dat het onderzoek geen impact zal hebben op de variabele die men wil meten. De alternatieve hypothese daarentegen is de voorspelling dat er wel degelijk een meetbaar verschil zal zijn met de testopstelling als oorzaak (Meera, z.d.).

In dit onderzoek zal op twee momenten gemeten worden, vóór en na het blootstellen van de coupons aan de testomgeving. Dat wil zeggen dat de nulhypothese de volgende is: “Het gemeten massaverschil is niet veroorzaakt door de testomgeving.” Terwijl de alternatieve hypothese is: “De proefopstelling heeft een meetbaar massaverschil veroorzaakt.”

Bij het statistisch analyseren van de resultaten zoekt men dus bewijs dat het onderzoek effect had. De kans bestaat echter dat men een verschil of effect meet terwijl er eigenlijk geen is. Dit soort fout is een type I-fout. Daartegenover heb je de mogelijkheid dat men geen verschil meet terwijl er wel degelijk een verschil is, dit is een fout van het type II (Meera, z.d.).

Om te voorkomen dat fouten van het type I & II gemaakt worden zal men berekenen hoeveel herhalingen van de metingen nodig zijn. Deze berekening hangt af van de voorgenoemde drie grootheden (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 7 mei 2020). Het onderscheidingsvermogen, of *statistical power*, wordt gedefinieerd als de kans dat het onderzoek een statistisch significant verschil zal aantonen wanneer dit verschil wel degelijk bestaat. Met andere woorden, de kans dat een type II-fout voorkomen wordt. In het algemeen is de ondergrens voor deze waarde 0,80 (Meera, z.d.). Zo kan men dus met 80% zekerheid zeggen dat het gemeten massaverschil vóór en na het experiment veroorzaakt is door de testopstelling (het corrosief milieu) en dat dus conclusies uit het experiment kunnen getrokken worden. Gezien de geïnvesteerde tijd en middelen is gekozen voor een *power* van 0,90, zo zijn we toch 90% zeker dat tot een conclusie gekomen kan worden (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 7 mei 2020).

De tweede belangrijke grootte is de significantie. De kans bestaat altijd dat een gemeten verandering op louter toeval berust is en niet veroorzaakt is door de testopstelling. Het bepalen van de significantie is een hulpmiddel om te weten te komen hoe groot de kans is dat de gemeten veranderingen toevallig voorgekomen zijn. Om de significantie te bepalen zal een *P-value* (deze wordt na de proeven bepaald) vergeleken moeten worden met het *alpha-level* (voordien bepaald) (Meera, z.d.; Survey System, z.d.).

De *P-value* (P-waarde) is de kans dat de meetresultaten toevallig zijn en het *alpha-level* (α) is het foutenpercentage dat men bereid is te accepteren. P-waardes liggen tussen 0 en 1, terwijl α vaak op 0,05 of 0,01 gezet wordt. Wanneer de P-waarde kleiner is dan α kan men concluderen dat de observaties of meetresultaten statistisch significant zijn. Alpha kan ook gezien worden als de kans dat een fout van het type I voorkomt. Hoe lager de P-waarde, hoe groter de kans dat de gemeten verandering door het onderzoek veroorzaakt is (Meera, z.d.). In dit onderzoek wordt een α gekozen van 0,05. Dit wil dus zeggen dat men accepteert dat er een kans van 5% is dat het gemeten verschil toevallig voorkwam (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 7 mei 2020).

De derde grootheid die nodig is voor het bepalen van de *sample size* is de effectgrootte (*effect size*). Deze grootheid geeft aan hoe groot het verschil is tussen de gemeten waarden vóór en na het onderzoek. Wanneer een statistisch significant verschil kan aangetoond worden wil dit niet noodzakelijk zeggen dat het verschil groot of belangrijk is. Om te bepalen of een verschil, dat wel statistisch significant is, ook belangrijk of groot genoeg is, moet de effectgrootte bepaald worden. Voor het bepalen van de effectgrootte zal gebruik gemaakt worden van de variatie en de correlatiecoëfficiënt ($r = 0,4$) in de metingen van het experiment van Petersen et al. (2019). Deze effectgrootte werd bepaald als zijnde 2 (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 7 mei 2020). Jacob Cohen, een Amerikaanse statisticus, bepaalde een schaal voor de effectgrootte die te zien is in tabel 11 (McLeod, 2019).

Tabel 11 Effectgrootte
Bron: bewerkt van Meera & Mcleod (z.d.; 2019)

Effectgrootte	Relatieve grootte
<0.1	Triviaal verschil in effect
0.1-0.3	Klein verschil in effect
0.3-0.5	Matig verschil in effect
>0.5	Groot verschil in effect

Nu de waarden van de belangrijke grootheden gekend zijn, kan men met behulp van rekenprogramma's of rekestabellen bepalen hoe groot de *sample size* moet zijn. Een voorbeeld van de aangewende rekestabel is te vinden in tabel 12. Wanneer we de waarden van dit onderzoek invoeren in dergelijke berekeningen, bekomen we een steekproefomvang van 6 herhalingen (N_{rep}). Dat wil zeggen dat voor elke unieke combinatie van de testparameters minstens 6 metalen coupons moeten blootgesteld en gemeten worden. Hoewel 6 herhalingen net genoeg zijn werd, voor alle zekerheid en om makkelijker te rekenen, uiteindelijk gekozen voor 7 herhalingen (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 7 mei 2020).

Tabel 12 Steekproefomvang voor $\alpha = 0.05$ s
Bron: bewerkt van Barker Bausell & Li (2006)

Tabel A. $r = 0,4$ met $\alpha = 0,05$																			
Power	Veronderstelde ES																		
	0.20	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00
0.80	238	107	80	62	49	40	34	29	25	22	20	18	12	9	7	6	5	4	4
0.90	318	143	106	82	65	53	44	38	33	29	25	23	15	11	9	7	6	5	4
Tabel B. $r = 0,5$ met $\alpha = 0,05$																			
Power	Veronderstelde ES																		
	0.20	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00
0.80	199	90	67	52	42	34	29	25	21	19	17	15	11	8	6	6	5	4	4
0.90	265	119	89	68	55	45	38	32	28	24	21	19	13	10	8	6	6	5	4

5.2 Aantal testcontainers per testbassin

Het verloop van de hoeveelheid corrosie zal gemeten worden over een periode van drie jaar (Missiaen, 2018). Tijdens deze periode worden op verschillende intervallen metingen gedaan: namelijk na 2 maanden, 6 maanden, 12 maanden, 24 maanden en 36 maanden. Voor elk van deze tests, die ook plaatsvinden in elk van de verschillende soorten water, zullen een bepaald aantal testcoupons moeten worden blootgesteld. Ook deze coupons zelf worden op een aantal verschillende manieren in de testcontainers geplaatst. Praktische limiteringen zoals tijd en ruimte worden opgezet tegenover het feit dat men zoveel mogelijk metingen wil uitvoeren. Dat komt doordat de metingen en meetinstrumenten zelf fouten met zich meebrengen (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 21 april 2020).

Verhasselt (persoonlijke communicatie, 2020) berekende de nodige ruimte voor de testopstelling als volgt:

Nu er bepaald is hoeveel testcoupons (N_{herh}) nodig zijn per unieke testcombinatie kan bepaald worden hoeveel plaatjes in elk bassin moeten passen, ofwel N_{test} . Naast het aantal herhalingen (N_{herh}) is dit getal ook afhankelijk van het aantal unieke configuraties (N_{conf}) van de coupons en het aantal combinaties van metaalsoorten (N_{metaal}). Men is ook afhankelijk van de beschikbare tijd voor het experiment (t_{tot}) en de tijdsintervallen die men wil evalueren (t_i). De onderstaande formule (4) toont aan hoe N_{test} berekend wordt uit deze gekende waarden:

$$N_{test} = \frac{N_{herh} \times N_{conf} \times N_{metaal} \times \sum_i t_i}{t_{tot}} \quad (4)$$

Zoals vermeld in het vorige onderdeel wil men 7 herhalingen. De coupons worden op 3 verschillende manieren georiënteerd. In de eerste configuratie wordt de coupon volledig begraven. De tweede configuratie bestaat uit een plaatje die op het slib ligt. In de derde en laatste configuratie staat de coupon rechtop in het slib. Deze configuratie biedt plaats voor 2 testcoupons in dezelfde testcontainer. N_{conf} wordt dus op 2,5 gezet. De metalen die men wil testen zijn zoals vernoemd ijzer, zink en Zamak. Daarnaast worden ook twee combinaties van metalen getest. De combinaties zijn ijzer met koper en ijzer met Zamak. N_{metaal} is dus gelijk aan 5. De beschikbare tijd voor het onderzoek is 36 maanden. Zoals vermeld wil men testen doen na 2, 6, 12, 24 en 36 maanden (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 2020).

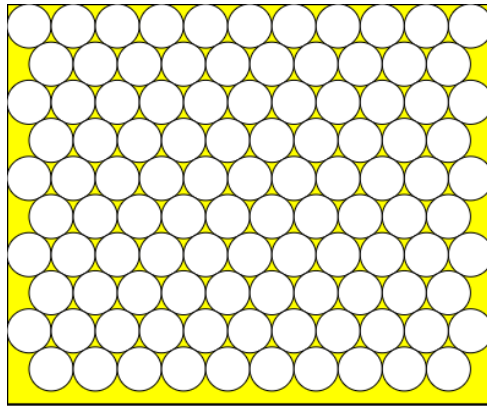
Deze waarden worden ingevuld in formule (4):

$$\begin{aligned} N_{test} &= \frac{7 \times 2,5 \times 5 \times (2 + 6 + 12 + 24 + 36)}{36} & (5) \\ &= \frac{7000}{36} \\ &= 194,44 \\ &\approx 200 \end{aligned}$$

Er moeten dus 200 testcoupons kunnen worden ondergebracht in elke testopstelling. In 4.3.2 werd de ruimtelijke indeling van de scheepscontainer besproken waarin de testopstelling zal staan. Hieruit kunnen we afleiden dat voor elk van de tests (behalve de tests met steriel water) twee bassins beschikbaar zijn. Dat wil zeggen dat we 100 testcontainers moeten kunnen huisen in elk testbassin.

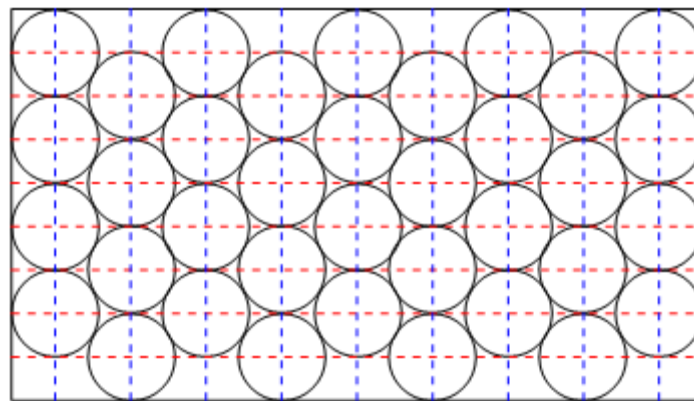
De binnenafmetingen van de testbassins zijn volgens de fabrikant 111 x 91 x 60,5 cm (LxBxH) (figuur 39). Er werd niet alleen onderzocht welk materiaal ideaal zou zijn voor het gebruik in deze testopstelling. Ook werd onderzocht welke vorm van testcontainer en welke afmetingen de meest geschikte zijn. Vooreerst werden de afmetingen van mogelijke containers bepaald. Wanneer men voor containers met een rechthoekig grondvlak zou kiezen, was de ideale afmeting 11 x 9,1 cm. Op deze manier is in de lengte en in de breedte plaats voor 10 testcontainers. Door iteratie vinden we dat men voor containers met een vierkant grondvlak met een zijde van 9,2 cm plaats heeft voor $12 \times 9 = 108$ containers. Hierbij starten we bij de oppervlakte van het testbassin gedeeld door 100 en zoeken we naar een verdeling die in gehele getallen (een aantal testcontainers moet een geheel getal zijn) zo dicht mogelijk bij 100 ligt.

Tot slot zal voor testcontainers met een cirkelvormig grondvlak een diameter van 10 cm een bezetting geven van 105 testcontainers. Dit getal wordt bekomen door de testbassins te vullen zoals op figuur 47.



Figuur 47 Plaatsing van testcontainers in testbassin
Bron: (The Engineering Toolbox, z.d.)

Deze manier van oriënteren is de meest plaatsefficiënte manier om cilindrische containers in een rechthoekig bassin te plaatsen (Weisstein, 2003). De berekening die hieraan voorafgaat, is als volgt:



Figuur 48 Hulpmiddel voor berekening testcontainers
Bron: (Lavrov, 2017)

De rode lijnen op figuur 48 staan op een afstand r (straal van één van de cirkels) van elkaar en van de rand verwijderd. In deze figuur zijn lengte en breedte omgewisseld in vergelijking met onze opstelling in figuur 47. Met behulp van de stelling van Pythagoras vinden we dat de afstand tussen twee blauwe lijnen $r\sqrt{3}$ bedraagt maar de afstand tussen de uiterste blauwe lijnen en de rand blijft gelijk aan r .

Wanneer we een hoeveelheid cirkels m in elke kolom willen en n aantal kolommen, moet de lengte van de rechthoek $(2m + 1)r$ en de breedte $(2 + (n - 1)\sqrt{3})r$ bedragen. Wanneer de lengte kleiner is dan $(2m + 1)r$ maar minstens $2m \times r$ is, zal elke tweede kolom één cirkel minder bevatten dan de andere (Lavrov, 2017), zoals bij onze opstelling het geval is, zie figuur 47.

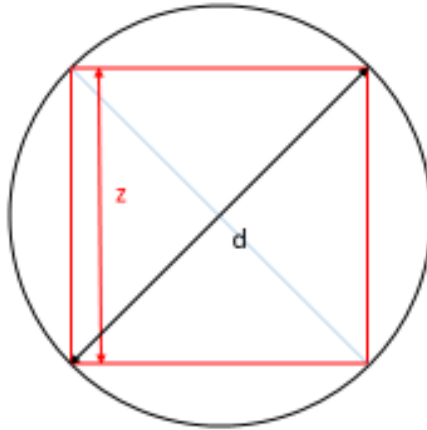
Wanneer bij het testbassin de lengte dus 111 cm en de breedte 91 cm bedraagt en we rekenen dat $m \times n$ minstens 100 moet zijn, dan vinden we een straal van maximaal 10,347 cm. Dan is er echter nog heel weinig ruimte voor de overloop, montage voor het rooster, pompen, etc.

Nadat deze dimensies bepaald werden kon men op zoek gaan naar bedrijven die containers verkochten die voldeden aan deze vereisten. De karakteristieken die slaan op het materiaal zelf en het testen ervan werden al eerder besproken in 4.3. De beste combinatie naar sterkte en afmetingen toe vond men in de potjes van PontEurope (z.d.). Zoals eerder vermeld hebben deze een buitendiameter van 9,3 cm, een vulopening van 8,9 cm en een hoogte van 7,53 cm. Een grotere beschikbare diameter zou in dit geval te groot zijn om aan minstens 100 testcontainers per bassin te raken. Hierdoor is plaats voor 121 testcontainers.

Tegelijk werd ook besloten dat doordat alle vormen van potjes een cirkelvormige opening hebben, een cilindrisch potje het beste uitkomt. Op die manier kan je de grootte van de vierkante testcoupon maximaliseren terwijl je een maximale bezetting van je testbassin behoudt. Een kubusvormig potje met een zijde van 9,3 cm met eenzelfde ronde vulopening van 8,9 cm laat maar ruimte voor 99 testcontainers in een bassin terwijl de fysieke opening waardoor de testcoupon moet passen ongewijzigd blijft (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 2020).

5.3 Grootte voor de metalen testplaatjes

De maximale grootte van de metalen coupons wordt bepaald door de vulopening van de testcontainers. De binnendiameter van deze vulopening werd bepaald aan de hand van een schuifmaat en bedraagt 8,825 cm. De maximale grootte van een testcoupon is dan 6,24 x 6,24 cm en kan bepaald worden aan de hand van de stelling van Pythagoras (6) (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 2020):



Figuur 49 Grootte testcoupons

$$\begin{aligned}
 z^2 + z^2 &= (2r)^2 & (6) \\
 2z^2 &= 4r^2 \\
 z &= \frac{2r}{\sqrt{2}} \\
 z &= \frac{8,825 \text{ cm}}{\sqrt{2}} = 6,24 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

Een belangrijke opmerking hierbij is dat men de testcoupons ook zo groot mogelijk wil maken. Indien dit niet zo zou zijn, was men niet gebonden aan de beschikbare plaats voor het onderzoek. De reden hiervoor is dat aan scherpe randen versnelde corrosie optreedt die wellicht toe te schrijven is aan versterkte elektrische velden vanwege de gebogen oppervlakken. Om te voorkomen dat deze versnelling een noemenswaardige invloed zou hebben op het corrosieproces meer naar het centrum van de coupons toe, wordt een minimum zijde van 50 mm gehanteerd, zoals in het onderzoek van 't Hart et al. (2016). Ook dit was een belangrijke factor bij het bepalen van de grootte van de testcontainers vooraleer de teststalen besteld werden.

Hoofdstuk 6 Conclusies

Bij de bouw en het ontwerp van een testopstelling voor het meten van corrosieverliezen moeten een aantal belangrijke afwegingen gemaakt worden en moet met tal van zaken rekening gehouden worden. Globaal gezien moet bepaald worden wat men wil meten, hoe dit gemeten zal worden, wat het werkingsprincipe zal zijn van de opstelling en hoe men de resultaten zal verwerken. Ook de motivatie voor het onderzoek mag men niet uit het oog verliezen.

Er zijn drie redenen waarvoor dit onderzoek van belang is: Een eerste belangrijke reden is dat er op dit moment nog maar zeer weinig met zekerheid kan gezegd worden over de Paardenmarktsite. Zaken als de hoeveelheid munitie, de types, de kalibers en de inhoud zijn al vaak besproken maar naar risico en management toe zijn er weinig zekerheden. De tweede reden is dat een Koninklijk Besluit ervoor zorgt dat wetenschappelijk onderzoek op de site niet toegestaan is. Men moet dus overgaan naar onderzoek net buiten de gevarezone of experimenten die de omstandigheden op de Paardenmarkt zo goed mogelijk nabootsen. Om deze experimenten zo accuraat mogelijk te laten verlopen, moet dus ook zoveel mogelijk onderzoek gedaan worden naar de heersende omstandigheden op de Paardenmarkt en naar de gifgasbommen. Reden drie is dat andere landen mee de vruchten van een dergelijk onderzoek kunnen plukken. Het dumpen van al dan niet toxische munitie in zee is immers geen typisch Belgisch fenomeen.

Men stelt vast dat verschillende corrosiemechanismen een invloed hebben of gehad hebben op de toestand van de granaten die zich op de Paardenmarkt bevinden. De testopstelling heeft als doel deze zo goed mogelijk na te bootsen om een betrouwbaar corrosiemodel op te stellen. Uniforme elektrochemische corrosie komt aan bod door de aanwezigheid van verschillende soorten water in de testbassins. Zowel zeewater als brakwater worden opgenomen in de opstelling. Galvanische corrosie wordt geïnduceerd door combinaties van verschillende metalen met een voldoende hoog potentiaalverschil aan hetzelfde proces te onderwerpen. De invloed van MIC wordt onderzocht door testbassins met steriel water en water met toegevoegde nutriënten te voorzien. Door de omstandigheden op de Paardenmarkt is het ook nodig om anaerobe omstandigheden en omgevingen met methaan toe te voegen.

Om een hoeveelheid corrosieverlies te meten, bestaan een heel aantal technieken die al veelvuldig gebruikt zijn bij wetenschappelijk onderzoek. Deze technieken werden vergeleken op vlak van haalbaarheid en nauwkeurigheid. Er werd besloten dat de metingen voor corrosieverlies zouden gebeuren door het bepalen van het gewichtsverlies. Dit is een nauwkeurige en relatief haalbare methode naar materiaal toe. Voor het bepalen van de diepte van putcorrosie zal gebruik gemaakt worden van de *differential focussing method*. Ook deze methode is voldoende nauwkeurig en relatief makkelijk te realiseren naar benodigheden toe.

Alvorens men deze metingen kan uitvoeren, zal de corrosielaag op de metalen testcoupons verwijderd moeten worden, zodat enkel het naakte metaal overblijft. Hiervoor zal een techniek toegepast worden die al eerder met succes gebruikt werd tijdens onderzoek van AMACORT. De testcoupons zullen geëetst worden in een vorm van *Clarke's Solution*, een oplossing op basis van waterstofchloride (HCl). Hierbij zal onvermijdelijk een zeer klein, verwaarloosbaar deel van het metaal verloren gaan. Hierdoor zou men in theorie meer materiaalverlies kunnen meten. Door de duur van het onderzoek en de verwachte corrosieverliezen is het echter zo dat dit additioneel verlies geen meetbaar effect zal hebben op de metingen die verwacht worden.

Tot slot is het ook van groot belang dat er voldoende statistische significantie te putten is uit de metingen. Dit zal bereikt worden door het nodige aantal herhalingen uit te voeren per unieke testopstelling. Uit berekeningen volgt dat men minstens zes metingen moet uitvoeren binnen dit experiment om met een redelijke zekerheid uitspraken te kunnen doen over de corrosiesnelheid. Zekerheidshalve werd toch geopteerd om zeven metingen te doen. Ook werd bepaald dat de grootte van de testplaatjes van belang is. Deze wil men zo groot mogelijk hebben om ervoor te zorgen dat de hogere corrosiesnelheid op de randen van een coupon geen meetbare invloed heeft op de corrosiesnelheid op de rest van de coupon. Daar staat echter tegenover dat men beperkt is door de fysieke ruimte die beschikbaar is voor het onderzoek. Door deze twee factoren met elkaar te vergelijken, werd bepaald dat deze testplaatjes 6,24 x 6,24 x 3,0 mm groot moeten zijn.

Bibliografie

- ABQ Industrial. (z.d.). *Pit Gauges—Complete List of Dial and Digital Pit Gauges*. Geraadpleegd 11 mei 2020, van <https://www.pitgauges.com/Pit%20Gauges.all>
- Aerob. (2018). In *Wikipedia*. <https://nl.wikipedia.org/w/index.php?title=Aerob&oldid=50723639>
- AluRVS. (z.d.). *Elektrochemische corrosie: Fundamentele begrippen*. AluRVS. Geraadpleegd 13 mei 2020, van <https://www.alurvs.nl/roestvast-staal/artikellijst/3923/>
- Aquo. (z.d.). *Aquo-lex* [Woordenboek]. Aquo-lex.
- ASTM. (z.d.). *ASTM International—Standards Worldwide*. Geraadpleegd 2 mei 2020, van <https://www.astm.org/>
- ASTM. (2011). *ASTM G1-03 'Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens'*. ASTM.
- Barker Bausell, R., & Li, Y.-F. (2006). *Power analysis for experimental research: A practical guide for the biological, medical, and social sciences* (Digitally printed 1. paperback version). Cambridge Univ. Press.
- Beech, I., Bergel, A., Mollica, A., Flemming, H., Scotto, V., & Sand, W. (2000). Simple methods for the investigation of the role of biofilms in corrosion. *BRITE EURAM thematic network in MIC of industrial materials*. https://efcweb.org/WP10/_/MICbook.pdf
- 22 mei 2019—Koninklijk besluit tot vaststelling van het marien ruimtelijk plan voor de periode van 2020 tot 2026 in de Belgische zeegebieden, Pub. L. No. 2019013159 (2019).
- Benchoam, M. (z.d.). *Electro-Cleaning Technical Brief*. Electropolish Pty. Ltd.
- Blettner, A., Chauveau, D., & Gresset, F. (z.d.). *Results of the first industrial applications of the new generation of imaging plates*. NDT. Geraadpleegd 30 mei 2020, van <https://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn175/idn175.htm>
- Brenner, A. (1963). *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*. Academic Press. <http://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=4575481>
- Brown, T., & Lemay, H. E. (1981). *Chemistry: The central science* (2nd Edition). Prentice-Hall.
- Bulut, K., & Inci, M. N. (2005). Three-dimensional optical profilometry using a four-core optical fibre. *Optics & Laser Technology*, 37(6), 463–469. <https://doi.org/10.1016/j.optlas-tec.2004.07.005>
- Capp Plast. (2014). *Containers division*. Capp Plast industria materie plastiche. http://www.capp-plast.com/download/contenitori/containers_EN.pdf

- Chaves, I. A., Jeffrey, R., & Melchers, R. E. (2015). Technical Note: Rust Removal from Steel Coupons After Short-Term Marine Immersion. *Corrosion*, 71, 150304142330009. <https://doi.org/10.5006/1649>
- Chromatische aberratie. (2019). In *Wikipedia*. https://nl.wikipedia.org/w/index.php?title=Chromatische_aberratie&oldid=54841650
- Corrosie Info. (z.d.). *Microbiologisch geïnduceerde corrosie (MIC)*. <https://www.corrosie.info/documents/2016/06/fiche-4-microbiologische-geinduceerde-corrosie.pdf/>
- Corrosion Doctors. (z.d.). *Galvanic series*. Geraadpleegd 14 mei 2020, van <https://www.corrosion-doctors.org/Definitions/galvanic-series.htm>
- Corrosionpedia. (2017, maart 20). *What is Pit Depth Measurement? - Definition from Corrosionpedia*. Corrosionpedia. <https://www.corrosionpedia.com/definition/376/pit-depth-measurement>
- Corrosionpedia. (2019, september 12). *What is Electrolytic Cleaning? - Definition from Corrosionpedia*. Corrosionpedia. <https://www.corrosionpedia.com/definition/442/electrolytic-cleaning>
- Craig, B. D., & Anderson, D. B. (Red.). (1995). *Handbook of corrosion data* (2nd ed). ASM International.
- Curry, A. (2016, november 11). *Chemical Weapons Dumped in the Ocean After World War II Could Threaten Waters Worldwide*. Smithsonian Magazine. <https://www.smithsonianmag.com/science-nature/decaying-weapons-world-war-ii-threaten-waters-worldwide-180961046/>
- De Baere, K. (z.d.). *Thesis* [Persoonlijke communicatie].
- De Baere, K. (2020, april 17). *Mailverkeer i.v.m. Thesis* [Persoonlijke communicatie].
- De Baere, K. (2020a, april 26). *Paardenmarktslib.jpg* [Persoonlijke communicatie].
- De Baere, K. (2020b, april 26). *VLIZ foto's* [Persoonlijke communicatie].
- De Baere, K. (2020, mei 7). *Stand van zaken Thesis* [Persoonlijke communicatie].
- De Baere, K. (2020, mei 29). *Feedback Thesis* [Persoonlijke communicatie].
- De Baere, K., & Poels, T. (2019). *MIC for 'dummies'*. Introduction to the course advanced maritime technology & safety, Hogere Zeevaartschool Antwerpen.
- De Baere, K., Potters, G., & Verstraelen, H. (2010). *Het schip gaat zolang te water tot het doorroest*.
- De Baere, K., Van Haelst, S., Luyckx, D., De Baere, S., Boon, N., van Halbeek, S., Meskens, R., Willemsen, R., & Melchers, R. (2019). Corrosion of steel and other wreckage in the Belgian North Sea. *Corrosion & Prevention Conference, 2019, Melbourne, Australasian Corrosion Association*.

- De Breuck, W., De Moor, G., Maréchal, R., & Tavernier, R. (1989). *Diepte van het grensvlak tussen zoet en zout water in de freatische watervoerende laag van noordelijk Vlaanderen (1974-1975)*.
- De Wolf, L. (2019, oktober 10). *35.000 ton munitie voor Belgische kust ruimen is mogelijk, maar wat gaat dat kosten en wat zijn de risico's?* vrtnws.be. <https://www.vrt.be/vrtnws/nl/2019/10/10/35-000-ton-oorlogsmunitie-voor-belgische-kust-kan-geruimd-worde/>
- Devriese, L., Dauwe, S., Verleye, T., Pirlet, H., & Mees, J. (2018). *Kennisgids Gebruik Kust en Zee 2018*. Compendium voor Kust en Zee.
- DOVO. (z.d.). *Munitiestortplaats Paardenmarkt Noodplan*.
- Elbeik, S., Tseung, A. C. C., & Mackay, A. L. (1986). The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water. *Corrosion Science*, 26(9), 669–680. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90032-6)
- Encyclo—Aquo-lex—Het waterwoordenboek*. (z.d.). Geraadpleegd 18 april 2020, van <https://www.encyclo.nl/lokaal/10880>
- Flanders Marine Institute (VLIZ). (2019). *LifeWatch observatory data: Nutrient, pigment, suspended matter and secchi measurements in the Belgian Part of the North Sea (Belgium)*. <https://doi.org/10.14284/393>
- Flemming, H., Neu, T., & Wozniak, D. (2007). The EPS matrix: The “House of Biofilm cells”. *Journal of bacteriology*, 189, 7945–7947. <https://doi.org/10.1128/JB.00858-07>
- Flemming, H.-C., & Wingender, J. (2001). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)—Part I: Structural and ecological aspects. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 43, 1–8. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0326>
- Francken, F., & Hafez, A. M. (2009). A case study in modeling dispersion of Yperite and CLARK I and II from munitions at Paardenmarkt, Belgium. *Marine Technology Society Journal*, 4. <https://doi.org/10.4031/MTSJ.43.4.3>
- FWO Vlaanderen. (z.d.). *Fonds Wetenschappelijk Onderzoek—Vlaanderen—SBO-projecten*. Geraadpleegd 30 april 2020, van <https://www.fwo.be/nl/mandaten-financiering/onderzoeksprojecten/sbo-projecten/>
- General Staff (Intelligence). (1918). *Notes on German Fuzes and Typical French and Belgian Fuzes, 1918; Second Edition*. General Headquarters.
- Grand quartier général des armées du nord et du nord-est. (1917). *Artillerie allemande. Les projectiles*. Etat-major. 2e bureau et artillerie (D.G.I.A); Bibliothèque nationale de France. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6556644w>
- Guan, Q., Sun, J., Wang, W. Y., Gao, J., Zou, C., Wang, J.-Y., Tang, B., Kou, H., Wang, H., Hou, J., Gao, J., Ma, J., & Li, J. (2019). Pitting Corrosion of Natural Aged Al–Mg–Si Extrusion Profile. *Materials*, 12, 1081. <https://doi.org/10.3390/ma12071081>

- Harara, W. (2004). Pit-depth measurement on large diameter pipes by tangential radiography using a Co-60 gamma-ray source. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 40(11), 782–788. <https://doi.org/10.1007/s11181-005-0058-0>
- Hermans, T., & Paepen, M. (2020, januari 29). *DISARM Project Contribution from UGent—Hydro*.
- Hernandez, S., Hassani, S., & Nassef, A. (2017). 14—Erosion–corrosion. In A. M. El-Sherik (Red.), *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies* (pp. 341–362). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00014-0>
- Herrera, L. K., & Videla, H. A. (2009). Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(7), 891–895. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.06.003>
- Heylbroeck, B. (2019). *Cursus Inspectie, survey & onderhoud voor de Masters Nautische Wetenschappen*.
- Heyn, E., & Bauer, O. (1908). Ueber den Angriff des Eisens durch Wasser und wässrige Losungen. *Stahl und Eisen*, 28(44), 1564–1573.
- International Atomic Energy Agency. (2005). *Development of protocols for corrosion and deposits evaluation in pipes by radiography*. International Atomic Energy Agency. <http://books.google.com/books?id=QMNRAAAAMAAJ>
- Jeffrey, R., & Melchers, R. E. (2007). Influence of migration of iron particles, ions and compounds during long term marine immersion corrosion. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 42, 145–151. <https://doi.org/10.1179/174327807X196870>
- Knokke-Heist. (z.d.). *Paardenmarkt | Knokke Heist*. Geraadpleegd 4 april 2020, van <https://www.knokke-heist.be/milieu-natuur-en-landbouw/leefmilieu/paardenmarkt>
- LaQue, F. L. (1975). *Marine Corrosion: Causes and Prevention*. Wiley.
- Lavrov, M. (2017, december 3). *calculus—Maximum number of circle packing into a rectangle*. Mathematics Stack Exchange. <https://math.stackexchange.com/questions/2548513/maximum-number-of-circle-packing-into-a-rectangle>
- Lee, J., Mcbeth, J., Ray, R., Little, B., & Emerson, D. (2013). Iron cycling at corroding carbon steel surfaces. *Biofouling*, 29. <https://doi.org/10.1080/08927014.2013.836184>
- Leising, C. (z.d.). *Orange Peel Texture Measurement Using 3D Profilometry*. Paint & Coatings Industry. Geraadpleegd 21 mei 2020, van <https://www.pcimag.com/articles/98098-orange-peel-texture-measurement-using-3d-profilometry>
- Levy, M. (2016). Ammunition. In The Editors of Encyclopædia Britannica (Red.), *Encyclopædia Britannica*. Encyclopædia Britannica, inc. <https://www.britannica.com/technology/ammunition>
- Maerevoet, E. (2013, november 8). *WOI-munitiestort voor kust groter en giftiger dan gedacht*. vrtnws.be. <https://www.vrt.be/vrtnws/nl/2013/11/08/woi-munitiestortvoorkustgroterengiftigerdangedacht-1-1774060/>

- Martens, R. (2005). *Monitoring van de Paardenmarkt, een munitiestortplaats uit W.O.-I voor onze kust* [Eindwerk Master duurzame ontwikkeling en menselijke ecologie]. Vrije universiteit Brussel.
- McLeod, S. (2019). *What does effect size tell you? | Simply Psychology*. <https://www.simplypsychology.org/effect-size.html>
- Meera. (z.d.). *Power Analysis, Statistical Significance, & Effect Size | Meera*. Geraadpleegd 9 mei 2020, van <http://meera.snre.umich.edu/power-analysis-statistical-significance-effect-size>
- Melchers, R. E. (2003a). Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, 45(5), 923–940. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00208-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00208-1)
- Melchers, R. E. (2003b). Probabilistic Model for Marine Corrosion of Steel for Structural Reliability Assessment. *Journal of Structural Engineering*, 129(11), 1484. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2003\)129:11\(1484\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2003)129:11(1484))
- Melchers, R. E. (2006). Modelling immersion corrosion of structural steels in natural fresh and brackish waters. *Corrosion Science*, 48(12), 4174–4201. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.012>
- Melchers, R. E. (2014). Microbiological and abiotic processes in modelling longer-term marine corrosion of steel. *Bioelectrochemistry*, 97, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2013.07.002>
- Melchers, R. E. (2019a, april 1). *Maritime Corrosion – New Insights* [Symposiumbijdrage gepresenteerd bij 2nd international symposium on corrosion and fouling]. <http://corrosion.hzs.be/Presentations/Melchers.pdf>
- Melchers, R. E. (2019b, april 1). *The case for bacteria – is MIC the explanation when others fail?* [Masterclasspresentatie gepresenteerd bij 2nd International symposium on corrosion and fouling: Two natural curses for a ships' hull]. <http://corrosion.hzs.be/Presentations/MelchersMC.pdf>
- Melchers, R. E. (2020, mei 29). *Corrosie in kalkhoudende wateren* [Persoonlijke communicatie].
- Melchers, R. E., & Jeffrey, R. (2004). Influence of Water Velocity on Marine Immersion Corrosion of Mild Steel. *Corrosion*, 60. <https://doi.org/10.5006/1.3299235>
- Melchers, R. E., & Jeffrey, R. (2005). Early corrosion of mild steel in seawater. *Corrosion Science*, 47(7), 1678–1693. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.08.006>
- Mercer, A. D., & Lumbard, E. A. (1995). Corrosion of mild steel in water. *British Corrosion Journal*, 30(1), 43–55. <https://doi.org/10.1179/000705995798114177>
- Messing (legering). (2020). In *Wikipedia*. [https://nl.wikipedia.org/w/index.php?title=Messing_\(legering\)&oldid=56281802](https://nl.wikipedia.org/w/index.php?title=Messing_(legering)&oldid=56281802)

- Miller-Kittrel, M. (2015). *Microbiology Ch 04 lecture_presentation* [Education]. <https://www.slideshare.net/TheSlaps/microbiology-ch-04-lecturepresentation>
- Missiaen, T. (2013). De Paardenmarkt, een WO1 munitie-stortplaats voor de Belgische Kust. *De Grote Rede - VLIZ*, 36, 53 t.e.m. 60.
- Missiaen, T. (2018). *Research proposal: Dumpsites van munitie: Geïntegreerde Wetenschappelijke aanpak van Risico en Management (DISARM)*.
- Missiaen, T., De Rijcke, M., & Van Haelst, S. (2019). *Sea-dumped munition: Present and future approach in Belgium*. 14.
- Missiaen, T., & Henriët, J.-P. (2002a). *Evaluatie van de 'PAARDENMARKT' site*. Renard Centre of Marine Geology, Universiteit Gent.
- Missiaen, T., & Henriët, J.-P. (2002b). Paardenmarkt site evaluation: Summary. *Scientific Support Plan for a Sustainable Development Policy (SPSD I): Programme 'Sustainable Management of the North Sea' = Plan voor wetenschappelijke ondersteuning van een beleid gericht op duurzame ontwikkeling (PODO I): Programma 'Duurzaam beheer van de Noordzee'*. <http://www.vliz.be/nl/open-marien-archief?module=ref&refid=70964>
- Morrison, C., Heitmann, E., Armiger, W., Dodds, D., & Koffas, M. (2018). Chapter Two—Electrochemical Bioreactor Technology for Biocatalysis and Microbial Electrosynthesis. In G. M. Gadd & S. Sariaslani (Red.), *Advances in Applied Microbiology* (Vol. 105, pp. 51–86). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2018.07.001>
- Nanakoudis, A. (2019, augustus 22). *EDX Analysis with a Scanning Electron Microscope (SEM): How Does it Work?* <https://blog.phenom-world.com/edx-analysis-sem>
- Nanoscience Instruments. (z.d.). Scanning Electron Microscopy. *Nanoscience Instruments*. Geraadpleegd 11 mei 2020, van <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- National Center for Biotechnology Information. (z.d.-a). *Aluminum(III) Chloride*. PubChem Database. Geraadpleegd 27 mei 2020, van https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aluminum_III_Chloride
- National Center for Biotechnology Information. (z.d.-b). *Musterd gas*. PubChem Database. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mustard-gas>
- NOAA. (z.d.). *Chemical reactivity*. Cameo Chemicals. Geraadpleegd 26 mei 2020, van <https://cameochemicals.noaa.gov/reactivity>
- OCAS, & AMACORT. (2017). *De Paardenmarkt—Analyse obussen van Poelkappelle*.
- Paepen, M. (2020, mei 11). *RE: Paardenmarkt—DISARM* [Persoonlijke communicatie].
- Petersen, R. B., & Melchers, R. E. (2018). Bi-modal trending for corrosion loss of steels buried in soils. *Corrosion Science*, 137, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.048>
- Petersen, R. B., Melchers, R. E., Hossain, M. M., & Chavez, I. A. (2019). The Corrosion of Mild Steel in Contact With Seawater and Sand. *Corrosion & Prevention 2019 Paper 023*, 14.

- Pitiriga, L. (2007). *English: Sandblasting of metallic product*. <http://ro.wikipedia.org/wiki/Imagine:SABLATOR.jpg>. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SABLATOR.jpg>
- Pokorna, D., & Záborská, J. (2015). Sulfur-oxidizing Bacteria in Environmental Technology. *Biotechnology advances*, 33, 1246–1259. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.02.007>
- Pont Packaging. (z.d.). *Cylindrische pot 350ml 89CT HDPE*. PontEurope. Geraadpleegd 22 april 2020, van <https://www.ponteuropa.com/nl/product/cylindrical-jar-350ml-89ct-hdpe/>
- Port of Zeebrugge. (z.d.). *LNG*. Port of Zeebrugge. Geraadpleegd 15 mei 2020, van <https://portofzeebrugge.be/nl/business/cargo-industrie/lng>
- Potters, G. (2018). *Chemie voor Bachelors Nautische Wetenschappen*.
- Ranjith Kumar, G., Rajyalakshmi, G., & Swaroop, S. (2019). A critical appraisal of laser peening and its impact on hydrogen embrittlement of titanium alloys. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 28. <https://doi.org/10.1177/0954405419838956>
- Rasterelektronenmicroscop. (2019). In *Wikipedia*. <https://nl.wikipedia.org/w/index.php?title=Rasterelektronenmicroscop&oldid=54313010>
- RCC Container Trading. (z.d.). *Container Afmetingen | R.C.C. Container Trading*. Geraadpleegd 18 april 2020, van <https://www.rcc-containers.com/producten/container-afmetingen>
- Renders, R., & Vandamme, R. (2019). *Onderzoek van de oppervlakteruwheid van scheepsstaal na gritstralen* [Thesis voorgedragen tot het behalen van de graad van Master in de Nautische Wetenschappen].
- Rust removal*. (z.d.). Geraadpleegd 8 mei 2020, van http://rustandoil.50webs.com/rust_removal.htm
- Sakai, Y. (2017). 19—Advanced geothermal steam turbines. In T. Tanuma (Red.), *Advances in Steam Turbines for Modern Power Plants* (pp. 455–486). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100314-5.00019-1>
- Shaw, A. (2014, november 8). *Control of corrosion of underwater piles*.
- Shih, K. (2013). *X-ray Diffraction: Structure, Principles, and Applications*. Nova Science Publishers, Inc; eBook Academic Collection (EBSCOhost). <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=e000xww&AN=632991&site=ehost-live>
- Speight, J. G. (2014). Chapter 1—Corrosion. In J. G. Speight (Red.), *Oil and Gas Corrosion Prevention* (p. 1). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800346-6.00012-0>
- Survey System. (z.d.). *Significance in Statistics & Surveys—What is Significance, the Meaning of Statistical Significance—Creative Research Systems*. Geraadpleegd 10 mei 2020, van <https://www.surveysystem.com/signif.htm>

- Sverdrup, H. U., Johnson, M. W., & Fleming, R. H. (1942). *The Oceans: Their Physics, Chemistry, and General Biology* (6th printing, 1955). Prentice-Hall.
- 't Hart, L., Storme, P., Anaf, W., Nuyts, G., Vanmeert, F., Dorriné, W., Janssens, K., de Wael, K., & Schalm, O. (2016). Monitoring the impact of the indoor air quality on silver cultural heritage objects using passive and continuous corrosion rate assessments. *Applied Physics A*, 122(10), 923. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0456-2>
- Tait, W. S. (2018). Chapter 27—Controlling Corrosion of Chemical Processing Equipment. In M. Kutz (Red.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition)* (pp. 583–600). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00028-9>
- The Engineering Toolbox. (z.d.). *Circles within a Rectangle*. Geraadpleegd 10 mei 2020, van https://www.engineeringtoolbox.com/circles-within-rectangle-d_1905.html
- Thompson, D. O., & Chimenti, D. E. (1999). *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation: Volume 18A-18B*. Springer US.
- Tubbing, L. (2018, februari 28). *Poweranalyse om steekproefgrootte en power te berekenen*. Scriptiehulp | Sneller afstuderen met een scriptiecoach. <https://deafstudeerconsultant.nl/statistiek-met-spss/basis-statistiek/poweranalyse-om-steekproefgrootte-en-power-berekenen/>
- van Halbeek, S. (2019). *Onderzoek naar de toestand van de 'Paardenmarkt' anno 2019* [Scriptie voorgedragen tot het behalen van de graad van Master in de Nautische Wetenschappen]. Hogere Zeevaartschool Antwerpen.
- Vandeweyer, L. (2013). Het ontstaan van het gasgranatenstort op de Paardenmarkt. *Bijkomende toelichting, opgenomen in de persmap studiedag 'De Grote Oorlog en de Zee'*.
- Verhasselt, K. (2020). *Number of repetitions* [Persoonlijke communicatie].
- Verhasselt, K. (2020, maart 18). *Analysis of corrosion rates of the gas shells on the "Paardenmarkt"* [Poster voor de VLIZ marine science days].
- Verhasselt, K. (2020, april 20). *Vragen over thesis* [Persoonlijke communicatie].
- Verhasselt, K. (2020, april 21). *Vragen i.v.m. Thesis* [Persoonlijke communicatie].
- Verhasselt, K. (2020, mei 5). *Mailverkeer i.v.m. Reiniging coupons* [Persoonlijke communicatie].
- Verhasselt, K. (2020, mei 7). *Statistische power en alpha* [Persoonlijke communicatie].
- Verhasselt, K. (2020, mei 25). *Thesis: Gegevens DOVO* [Persoonlijke communicatie].
- Verhasselt, K., & De Baere, K. (2020, februari 4). *Overleg verder verloop onderzoek* [Persoonlijke communicatie].
- Versteeg, W. (2020, februari 20). *Gesprek ter verduidelijking van verdere afspraken omtrent de toegang tot het MSO terrein*. [Persoonlijke communicatie].

- Verstraelen, H., De Baere, K., & Lenaerts, S. (2013). *Corrosion in ballast tanks on board of merchant vessels: Study of the relation between steel quality and corrosion*. VUBPress.
- Vlaamse Hydrografie. (2017). *Stroomatlas Belgisch continentaal plat 2017*. MDK - afdeling KUST - Vlaamse Hydrografie.
- VLIZ. (z.d.-a). *Marien Station Oostende*. Geraadpleegd 15 april 2020, van <https://www.vliz.be/nl/marien-station-oostende>
- VLIZ. (z.d.-b). *Missie*. Geraadpleegd 15 april 2020, van <https://www.vliz.be/nl/missie>
- Weisstein, E. W. (2003). *CRC concise encyclopedia of mathematics*. Chapman & Hall/CRC Press.
- Western Instruments. (z.d.-a). *Calibration of Pit Depth Gauges*. Geraadpleegd 19 mei 2020, van <http://www.westerninstruments.com/markcontent/82Calibration.pdf>
- Western Instruments. (z.d.-b). *Pit Gauge Calibration Block (N88-FBH)*. Geraadpleegd 30 mei 2020, van <http://www.westerninstruments.com/MayJuneRevisions/N88-FBH%20Calibration%20Block.pdf>
- Western Instruments. (z.d.-c). *Western Instruments Inc. - Lever Pit Gauges*. Geraadpleegd 19 mei 2020, van <http://www.westerninstruments.com/leverpitgauges.html>
- Willemen, R. (2020, mei 11). *Resultaten effecten etsen en stralen* [Persoonlijke communicatie].
- Williams, D., & Randall, P. (1994). *Guide to Cleaner Technologies: Cleaning and Degreasing Process Changes*. United States Environmental Protection Agency.
- Wzorek, M., Czerwinski, A., Ratajczak, J., Lui, A., Iacob, E., & Katcki, J. (2010). Depth measurements of etch-pits in GaN with shape reconstruction from SEM images. *Journal of Microscopy, Issue 3*(Volume 237). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03232.x>
- Zamak. (2020). In *Wikipedia*. <https://nl.wikipedia.org/w/index.php?title=Zamak&oldid=55953391>
- Zhou, B. (2018). Electrical Resistivity Tomography: A Subsurface-Imaging Technique. *Applied Geophysics with Case Studies on Environmental, Exploration and Engineering Geophysics*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81511>

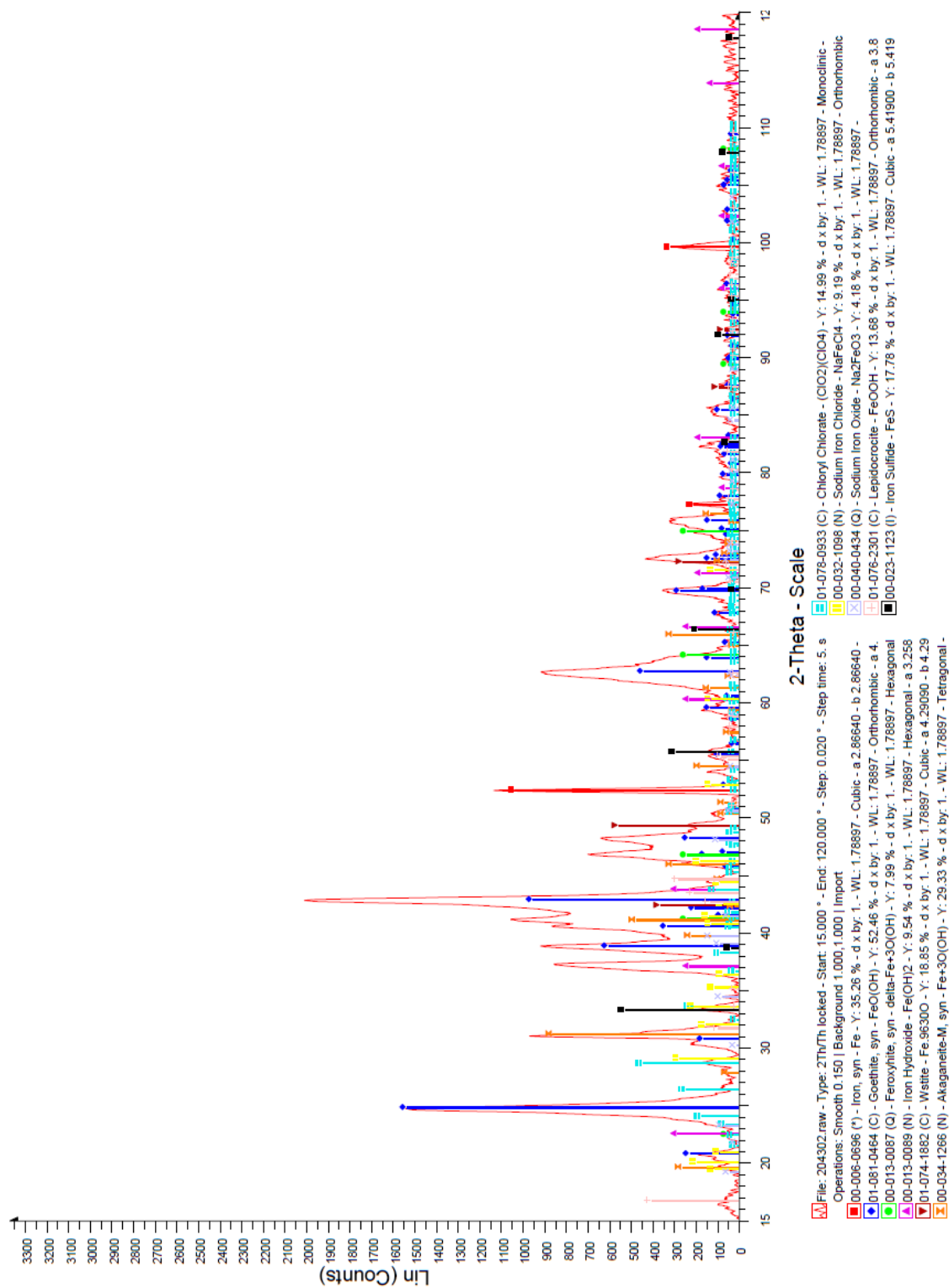
Lijst van bijlagen

Bijlage A Analyse van granaatlichamen door XRD (sample 5)

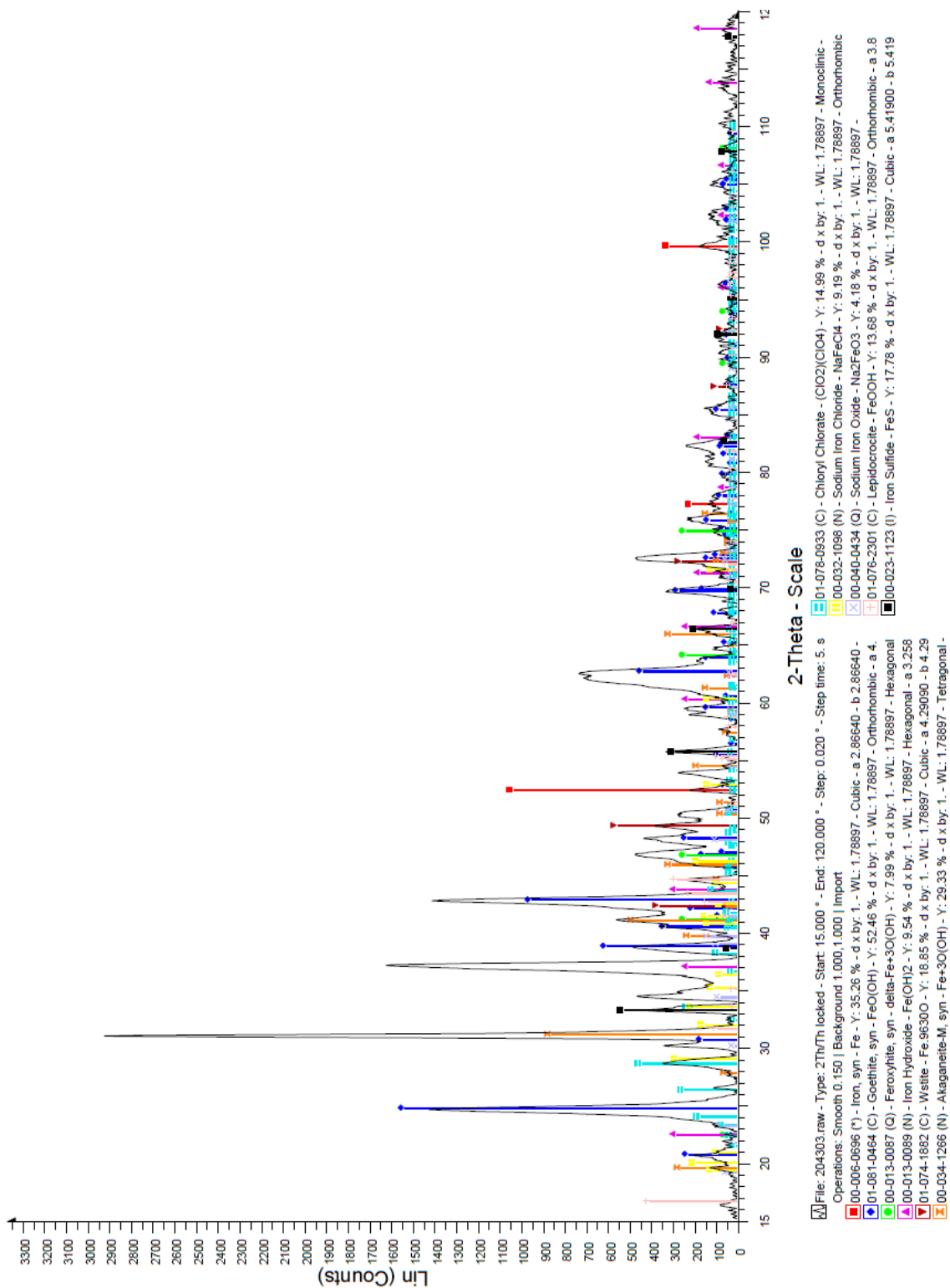
Bijlage B Analyse van granaatlichamen door XRD (sample 6)

Bijlage C Loodrechte profielen uit resistiviteitsmetingen nabij de Paardenmarkt

Bijlage A Analyse van granaatlichamen door XRD (sample 5)



Bijlage B Analyse van granaatlichamen door XRD (sample 6)



Bijlage C Loodrechte profielen uit resistiviteitsmetingen nabij de Paardenmarkt

