

# Effect van fysicochemische factoren op corrosie van S-235 laagkoolstofstaal in zeewater: een laboratoriumstudie

Cédric Carette

Scriptie voorgedragen tot het behalen van de graad van Master in de Nautische Wetenschappen Promotor: Prof. Dr. Geert Potters. Co-promotor: Wikke Witteveen Academiejaar: 2021 - 2022

# Woord vooraf

Na een lange studieperiode ben ik blij dat ik mijn studietijd ga kunnen afsluiten met het behalen van een master in de nautische wetenschappen aan de Antwerp Maritime Academie. Voor het halen van deze master is het nodig om een onderzoek uit te voeren en een master thesis te schrijven.

Ik heb het geluk gehad deel te kunnen nemen aan een onderzoek over corrosie. Corrosie is een zeer actueel en aanwezig probleem in alle takken van de maritieme industrie, zowel aan boord van schepen als in windmolenparken en haveninfrastructuur. Corrosie is een verschijnsel dat inherent verbonden is aan het gebruik van metalen. Metalen zijn één van de meest gebruikte materialen in de constructie van schepen, kranen, boorplatformen, etc.

Doordat dit een probleem is dat overal aanwezig is in de maritieme industrie hoop ik ook de inzichten en kennis die ik opgedaan heb tijdens dit onderzoek binnenkort in de praktijk aan boord te kunnen gebruiken.

Tijdens het uitvoeren van het onderzoek en het schrijven van de thesis werd ik deskundig begeleid door mijn promotor, prof. Dr. Geert Potters en mijn copromotor dhr. Wikke Witteveen waarvoor dank. Zonder hun hulp was het succesvol uitvoeren van dit onderzoek nooit gelukt.

Verder zou ik ook graag mijn ouders bedanken, zij zijn gedurende mijn volledige studieperiode aan de Antwerp Maritime Academy een steun, en helpende hand geweest.

#### Samenvatting

Corrosie van laagkoolstofstaal type S235 (grade A) is belangrijk doordat deze soort staal gebruikt wordt in verschillende maritieme assets en infrastructuur. Om te begrijpen onder welke omstandigheden de corrosiesnelheid van dit staal sterk toeneemt, werden stalen coupons uit S235 in een testbassin op gecontroleerde wijze blootgesteld aan een variabele temperatuur, pH, zoutgehalte, en concentratie opgeloste zuurstof. Real-time metingen van deze parameters (via de Aquareadmultiprobe) werden gecorreleerd met het verloop van de corrosie, gemeten via gewichtsverlies via van deze coupons en specifieke lineairepolarisatieweerstandssensoren (Cosasco, CCube), en onderworpen aan een principale componentenanalyse. De omgevingsfactoren die de grootste invloed hebben op de snelheid van het corrosieproces zijn, het zoutgehalte en de daaraan gekoppelde geleidbaarheid van het omgevende water en de temperatuur. De hoeveelheid opgeloste zuurstof bleek omgekeerd evenredig te zijn met de corrosiesnelheid van het metaal (correlatie factor van -0,642), in tegenstelling tot wat in het grootste deel van de literatuur over corrosie beschreven staat. Dit negatieve correlatieverband kan verklaard worden door de vorming van een goed hechtend corrosieproduct, wat zorgt voor een vermindering in anodische stroom en daardoor ook voor een lagere corrosiesnelheid.

# Abstract

Corrosion of low carbon steel type S235 (grade A) is important because this type of steel is used in various maritime assets and infrastructure. To understand under which conditions the corrosion rate of this steel increases strongly, steel coupons from S235 were exposed in a test basin in a controlled manner to a variable temperature, pH, salinity, and concentration of dissolved oxygen. Real-time measurements of these parameters (via the Aquaread multiprobe) were correlated with the course of the corrosion, measured via weight loss of these coupons and via specific linear polarization resistance sensors (Cosasco, CCube), and subjected to a principal component analysis. The environmental factors that have the greatest influence on the speed of the corrosion process are the salinity and associated conductivity of the surrounding water and the temperature. The amount of dissolved oxygen was found to be inversely proportional to the corrosion rate of the metal (correlation factor of -0.642), contrary to what is reported in most of the literature on corrosion. This negative correlation can be explained by the formation of a well adhering corrosion product, which results in a reduction in anodic current and therefore also a lower corrosion rate.

# Inhousdtafel

Woord voorafii				
Sam	Samenvattingiii			
Abst	tract		iv	
Inhc	ousdtaf	ıfel	v	
Lijst	van fig	iguren	viii	
Lijst	van ta	abellen	x	
Afko	ortinge	enlijst	xi	
Verl	darend	de woordenlijst	xii	
Lijst	van sy	ymbolen	xiii	
Inlei	iding		1	
1.	Litera	ratuur	3	
1	.1.	Wat is corrosie	3	
1	.2.	Elektrochemische corrosie	3	
	1.2.1	1. Raakvlak tussen het metaal en de elektrolytoplossing	6	
1	.3.	Fysicochemische parameters bepalen corrosiesnelheid	9	
	1.3.1	1. Invloed van temperatuur op corrosie	9	
	1.3.2	2. Invloed van geleidbaarheid op corrosie	10	
	1.3.3	3. Invloed van zoutgehalte op de corrosie	11	
	1.3.4	4. Invloed van opgeloste zuurstof op corrosie	12	
	1.3.5	5. Invloed van pH van het elektrolyt op corrosie	12	
2.	Doel	l van het onderzoek	15	
3.	Opbo	ouw van de proefopstelling	16	
3	.1.	De tank	16	
3	.2.	Elektrisch systeem	16	
	3.2.1	1. Stopcontact 1 naar LPR probe 1	17	
	3.2.2	2. Electrical Resistance Probe	18	
	3.2.3	3. Netspanning naar LPR probe 2	18 V	

	3.2.4	Aansluitingen op stopcontact 2	20
	3.2.5	Aansluiting stopcontact 3	20
	3.2.6	Aansluitingen op stopcontact 4	21
	3.2.7	Aansluiting op stopcontact 5	22
	3.2.8	. Aansluiting van de probe voor het opvolgen van de fysicochemische parameters in het bassin.	22
	3.3.	Vloeistof omloop	23
4.	Opbo	ouw van de omgevingssensor AQUAREAD AP 2000	25
	4.1.	Opgeloste-zuurstofsensor	25
	4.1.1	Werking van een optische opgeloste zuurstof sensor	26
	4.2.	Temperatuursensoren	27
	4.3.	PH sensor	29
	4.3.1	De pH schaal	29
	4.3.2	Meten van de pH	29
	4.3.3	Het principe van potentio-metrische pH-metingen	30
	4.3.4	De waterstofelektrode	30
	4.3.5	Samenstelling van de glazen pH-sensor	31
	4.3.6	Samenstelling van de referentie elektrode	33
	4.3.7	. Het meetcircuit met glazen en referentie elektrode	34
	4.3.8	Gecombineerde pH sensoren	36
	4.4.	ORP sensor (Oxidatie-reductiepotentiaal elektroden)	37
	4.4.1	Algemeen werkingsprincipe	37
	4.4.2	Metingen	38
	4.4.3	Opbouw van een ORP-sensor	38
	4.4.4	Het meetcircuit van de elektrode	39
	45	Chloride $(CI -)$ sensor	Д1
	451	Onderdelen van een chloride sensor	<u>41</u>
	4.5.2	Werking van een chloridesensor	42
	16	COSASCO 9030 plus I PR prohe	13
	4.0.	Werking van een Lineaire Polarisatieweerstand sensor	43 43
	4.6.2	Toegenast on COSASCO 9030 nlus sensor	45
	463	Onevenwicht/Putvorming	ر. 49
	4.0.5		
5.	Expe	rimentele uitvoering	50
	5.1.	Vullen van de tank	50
	5.2.	Methode voor controle van de gemeten waarden tiidens experimenten	51
			vi

	5.3.	52		
5.4. N		Methodiek van de Principal Component Analyses van data	53	
5.4.1.		Basistechnieken nodig voor het tot stand brengen van een PCA-analyse	53	
	5.4.2.	Werking van een PCA-analyse	56	
6.	Resul	taten	58	
	6.1.	De condities veranderen	58	
	6.1.1.	Temperatuur	58	
	6.1.2.	Verandering van de PH waarde	59	
	6.1.3.	Verandering van de hoeveelheid opgeloste zuurstof	60	
	6.2.	Resultaten massaverlies methode	61	
	6.3.	Visuele representatie van de data uitgelegd	65	
	6.4.	Correlatie analyse	67	
	6.5.	PCA-analyse van de data	69	
7.	Discu	ssie	77	
	7.1.	Verdere analyse correlatie waarden	77	
Be	esluit		84	
Bi	bliografie		85	
Bi	jlagen		90	
	Bijlage A90			
	Bijlage B93			

# Lijst van figuren

Figuur 1: Schematische voorstelling van de elektrochemische reacties bij de corrosie van staal	5
Figuur 2: Corrosiesnelheid van staal in functie van pH en opgeloste zuurstof	6
Figuur 3: Vereenvoudigde voorstelling van het raakvlak tussen metaal en elektrolyt volgens het	
massatransportmodel van Nernst	7
Figuur 4: Watertemperatuur vs. conductiviteit	10
Figuur 5: De geleidbaarheid van water met NaCl bij verschillende NaCl concentraties	11
Figuur 6: Dikteverlies door corrosie na blootstelling van één jaar, in functie van water temperatuur en	
opgeloste zuurstofconcentratie	12
Figuur 7: Zekeringskast en aansluitingen visuele representatie	16
Figuur 8: Schema van de elektrische voeding naar de LPR-probe	17
Figuur 9: Schema van de aansluiting van de ER-probe	18
Figuur 10: Schema van de elektrisch voeding naar een bijkomende LPR-probe	19
Figuur 11: Stopcontact 2 naar eindgebruikers	20
Figuur 12: Stopcontact 3 naar eindgebruiker	21
Figuur 13: Stopcontact 4 naar eindgebruikers	21
Figuur 14: Stopcontact 5 naar eindgebruiker	22
Figuur 15: Aansluiting van de Aquaread-probe in het testbassin	23
Figuur 16: Wateromloop in en rond het testbassin	24
Figuur 17: PH waardes van zuiver water in functie van de temperatuur	29
Figuur 18: De structuur van pH glas	30
Figuur 19: Glazen elektrode	32
Figuur 20: Referentie elektrode	33
Figuur 21: Schematische voorstelling van het meetcircuit in een pH-sensor	34
Figuur 22: Schematische weergave van de verschillende deelpotentialen in een pH-sensor	35
Figuur 23: Gecombineerde pH-sensor	36
Figuur 24: Diagram van het meetcircuit van een ORP-sensor	40
Figuur 25: Visuele voorstelling van een chloride-sensor	41
Figuur 26: Hypotetische lineare polarisatie weerstandscurve	43

Figuur 27: Equivalent circuit van een LPR probe	
Figuur 28: LPR-stroom vs. Tijdcurve	46
Figuur 29: Werkingsenveloppe van een LPR-instrument, corrosiesnelheid vs conductiviteit van de o	oplossing 48
Figuur 30: Afmetingen van metalen coupon	52
Figuur 31: Temperatuur en corrosiesnelheid	58
Figuur 32: Veranderingen in Ph gehalte en corrosiesnelheid	59
Figuur 33: Opgeloste zuurstof en corrosiesnelheid	60
Figuur 34: Overschatting van corrosiesnelheid door een LPR-sensor	62
Figuur 35: Corrosiesnelheid meting van HZS LPR-sensor met lange onderdompelingsperiode	63
Figuur 36: Corrosiesnelheid meting van UGent LPR-sensor met korte onderdompelingsperiode	63
Figuur 37: Overzicht van alle parametes op de tijd	65
Figuur 38: Paarsgewijze vergelijking van verschillende parameters die correlatie beïnvloeden	66
Figuur 39: Hoofdcomponenten en het percentage dat ze vertegenwoordigen	69
Figuur 40: Bijdrage van variabelen aan hoofdcomponent 1 en 2	70
Figuur 41: PCA-analyse PC1 en PC2 kleur in functie van de corrosiesnelheid	72
Figuur 42: PCA-analyse PC1 en PC2 kleurverandering in functie van de corrosiesnelheid	73
Figuur 43: PCA-analyse PC2 en PC3 kleurverandering in functie van de corrosiesnelheid	75
Figuur 44: Maximale hoeveelheid opgelost zuurstof in water versus temperatuur	
Figuur 45: Maximale hoeveelheid opgelost zuurstof in water versus temperatuur eigen data	
Figuur 46: Maximale hoeveelheid opgeloste zuurstof versus saliniteit en temperatuur	79
Figuur 47: Invloed van temperatuur op oplosbaarheid van zouten	80
Figuur 48: Gleidbaarheid versus temperatuur	81
Figuur 49: Geleidbaarheid versus temperatuur eigen data	82
Figuur 50: Conductiviteit en NaCl gehalte van water	

# Lijst van tabellen

Tabel 1: Vergelijking tussen 3 meest gebruikte wetenschappelijke methoden voor opgeloste-zuurstofbe	Vergelijking tussen 3 meest gebruikte wetenschappelijke methoden voor opgeloste-zuurstofbepaling		
	25		
Tabel 2: Bestanddelen van artificieel zeewater en hun percentages	50		
Tabel 3: Chemische samenstelling van S235 staal	51		
Tabel 4: Materiaaleigenschappen van S235 staal	51		
Tabel 5: Gemiddelde corrosiesnelheid in mm/jaar	61		
Tabel 6: Correlatiecoëfficiënten van belangrijkste factoren voor corrosiesnelheid	77		

# Afkortingenlijst

Afkorting	Betekenis		
BPG	Bruto globaal product		
4G	vierde generatie van mobiele-telecommunicatiestandaarden		
CR	Corrosiesnelheid (corrosion rate)		
ER Elektrische weerstand (electrical resistance)			
Fe[OH] <sub>2</sub> IJzer(II)hydroxide			
$Fe_2O_3$	Hematiet		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Magnetiet			
<i>FeO(OH)</i>	IJzer (III) oxide-hydroxide		
HOCl	Hypochloorzuur		
LPR	Lineare polarisatie weerstand (linear polarisation resistance)		
$Na_2SO_3$	Natriumsulfiet		
ORP	Oxidatie reductie potentiaal (oxidation reduction potential)		
рс	Hoofdcomponent (principal component)		
PCA	Hoopdcomponenten analyse (Principal Component Analyses)		
PSU	Practische hoeveelheid outgehalte (Practical Salinity Unit)		
RS	Vloeistof weerstand (Solution Resistance)		
UV	Ultra Violet		

# Verklarende woordenlijst

Woord	Betekenis
Luminofoor	een atoom of functionele groep in een chemische verbinding verantwoordelijk voor lichtgevende eigenschappen
Precipitaat	Afzetting, bezinksel

# Lijst van symbolen

Symbool	Naam	Definitie/omschrijving	SI-eenheid
ρ	Densiteit		Kg/m <sup>3</sup>
3	Afname van dikte		m
E	Potentiaal		V
F	Faraday constante	F=96485 Coulomb	С
g	Valversnelling	g= 9,81 m/s <sup>2</sup>	m/s <sup>2</sup>
	Stroom		A
J	Stroomdichtheid		A⋅m <sup>-2</sup>
Μ	Molaire massa	Gewicht per mol van een stof	g/mol
Ν	Getal van Avogadro	6,022*10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>	mol
R	Gasconstante	R= 8,31 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
S	Oppervlakte		m <sup>2</sup>
Т	Temperatuur		K

## Inleiding

De globale kost van corrosie wordt op 2.5 triljoen US-dollar geschat, wat gelijk is aan 3.4% van het bruto globaal product (BGP, voor 2020; Mazumder, 2020). Door het gebruik van corrosiepreventiemaatregelen wordt geschat dat er een besparing tussen de 15 en 35% mogelijk is. Dit is goed voor een besparing tussen de US\$375 en \$875 biljoen per jaar wereldwijd (Koch e.a., 2016). Voor de olie- en gasindustrie (zoals de productieplatformen in Noordzee) liggen de bedragen door corrosie nog hoger. Hier is tot wel 60% van de onderhoudskosten door corrosie veroorzaakt (data van 1993). Zelfs tot 90% van scheepsdefecten worden aan corrosie toegeschreven (Melchers, 1999). De consequenties van corrosie zijn niet enkel beperkt tot het economische aspect, ook kan het falen van constructies door corrosie een gevaar betekenen voor personeel werkende op deze constructies, of vergaande gevolgen hebben voor het milieu bij het bezwijken van cruciale delen op boorplatformen (Mazumder, 2020). Staal is nog steeds een heel belangrijk materiaal voor de hedendaagse samenleving. Daarom is het belangrijk te blijven onderzoek doen naar ecologisch bewustere manieren om staal te creëren, het materiaalverlies van staal te vertragen. Om dit materiaalverlies op een zo efficiënt mogelijke manier te kunnen beperken is het essentieel te weten welke factoren effect hebben op de corrosiesnelheid, en hoe groot het effect van deze actoren is op de corrosiesnelheid. Met deze kennis is het in de toekomst mogelijk om periodes van versnelde corrosie te vermijden (Psaraftis, 2002), vooral met het oog op industriële en maritieme toepassingen (Solorzano, 2018). Momenteel zijn er al systemen in gebruik voor het meten van corrosie zoals visuele inspecties of metingen van de elektrische weerstand van metalen (al dan niet via sensoren). Het gebruik maken van visuele inspectie om corrosie te meten is echter een dure methode. De prijs voor een duiker die gedurende een dag visuele inspecties uitvoert, varieert tussen de 8000-9000 euro per dag. Boven op deze prijs is het in de meeste gevallen ook nodig om de bedrijfsactiviteiten stil te leggen voor men dit soort inspecties kan uitvoeren. Ook zijn er al verschillende systemen die werken met allerlei sensors, om een goedkopere manier van corrosiemetingen te kunnen handhaven. Het grootste deel van deze sensoren meet direct de corrosiesnelheid, gebaseerd op verschillende chemische principes, zoals de aanwezigheid van een corrosiestroom (Berradja, 2019a), of het bepalen van de dikte van het staal door akoestische meting

(Jirarungsatian & Prateepasen, 2010) of door gebruik van radiografie (Edalati, Rastkhah, Kermani, Seiedi, & Movafeghi, 2006).

Sommige van deze sensoren worden geïntegreerd tijdens de ontwerpfase van metalen constructies. Dit is echter niet genoeg om een volledig overzicht van het corrosieprobleem te kunnen vormen. Waar geen van deze systemen in slaagt, is ook het volgen/meten van de omgevingsfactoren die een belangrijke invloed hebben om de corrosiesnelheid.

## 1. Literatuur

# 1.1. Wat is corrosie

Corrosie is de niet-opzettelijke aantasting van een materiaal door de reactie van het materiaal met zijn omgeving. In deze thesis gaat het dan over de aantasting van een metaal op een manier die niet wenselijk is (Marcus, 2011).

Metaal wordt in de natuur in een laag energetische toestand teruggevonden. In het geval van ijzer gaat het dan over ijzer-oxiden. In deze laagenergetische toestand is het materiaal ook stabiel. Om van deze ijzeroxiden om te zetten naar staal moeten een hele reeks stappen doorlopen worden.

# 1.2. Elektrochemische corrosie

Elektrochemische corrosie is een combinatie van reductie- en oxidatiereacties, waarbij vooral de interactie tussen een metalen oppervlak en de het oppervlak omringende vloeistof, van belang is. De meeste corrosieprocessen vinden plaats bij een enkel grensvlak/raakvlak. Dit is ook het geval voor de meest simpele vorm van dit systeem, een ondergedompeld metalen plaatje in een elektrolyt. Het is ook direct duidelijk dat er in of uit dit gesloten systeem geen netto elektrische stroom kan vloeien. Dit betekent echter niet dat er geen elektrochemische reactie plaatsvindt op het grensvlak. Op dit grensvlak gebeurt er een uitwisseling van elektronen. Het afstaan van deze elektronen is wat oxidatie genoemd wordt. Het is belangrijk op te merken dat dit niet noodzakelijk te maken heeft met zuurstof (Lerner & Lerner, 2004). Het opnemen van deze elektronen heet reductie. Eén enkele reductie of oxidatie-reactie vormt een half-cel, al is er nood aan beide reacties om het volledige stroompad te voltooien. Eens dit stroompad volledig voltooid is en beide reacties doorlopend plaatsvinden, is er sprake van een elektrochemische cel (*CORROSION ATLAS*, 2018;Stansbury & Buchanan, 2000).

De wet van Faraday beschrijft de relatie van de elektrische lading die wordt overgedragen en de hoeveelheid massa die op hetzelfde moment getransformeerd wordt, wat de relatie geeft tussen de corrosiesnelheid en de corrosiestroom bij uniforme corrosie. Voor een ijzeren plaat die een uniforme corrosie ondergaat (Figuur 1), volgens de reactie in vergelijking 1,

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
 (1)

geldt dat de corrosiestroomdichtheid (de corrosiestroom genormaliseerd per eenheid van oppervlak, zodat deze onafhankelijk is van de grootte van het metalen oppervlak) die overeenkomt met het verbruik van een bepaalde hoeveelheid *Fe* (mol) per tijdseenheid en per oppervlakte-eenheid met behulp van de wet van Faraday als volgt kan worden uitgedrukt (Cottis & Shreir, 2010):

$$\frac{1}{S}\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{j}{2F} \tag{2}$$

waarbij S de oppervlakte van het metaal voorstelt (in m<sup>2</sup>),  $\frac{\Delta n}{\Delta t}$  de hoeveelheid ijzer(in mol) die per tijdseenheid wordt verbruikt, *j* de corrosiestroomdichtheid (in C s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) en waarbij *F* de Faradayconstante is (96 485 C). Deze constante komt overeen met de elektrische lading van een mol elektronen,

$$F = -Ne \tag{3}$$

waarbij *N* het getal van Avogadro voorstelt  $(6,022 \times 10^{23} mol^{-1})$  en *e* de lading van een elektron  $(-1,602 \times 10^{-19} C)$ .

De eerder opgegeven reactie voor ijzer kan veralgemeend worden naar een algemene formule voor de anodische reactie van een metaal zoals weergegeven hieronder (Roberge, 2008).

$$M(s) \to M^{n+} + n. e^{-} \tag{4}$$

Van de wet van Faraday wordt voor corrosie-onderzoek meestal een andere variant gebruikt die interessanter is. Deze variant heeft als voordeel dat de corrosiesnelheid gegeven wordt in dikteverlies van het materiaal per jaar:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{j}{2F} \frac{M}{\rho} \tag{5}$$

waarbij *M* de molaire massa is van het corroderende materiaal (in g/mol) en  $\rho$  de densiteit (in g cm<sup>-3</sup>); verder staat  $\varepsilon$  voor de afname van de dikte door het materiaalverlies (in m).

Deze anodische reactie van een metaal kan echter alleen blijven voortgaan als de vrije elektronen die gevormd worden, opgenomen worden door een kathodische reductiereactie. De kathodische reactie van waterige elektrolytoplossingen verschilt echter naar gelang de pH-waarde van de oplossing. De kathodische reactie voor een elektrolyt in een zure omgeving, dit wil zeggen met een pH-waarde die onder 7 licht, creëert vooral een reductie van waterstofionen weergegeven in vergelijking 6:

$$2H + 2e = H_2 \tag{6}$$

De kathodische reactie voor een neutraal of basisch milieu ziet er echter helemaal anders uit. Het gaat hier dus over een pH-waarde van 7 of meer. In dit geval gaat er hoofdzakelijk een reductie plaats vinden van de gedissocieerde zuurstof:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- \tag{7}$$



Figuur 1: Schematische voorstelling van de elektrochemische reacties bij de corrosie van staal

Bron: CORROSION ATLAS, 2018

Zoals reeds eerder vermeld zal er in een zuur milieu in de reductie-reactie eerder waterstof gevormd worden. Deze zuurcorrosie reactie kan echter nog versneld worden door de aanwezigheid van oxidanten zoals bijvoorbeeld zuurstof. Dit effect wordt op figuur 2 voorgesteld.



Figuur 2: Corrosiesnelheid van staal in functie van pH en opgeloste zuurstof Bron: CORROSION ATLAS, 2018

#### 1.2.1. Raakvlak tussen het metaal en de elektrolytoplossing

De corrosiereacties die zich aan het oppervlak van een metalen elektrode in een elektrolyt afspelen, kunnen worden voorgesteld via het model van Nernst. Dit bestudeert de processen op het raakvlak tussen het metaal en het elektrolyt. Ruwweg kan dit in twee delen worden verdeeld (Figuur 3), een deel waarin de oxidantia vanuit de bulk van het elektrolyt naar het metaaloppervlak gevoerd worden via convectiestromen, en een deel vlakbij het metaaloppervlak, waar diffusie van deze oxidantia het snelheidsbepalende proces is.

Het Nernstmodel stelt inderdaad dat, ondanks de aanwezigheid van convectie (zoals in elke vloeistof) er een regio is dicht bij het raakvlak, de Nernstlaag genoemd, waar de convectiekrachten verdwijnen aangezien de beweegsnelheid van het elektrolyt aan het grensvlak quasi nul is (Figuur 3). Dit is het gevolg van visco-elektrische krachten die voorkomen dat de vloeibare fase langs de vaste fase glijdt op het grensvlak, en de stroomsnelheid van de vloeistof afneemt naarmate deze dichter bij het metaaloppervlak komt. Er bestaat volgens dit model een discontinuïteit tussen de bulk van de vloeistof en deze Nernstlaag: waar er elders, in de bulk van de vloeistof, mag van worden uitgegaan dat de concentratie aan oxidantia (en andere reagentia)

homogeen is, bestaat er binnen deze Nernstlaag een duidelijke gradiënt in de concentratie van de oxidantia; deze concentratie neemt af in de richting van het metaaloppervlak (Cottis & Shreir, 2010).



Figuur 3: Vereenvoudigde voorstelling van het raakvlak tussen metaal en elektrolyt volgens het massatransportmodel van Nernst

Bron: Cottis & Shreir, 2010

Deze overdracht van massa (en lading, na reactie) gaat gepaard met een uitwisseling van energie. De uitwisseling van massa en dus ook van energie in deze Nernst-laag kan worden beschreven via de Nernst-vergelijking (Cottis & Shreir, 2010). Dit is tevens de algemene formule voor de anodische reactie van metaal. Onderstaande vorm is de vorm van de Nernst-vergelijking die in corrosieonderzoek het meest gebruikt wordt:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{n.F} . ln[M^{n+}]$$
 (8)

waarbij  $E_{eq}$  staat voor de potentiaal van de elektrode bij evenwicht,  $E^0$  voor de standaard potentiaal van de elektrode,  $[M^{n+}]$  staat voor de concentratie van de metaalionen (ontstaan tijdens de corrosiereactie),in mol L<sup>-1</sup>. R staat voor de gasconstante (8,31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), F voor de constante van Faraday (96 485 C mol<sup>-1</sup>), n voor het aantal overgedragen elektronen in de reactievergelijking en T voor de temperatuur (in K). Het is direct duidelijk dat deze formule, in deze vorm, geldt voor de

algemene anodische reactie van een metaal. Meestal wordt er echter nog een kleine omzetting gedaan naar de decimale logaritmische schaal omdat dit makkelijker werkt. (Cottis & Shreir, 2010) Via de uitdrukking

 $RTln(10)/F = 0,059 V bij 25^{\circ}C$ 

geeft dit:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log[M^{n+}]$$
 (9)

Deze ladingsoverdracht vindt plaats aan het grensvlak tussen het metaal en de elektrolyt. Door het koppelen van twee halfcellen ontstaat vervolgens de corrosiepotentiaal van het metaal-elektrolytsysteem. Corrosie treedt dan op van zodra er geen elektrochemisch evenwicht is, wat wil zeggen dat er een  $M^{n+}$ concentratieverschil is tussen de omgeving vlak bij het raakvlak en de rest van de elektrolytoplossing (*CORROSION ATLAS*, 2018).

De Nernstvergelijking kan zo ook worden toegepast op redoxreacties in verschillende milieus, en op complexere reacties, zoals de reactie van ijzer in een waterig milieu met een redelijk hoge concentratie zouten ( $Cl^{-}$ ). Daarbij speelt zich, in aanwezigheid van een passend oxidans, volgende reactie af (Cottis & Shreir, 2010):

$$Fe + Cl^{-} \rightleftharpoons FeCl^{+} + 2e^{-}$$
 (10)

De Nernstvergelijking voor deze halfreactie is dan:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[FeCl^-]}{Cl^-}$$
(11)

wat eigenlijk vlot vereenvoudigd en veralgemeend kan worden naar

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \cdot ln \left[\frac{Ox}{Red}\right]$$
 (12)

waarbij *E* staat voor de potentiaal van de elektrode,  $E^0$  voor de standaard potentiaal van de elektrode, *R* voor de gasconstante, *T* voor de temperatuur in Kelvin, *F* voor de Faradayconstante, *n* voor het aantal reagerende elektronen per atoom en  $\left[\frac{Ox}{Red}\right]$  voor de verhouding in concentratie tussen oxidanten en reductanten. Bij elke

elektrochemische reactie wordt de halfcel met de lagere potentiaal geoxideerd, en de halfcel met de hogere potentiaal tegelijkertijd gereduceerd. Verder wordt de corrosiepotentiaal sterk beïnvloed door het oxiderende of reducerende karakter van de elektrolyt. Sterker oxiderende omstandigheden normaal zullen resulteren in een hogere corrosiepotentiaal (Marcus, 2011).

# 1.3. Fysicochemische parameters bepalen corrosiesnelheid

Niet enkel de concentratie aan reagentia in het elektrolyt bepalen de snelheid van de corrosiereactie. Verschillende omgevingsvariabelen beïnvloeden het gedrag van het corrosiesproces, zoals temperatuur, pH en de aanwezigheid van zuurstof.

# 1.3.1. Invloed van temperatuur op corrosie

Temperatuur kan de corrosiesnelheid sterk beïnvloeden, zowel direct, door het corrosieproces te versnellen, als indirect, door de vorming van aanslag/neerslag of het beïnvloeden van de stroom of de vluchtigheid van gassen. Meestal leidt een temperatuurverhoging tot een direct hogere corrosiesnelheid omdat elektrochemische reacties meestal sneller plaatsvinden bij hogere temperaturen. Temperatuurstijgingen voegen energie toe aan de reacties in het systeem, wat voor een toename van corrosiesnelheid zorgt. Dit wordt aangetoond door het feit dat in de Nernst-vergelijking temperatuur één van de termen is die in de teller van de breuk staat (Cottis & Shreir, 2010).

Tevens heeft de temperatuur van water een rechtstreekse invloed op de geleidbaarheid, zeker tot en met een temperatuur van 30°C (Figuur 4; Hermans, Nguyen, Robert, & Revil, 2014), wat op zich weer een secundair effect heeft op de corrosiesnelheid (zie 1.2.2).



Figuur 4: Watertemperatuur vs. conductiviteit

Bron: Hermans e.a., 2014

Een voorbeeld van het indirect effect van temperatuur is bijvoorbeeld het feit dat temperatuur mede bepaalt hoe de samenstelling van een gevormde ijzercarbonaat laag is en of deze kan helpen de corrosiesnelheid te verminderen of niet(Lin, Zheng, Bai, & Zhao, 2006).

Verder zorgt een verhoging van de temperatuur en ook voor dat de oplosbaarheid van zuurstof in het water lager is, en zorgt dit voor een verlaging van de viscositeit van het water wat er op zijn beurt voor zorgt dat er vlotter, en meer diffusie en transport van reactanten en reactieproducten is nabij het oppervlak van het metaal(Hawraa, Adnan A., & Amjed A., 2018).

## 1.3.2. Invloed van geleidbaarheid op corrosie

Er is reeds geduid dat uniforme corrosie een elektrochemische reactie is, en hoe deze werkt. Het is duidelijk dat dit werkt via een elektrische stroom de geleidbaarheid een hele belangrijke parameter is. Als er gewerkt zou worden met gedestilleerd water waar zich geen ionen in bevinden, kan er geen stroom passeren door dit water en kan dus ook geen corrosie plaatsvinden. Een grotere geleidbaarheid betekent het vlotter laten doorgaan van een corrosiereactie en dus ook voor grotere corrosiesnelheden kan zorgen.

Een hoge conductiviteit alleen leidt niet per se tot corrosie. De geleidbaarheid kan echter wel de factor zijn die bepalend is voor de snelheid waar mee dit gebeurt. Een beperkte geleidbaarheid kan echter wel een remmende factor zijn in het corrosieproces, en een hoge geleidbaarheid is in staat de corrosiesnelheid te verhogen (Glass, Page, & Short, 1991), vermits de corrosiesnelheid (stroomdichtheid) bepaald wordt door het potentiaalverschil tussen de anode en de kathode, en de weerstand van de corrosiecel. Voor de totale weerstand van de cel is de weerstand van het elektrolyt een belangrijk onderdeel.



Figuur 5: De geleidbaarheid van water met NaCl bij verschillende NaCl concentraties

Bron: Widodo, Sela, & Santosa, 2018

#### 1.3.3. Invloed van zoutgehalte op de corrosie

Het zoutgehalte heeft een directe invloed op de geleidbaarheid en dus ook op de corrosiesnelheid (Figuur 5). Zout doet dit door op te lossen in water. Bij het oplossen in water gaat een zout een positief geladen kation en een negatief geladen anion vrijgeven. De ionen die hierbij ontstaan, zorgen voor elektrische geleidbaarheid in het water. Onderzoek geeft evenwel aan dat boven een zoutgehalte van 3% de corrosiviteit van het water door zout weer afneemt (Zakowski, Narozny, Szocinski, & Darowicki, 2014).

#### 1.3.4. Invloed van opgeloste zuurstof op corrosie

Zuurstof is een zeer belangrijk element voor corrosie. Zonder zuurstof kan de elektrochemische reactie heel moeilijk of zelfs niet plaats vinden. In neutrale, basische of zure omgevingen die blootgesteld zijn aan omgevingslucht wordt zuurstof tijdens het corrosieproces gereduceerd(Jones, 1996; Roberge, 2006).

Het gehalte aan opgeloste zuurstof in een corrosieve oplossing loopt mee op met de partiële druk van de zuurstof op het oppervlak van de oplossing volgens de wet van Henry (Daintith, 2008). Algemeen gezien wordt er gesteld dat een toename van de hoeveelheid opgeloste zuurstof ook een toename van de corrosiesnelheid initieert (Weirick, 1982; Roberge, 2008; Yan e.a., 2019).



Figuur 6: Dikteverlies door corrosie na blootstelling van één jaar, in functie van water temperatuur en opgeloste zuurstofconcentratie

Bron: Y. Garbatov, A. Zayed, & C. Guedes Soares, 2011

#### 1.3.5. Invloed van pH van het elektrolyt op corrosie

De pH-waarde van de elektrolyt gaat bepalen welke soort reactie er wordt opgewekt. In neutrale en alkalische elektrolyten kan het  $Fe^{2+}$  verkregen door de anodische reactie direct oxideren tot  $Fe^{3+}$  door de aanwezige zuurstof. Het kathodische reactieproduct  $OH^-$  reageert met het juist verkregen  $Fe^{3+}$ om  $Fe(OH)_3$  te laten neerslaan. Een deel van het  $Fe(OH)_3$ - precipitaat wordt gevormd door directe hydrolyse van  $Fe^{3+}$ .  $Fe(OH)_3$ -precipitaat is het hoofdbestanddeel van roodbruine roest. Een deel van het  $Fe(OH)_3$ -precipitaat gaat vervolgens  $Fe_2O_3$  en FeO(OH)vormen door hydrolyse of dehydratatie. Op hetzelfde moment kan FeO(OH) reageren met  $Fe^{2+}$  om het compacte  $Fe_3O_4$  te vormen dat beter gekend is als magnetiet. Dit zwarte magnetiet vormt een laag die de penetratie van geërodeerde ionen gaat tegenwerken. Dit is echter helemaal niet het geval bij  $Fe_2O_3$  en FeO(OH) deze vormen zijn zeer poreus, en kunnen makkelijk door corrosieve media worden gepenetreerd. Zodoende bieden deze producten geen weerstand tegen verdere corrosie. De reactie formules zijn als volgt (Roberge, 2006; Yan e.a., 2019).

Anodische reactie; 
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 (13)

Kathodische reactie;  $O^2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 

$$0^2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 (14)

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$
 (15)

$$4Fe(OH)_{2} + O_{2} + 2H_{2}O \rightarrow 4Fe(OH)_{3}$$
(15)  
$$2Fe(OH)_{3} \rightarrow Fe_{2}O_{3}H_{2}O + 2H_{2}O$$
(16)

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO(OH) + H_2O$$
 (17)

$$FeO(OH) + Fe^2 + 2e^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$
 (18)

Bij zure elektrolyten is het eerste tussenproduct van de reductie van zuurstof in de kathodische reductie-reactie de creatie van  $HO_2^{-[2]}$ . Dit wordt hierna onder de invloed van de zure omgeving omgezet tot  $H_2O_2$ , waarna de  $H_2O_2$  als volgende en laatste stap nog verder gereduceerd wordt tot  $H_20$  en  $H^+$ . Het gehele corrosieproces is in een zure omgeving een reductie-reactie en een continue verzuring, volgens vergelijkingen 19-24.

 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ (19) Anodische reactie; Kathodische reactie;

$$O_2 + e \longrightarrow O_2^- \tag{20}$$

$$O_2^- + H^+ \longrightarrow HO_2 \tag{21}$$

$$HO_2 + e \rightarrow HO_2^-$$
 (22)

$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2 \tag{23}$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$$
 (24)

Er is echter een manier om de negatieve correlatiecoëfficiënt tussen de corrosiesnelheid en de hoeveelheid opgeloste zuurstof te verklaren. Dit door dat er bij een opgeloste zuurstofgehalte van boven de 7 mg/L een ijzeren laag gevormd wordt die heel hardt lijkt op deze van magnetiet. Deze laag vermindert de anodische oplosstroom, waardoor dit dus het doordringen van waterstof tot het staal beperkt wordt. Wat ook de corrosiesnelheid beperkt. Verder meer kan in neutrale omgevingen een zeer laag opgeloste zuurstofgehalte zorgen voor de vorming van een  $Fe[OH]_2$ , deze laag hecht niet goed aan het metaal, waardoor er waterstof reductie plaats zal vinden onder deze laag (Liu, Li, Du, Wang, & Huang, 2010).

# 2. Doel van het onderzoek

Het onderzoeksdoel van deze thesis is het bepalen welke omgevingsfactoren een invloed hebben op de corrosiesnelheid van S235 laagkoolstofstaal. Dit onderzoek dient in instantie eerste te worden opgezet in een gecontroleerde laboratoriumomgeving om de verschillende omgevingsfactoren gericht aan te passen net als het medium waarin de stalen coupons ondergedompeld worden. Zo kunnen de stalen coupons voor langere periodes ondergedompeld worden in brak of zeewater. Deze kennis zal nadien de basis vormen voor een diepgravender algoritme, te voeden door data afkomstig van metingen onder realistische, industrieel relevante omstandigheden.

# 3. Opbouw van de proefopstelling

# 3.1. De tank

Er is geopteerd geweest voor een glazen tank waarin alle proeven plaats vinden. Deze tank is 99 cm lang en 50 cm breed en heeft wanden van 0,7 cm dik. Tijdens de experimenten is de tank altijd gevuld geweest met 150 liter water. De keuze voor glas was een evidente keuze, omdat glas geen negatieve effecten ondervindt van de proeven die uitgevoerd worden en zelf ook geen deel gaat uitmaken van een van de chemische reacties van de vloeistoffen die zich in de tank bevinden.

# 3.2. Elektrisch systeem

Deze tank werd uitgebouwd met een uitgebreid systeem van apparatuur waarmee de verschillende fysicochemische waterparameters worden ingesteld, en een aantal sensoren waarmee die parameters worden gemonitord. Om dit systeem op een duidelijke en overzichtelijke manier over te brengen wordt het hier beschreven vanaf de algemene voedingsbron, en tevens ook de aarding, naar de verbruikers toe. De voedingsstroom wordt vanuit de aansluitingen op het elektrische net (nummer 6 en 7 (niet aangesloten) op Figuur 7) via een centrale zekeringskast geleid waar deze voedingsstroom wordt doorgegeven aan een reeks stopcontacten (nummer 1 tot en met 5 op Figuur 7).



Figuur 7: Zekeringskast en aansluitingen visuele representatie

Bron: eigen werk

Op deze stopcontacten worden dan de verschillende meet- en regelinstrumenten aangesloten.

# 3.2.1. Stopcontact 1 naar LPR probe 1

Op het éérste stopcontact (nummer 1, Figuur 7 en 8) wordt de lineare weerstandssensor (linear resistance probe, LPR, nummer 1.3) aangesloten. Deze sensor zit ondergedompeld in het water in de testtank. Tussen het stopcontact en de sensor zit een Cosasco 9030 plus data logger (nummer 1.2 op Figuur 8). Verder is dit geheel ook aangesloten op een computer (1.4) met een scherm (1.5) die de data kan uitlezen, visualiseren en het mogelijk maakt om berekeningen te doen met deze data. De aansluiting van deze LPR-probe is duidelijk voorgesteld in de vorm van een blokdiagram (figuur 8).



Figuur 8: Schema van de elektrische voeding naar de LPR-probe

Bron: eigen werk

## 3.2.2. Electrical Resistance Probe

Tijdens het overgrote deel van de experimenten was naast de voornoemde LPR-probe een elektrische weerstandssensor (*electrical resistance probe*, ER) aangesloten. Deze sensor werd direct in de zekeringkast zelf aangesloten op het elektriciteitsnetwerk. Hierdoor is deze dus niet aangesloten op een van de genummerde stopcontacten uit figuur 7. Bij de schematische blokvoorstelling zal het begin aansluitingspunt daarom ook anders genummerd zijn en een andere kleur hebben net zoals in Figuur 10.



Figuur 9: Schema van de aansluiting van de ER-probe

Bron: eigen werk

## 3.2.3. Netspanning naar LPR probe 2

In de proefopstelling is ook tijdelijk gebruik gemaakt van een tweede LPR-probe. Deze is ons tijdelijk in bruikleen gesteld geweest door de Ugent (Figuur 10). Hiervan is gebruik gemaakt geweest om te zien of er verschillen waren tussen de metingen van de twee verschillende LPR-probes, en of de verkregen metingen verschilden naargelang de duur van de onderdompeling van de probe. Doordat deze probe slechts tijdelijk aanwezig was in de proefopstelling had deze geen eigen aansluiting, maar werd de aansluiting van de ER-probe gebruikt (figuur 9).



Figuur 10: Schema van de elektrisch voeding naar een bijkomende LPR-probe

Bron: eigen werk

# 3.2.4. Aansluitingen op stopcontact 2

Op stopcontact 2 (Figuur 7) werd een verdeelstekker aangesloten, zodat er indien nodig extra apparatuur kon aangesloten worden naast de reeds bestaande belasting op de zekeringskast.





Bron: eigen werk

De stopcontacten aanwezig in deze verdeelstekker (Figuur 11) werden ook benut, één daarvan werd gebruikt voor een datacollector DT 80 series 3, die uiteindelijk niet nuttig was en niet gebruikt werd. De andere twee stopcontacten werden gedurende de experimenten voor verschillende, wisselende doeleinden ingezet.

## 3.2.5. Aansluiting stopcontact 3

Op stopcontact 3 (Figuur 7) werd enkel een aansluiting gemaakt zodat dit een stopcontact wordt waarnaar de stroomtoevoer afgezet kan worden (Figuur 12). Dit zorgt ervoor dat ongeacht welke verbruiker er aangesloten wordt deze altijd uitgezet kan worden, dit zonder dat de verbruiker uit het elektrische circuit gehaald dient te worden. Verder werd er hier geen eindverbruiker op aangesloten.





#### 3.2.6. Aansluitingen op stopcontact 4

Ook op stopcontact 4 (Figuur 7) is een verdeelstekker aangesloten om meer stopcontacten te hebben en meer instrumenten aan te kunnen sluiten op de proefopstelling. Deze extra stopcontacten werden alle drie gedurende het gehele experiment gebruikt om de uv filter, de pomp en het aquarium verwarming op aan te sluiten (Figuur 13). Dit maakte het mogelijk om het water in de proefopstelling te verwarmen op een contante temperatuur, een stroom te creeren en bacteriën in het water te doden met de UV-filter.



## 3.2.7. Aansluiting op stopcontact 5

Op stopcontact 5 (Figuur 7) werd enkel een aansluiting gemaakt zodat dit een stopcontact wordt waarnaar de stroomtoevoer afgezet kan worden (Figuur 14). Verder werd er hier geen eindverbruiker op aangesloten.



Figuur 14: Stopcontact 5 naar eindgebruiker

Bron: eigen werk

# 3.2.8. Aansluiting van de probe voor het opvolgen van de fysicochemische parameters in het bassin

Voor het opvolgen van de fysicochemische parameters in het testbassin werd gebruik gemaakt van de Aquaread-multiprobe AP 2000 (Aquaread, UK; Eijkelkamp, Nederland). Deze probe (Figuur 15) maakt geen deel uit van het elektrisch systeem dat is aangesloten op de zekeringskast en het elektriciteitsnet. Deze sensor heeft zijn eigen stroomvoorziening en gebruikt 2 type D-batterijen. Verder zendt deze sensor alle verzamelde data via 4G naar een online platform, via een in de sensor verwerkte datatransmitter.



Figuur 15: Aansluiting van de Aquaread-probe in het testbassin

Bron: eigen werk

De AP20000-probe heeft een grote verscheidenheid aan interne sensoren die verschillende parameters kunnen opvolgen: een temperatuurssensor, een ORP-sensor, een pH sensor, een opgelostezuurstofsensor en een *Cl*<sup>-</sup>sensor. De werking van deze sensoren wordt uitgebreid besproken in hoofdstuk 4.5.

# 3.3. Vloeistof omloop

De doorvoer van vloeistof doorheen het testbassin (Figuur 16) vertrekt vanuit de tank zelf. Van daaruit wordt het water aangezogen door een pomp (2) en passeert daarna door een UV filter (4). Deze filter is mee in de water omloop gezet om zoveel mogelijk algen te doden en zo het water zo helder en schoon mogelijk te houden. Na passage doorheen de UV-filter gaat het water door de koeler (Blue Marine, 5). Tenslotte keert het water terug naar de tank. Alle leidingen in deze omloop hebben een diameter van 13mm of wel 1/2<sup>e</sup> inch., behalve de leidingen in de koeler en uv-filter zelf. De diameters van deze zijn niet gekend.


- Aanzuiging
  Pomp
  Leeg
  Uv-Filter

- 5. Koeling

Figuur 16: Wateromloop in en rond het testbassin

Bron: eigen werk

# 4. Opbouw van de omgevingssensor AQUAREAD AP 2000

## 4.1. Opgeloste-zuurstofsensor

Opgeloste-zuurstof verwijst naar de hoeveelheid gasvormig zuurstof (O<sub>2</sub>) in een vloeistof die deelneemt aan biochemische of fysiologische processen. Zuurstof komt de vloeistof binnen door directe opname uit de atmosfeer, door snelle bewegingen, of door moedwillige toevoeging (Fondriest Environmental, Inc, 2013). De hoeveelheid opgeloste-zuurstof in water is een goede indicator voor de kwaliteit van het water. Voor dit onderzoek is er samenwerking met partners en bij aankoop van de sensoren hebben we een optische opgeloste-zuurstofsensor besteld. Een optische sensor heeft als voordeel een kleine sensor te zijn die geen zuurstof verbruikt om meetresultaten te bekomen (Shehata, Azab, Kandas, & Meehan, 2015). Verder vragen deze sensoren ook veel minder onderhoud en voeren ze makkelijker lange tijd na elkaar metingen uit dan elektrochemische opgeloste-zuurstofsensoren.

Tabel 1: Vergelijking tussen 3 meest gebruikte wetenschappelijke methoden voor opgeloste-zuurstofbepaling

Bron:	(Wei	e.a	2019)
2.0	1	····,	

	Winklor Mothodo	Clark Mothodo	Fluorescentie	
		Clark Methode	Uitdoving Methode	
	Wordt gebruikt als referentie methode, deze methode heeft dus de grootste nauwkeurigheid.	Goede	Geen beïnvloeding	
		nauwkeurigheid	door waterkwaliteit	
		maar metingen	of	
Drasisio		worden beïnvloed	elektromagnetische	
Precisie		door waterkwaliteit	variaties. Deze	
		en	methode heeft dus	
		elektromagnetische	een grote	
		interferentie.	nauwkeurigheid.	
		Bij deze methode		
Responstijd	Dit is een complexe	dient de electrode	Heeft een enorm	
	laboratoriummethode	gepolariseerd te	snelle reactietijd,	
	en vraagt dus veel	worden dus de	kan om slecht ms	
	tijd.	reactietijd is lang (5	gaan.	
		a 15 min)		

Zuurstofverbruik	Het proces verbruikt zuurstof.	De redoxreactie aan de electrode verbruikt zuurstof.	Dit is een omkeer baar proces dat geen zuurstof verbruikt.
Meting op afstand	Meestal moeten waterstalen genomen worden en in een labo geanalyseerd worden, gaat dus niet makkelijk op afstand.	Kan op afstand gebruikt worden maat door verstoring het door sturen van het signaal neemt de onnauwkeurigheid toe.	Slechts een heel lage verstoring door het meten op afstand, de nauwkeurigheid blijft bewaard.
Onderhoud	Heeft geen onderhoud nodig.	Heeft regelmatig onderhoud nodig	Heeft zelden onderhoud nodig.
Interferentiefactoren	Troebel water, ijzerionen, etc.	pH schommeling, elektromagnetische storingen, etc.	<i>Cl</i> <sup>-</sup> , etc.
Toepassingen	Laboratoriumomstandi gheden met beperkt aantal stalen.	Landbouw, visserij, biologische geneeskunde, etc.	Biowetenschappen, sterke elektromagnetische interferentie, in extreme omgevingen.

## 4.1.1. Werking van een optische opgeloste zuurstof sensor

De Aquaread sensor werkt op basis van het fluorescentie uitdovingsprincipe. Het uitdoven van de fluorescentie gebeurt na de botsing met zuurstof moleculen. Nadat een fluorescente stof, meer bepaald de luminofoor, bestraald wordt met zichtbaar of ultraviolet licht van een specifieke golflengte en dit absorbeert, krijgen de elektronen in de luminofoor energie en worden ze zo opgeladen. Deze opgeladen elektronen geven deze energie weer vrij in de vorm van rode fotonen om zo weer naar hun oorspronkelijke energietoestand terug te keren. Indien er geen zuurstof in de oplossing zit, keert zo goed als alle energie terug. Als er wel zuurstof in de oplossing zit en er een verlies van de teruggekeerde energie of een vertraagde terugkeer van de energie is, kan dat een fase-verschuiving veroorzaken. Dit stemt overeen met een verminderde

fluorescentie-intensiteit of fluorescentielevensduur die op de interface wordt gegenereerd (Wei e.a., 2019).

Deze sensor bestaat dus uit een excitatielichtbron, een substraatfilm die is bevestigd aan fluorescentiegevoelige stoffen en een opto-elektronisch detectie-element. De uitdovingsreactie van de fluorescentie treedt op aan het raakvlak van de substraatfilm wanneer de fluorescentiesensor in een vloeistof gebracht wordt en wordt gestimuleerd door de lichtbron. In de sensor zit ook een rode led. Deze wordt gebruikt als referentie door de opto-elektronische detector om de faseverschuiving en het intensiteitsverschil te meten tussen terugkerende fotonen en het licht van de rode led (Ramamoorthy, Dutta, & Akbar, 2003).

## 4.2. Temperatuursensoren

Voor het meten van temperatuur bestaan er twee grote groepen van sensoren, enerzijds de optische sensoren en anderzijds de weerstandssensoren.

Een optische temperatuursensor maakt gebruikt van glasvezelsensoren. Deze sensoren zijn verdeeld in twee grote groepen: de intrinsieke en extrinsieke sensoren. Het grote verschil tussen deze twee soorten sensoren is het al dan niet gebruiken van een extra detectie-element. In de intrinsieke sensoren fungeert de optische vezel zelf als detectie-element. De vezel wordt dus direct beïnvloed door de meetstof bij dit soort sensoren. Bij de extrinsieke sensoren wordt een externe transducer gebruikt, dit wil zeggen dat de vezel eenvoudig het licht van en naar de het detectie-element leidt. Er wordt een verschil gemaakt in de soorten glasvezeltemperatuursensoren op basis van de werkingsprincipes. Er zijn drie belangrijke types:

- Intensiteitgemoduleerde temperatuurssensoren zijn gebaseerd op het principe dat een verandering van een fysieke parameter, zoals een temperatuurverandering ook zorgt voor een verandering in de ontvangen hoeveelheid licht in de optische vezels van de sensor.
- Fasegemoduleerde temperatuurssensoren zijn gebaseerd op het principe van het vergelijken van de fase van licht in de sensorvezel met een referentievezel in een interferometer.
- Golflengtegemoduleerde temperatuurssensoren zijn gebaseerd op het principe dat een fysieke verstoring zoals temperatuur of spanning de gereflecteerde golflengte van het licht verandert.

Over het algemeen bieden fasegemoduleerde en golflengtegemoduleerde sensoren veel nauwkeurigere metingen dan intensiteitgemoduleerde sensoren, maar ten koste van veel duurdere ontvangerers.

In de Aquaread-handleiding wordt er echter éénmalig vermeld dat de temperatuursensor in hars ingekapseld is. Dit doet het vermoeden bestaan dat er in deze Aquaread geen optische temperatuurssensor zit, maar een posistieve of negatieve temperatuurscoëfficiëntsensor.

Bij de negatieve temperatuurscoëfficiëntsensor wordt de weerstand verminderd als de temperatuur toeneemt; bij de positieve temperatuurscoëfficiënt is dit juist het omgekeerde. De meeste van dit soort temperatuurssensors hebben een bereik van - 55°C tot 200°C. Alle testen die uitgevoerd worden tijdens dit onderzoek bevinden zich zeker binnen dit bereik. Binnen dit redelijk grote temperatuursbereik is de nauwkeurigheid van de sensor echter niet heel groot.

De werking van dit soort sensor kan het op de meest simpele manier benaderd worden met een eerste ordeproces

$$dR = k \,.\, dT \tag{25}$$

waarbij k de negatieve temperatuurscoëfficiënt voorstelt, dR de verandering in weerstand en dT de verandering van de temperatuur voorstelt. De curve tussen de temperatuur en de weerstand zijn normaal niet linear, wat problemen oplevert. Gelukkig worden al deze problemen tegenwoordig al volledig opgelost door digitale elektrische schakelingen te gebruiken.

Voor een grotere nauwkeurigheid wordt gebruik gemaakt van de Steinhart-Hart formule die in 1986 gepubliceerd werd (Steinhart & Hart, 1968).

$$\frac{1}{T} = A + B . \ln(R) + C . (\ln(R))^3$$
(26)

Hier stelt R het natuurlijke logaritme van de weerstand voor bij een specifieke temperatuur T in Kelvin. A, B en C stellen coëfficiënten voor die afgeleid zijn uit experimentele data. Normaal wordt gegeven door de maker van de transistor die in de sensor gebruikt wordt. Indien men boven op het gebruik van deze formule ook een verkleining van het temperatuurbereik tot tussen de 0°C en de 100°C toepast, bekomt men de nauwkeurigheid van 0,01°C over een bereik tussen de 0°C en 100°C.

## 4.3. PH sensor

## 4.3.1. De pH schaal

Het uitgangspunt voor de pH schaal is zuiver water, waarvan aangenomen wordt dat dit neutraal is. De pH-waarde van zuiver water is dus 7. Hierbij dient echter ook vermeld te worden dat het bovenstaande enkel correct is voor zuiver water op een temperatuur van 25°C. Bij temperaturen die verschillen van 25°C zal ook de pH waarde voor zuiver water verschillend zijn van 7 (Figuur 17). Een temperatuursgebonden ijking of een temperatuursgecorrigeerde uitlezing zijn daarom van groot belang voor het correct uitlezen van deze meetwaarden.



Figuur 17: PH waardes van zuiver water in functie van de temperatuur

Bron: Yokogawa Electric Coporation, 2014

## 4.3.2. Meten van de pH

Bij de meetmethoden voor pH metingen kan men twee grote groepen onderscheiden: colorimetrische pH metingen, gebaseerd op kleur en kleurverandering, en

potentiometrische methoden, op basis van spanningsverschillen. Deze laatste kunnen dan verder onderverdeeld worden in twee groepen, de pure potentiometrische methode, en de semi-conductieve sensor methode.

Bij de potentiometrische methode maakt men meestal gebruik van een pH-gevoelige glassensor. Andere sensoren (bv. semi-conductieve sensoren) worden gebruikt als een glassensor niet acceptabel is (Yokogawa Electric Coporation, 2014).

## 4.3.3. Het principe van potentio-metrische pH-metingen

Het principe van dit soort metingen kan vlot uitgelegd worden met wet van Nernst. Nernst heeft ontdekt dat er een potentiaalverschil ontstaat tussen een metalen voorwerp en een oplossing waarin er zich ionen bevinden van hetzelfde metaal, eens het object in de oplossing wordt ondergedompeld. Deze metingen gebeuren dus volgens de principes uitgelegd in hoofdtsuk 1.2.

### 4.3.4. De waterstofelektrode



Figuur 18: De structuur van pH glas

Bron: Yokogawa Electric Coporation, 2014

Het bekendste type pH-elektrode is de klassieke glaselektrode. Deze hebben alle de eigenschap om als ze ondergedompeld zijn in een waterige oplossing, metaalionen van de glasstructuur uit te wisselen met  $H^+$ -ionen uit de omgevende oplossing Doordat de  $H^+$ atomen gebonden zijn aan een  $H_20$  molecule en niet vrij in de oplossing zitten, zal de samenstelling en structuur van het poreuze zuur zelf ook veranderen, doordat er een uitwisseling met grotere  $H_30$  +-ionen zal plaats vinden.

Als gevolg van deze reactie zal er aan soort van "gel-laag" ontstaan op het oppervlak van het glazen membraan. Deze gel-laag is het equivalent van het metaal bij de Nernst vergelijking, en is daarom essentieel voor een goede werking van de glazen sensor. Na 1 à 2 dagen is de toestand van de geleiding in evenwicht en heeft de resulterende gel-laag een dikte tussen de 10 en 40 nanometer. De dikte van deze laag hangt af van verschillende factoren zoals de precieze samenstelling van het glas en de temperatuur van de oplossing waarin de sensor zich bevindt (Reiss & Heller, 1985; Yokogawa Electric Coporation, 2014). Nadat er een evenwicht bereikt is en de concentratie van waterstof buiten het glas en deze binnen de gel-laag gelijk zijn, zal er dus ook geen transport van  $H^+$ ionen meer plaatsvinden. De spanning over het glazen membraan is dan ook 0 volt.

Als de concentratie van waterstofionen in de twee fases verschilt van de concentratie in de oplossing, zal er een transport plaatsvinden van waterstofionen. De beweging van de ionen zal een impact hebben op de neutraliteit van de gel-laag. Als een gevolg hiervan zal er een voltage ontstaan die het verdere uitwisselen van *H*<sup>+</sup>ionen zal verhinderen. De waarde van dit voltage hangt af van de concentratie waterstofionen in de oplossing. Vermits het voltage niet direct gemeten kan worden zal het nodig zijn om een extra pH onafhankelijke referentiepotentiaal in het meetcircuit te plaatsen. Deze toevoeging laat toe om het potentiaalverschil te meten over het glazen membraan.

### 4.3.5. Samenstelling van de glazen pH-sensor

Normaal heeft de glazen elektrode een peervormig gedeelte (*bulb*) waarvan het omhulsel van speciaal pH-glas gemaakt is en vervolgens op de glazen tube vastgesmolten wordt (Figuur 19). Het peervormige glazen omhulsel is altijd gevuld met een bufferoplossing. In deze bufferoplossing is een referentiepen geïnstalleerd die uitsteekt. Het referentiesysteem is compleet gescheiden van alle andere onderdelen in de elektrode, en is verbonden met de plug van de elektrode via een in het glas gelaste platinadraad. Dit zorgt ervoor dat de buffervloeistof in de bulb onmogelijk in andere delen van de sensor kan doordringen. Omdat het glazen membraan een hoge weerstand (impedantie) heeft wordt er een geïntegreerd metalen scherm aangebracht, om elektrische interferentie te voorkomen (Yokogawa Electric Coporation, 2014).







### 4.3.6. Samenstelling van de referentie elektrode

Zoals al eerder vermeld ontdekte Nernst dat als een combinatie van een metaal zijn onoplosbaar zout, en het metaal zelf samen in een zoutoplossing voorkomen er een constante potentiaal ontstaat van een tot enkele millivolt groot. Wanneer deze combinatie direct in een procesvloeistof ondergedompeld wordt, kan er mogelijks "vergiftiging" optreden door de aanwezigheid van andere ionen in de vloeistof.

Ook kan het referentiesysteem worden beïnvloed door het binden van ongewenste ionen in de zoutoplossing. Om dit probleem op te lossen wordt een diafragma en een elektrolyt gebruikt om het metaal/metaalzout met de procesvloeistof te verbinden.

Een constante elektrische stroom van de elektrode voorkomt de "vergiftiging" van het elektrolyt rond de referentiepin. Het referentiesysteem in de referentie-elektrode (Figuur 20) is met een gouden kabelconnector verbonden met de in het glas gesmolten platina-pin. Met de extra referentie-elektrode is het mogelijk om de pH-afhankelijke potentiaal van de glaselektrode uiterst nauwkeurig te meten.



Figuur 20: Referentie elektrode

Bron: Yokogawa Electric Coporation, 2014

## 4.3.7. Het meetcircuit met glazen en referentie elektrode

In het algemeen bestaat het volledige elektrische circuit in een pH-sensor uit de pHglaselektrode, referentie elektrode, de oplossing met een aarding, en een pH analysator die ook werkt als een versterker van het signaal (Figuur 21) Het uiteindelijke potentiaalverschil tussen de pH-glas elektrode en de referentie elektrode is daarbij een samengestelde waarde uit een grote reeks van deelpotentialen in serie (Figuur 22).





Bron: Yokogawa Electric Coporation, 2014



Figuur 22: Schematische weergave van de verschillende deelpotentialen in een pH-sensor

Dit zijn de belangrijkste potentialen van bovenstaande schema's;

 $E_1$  =Potentiaalverschil tussen pH-glasmembraan en de te meten vloeistof.

 $E_2$  =Potentiaalverschil tussen elektrolyt in glaselektrode en binnenkant van het glasmembraan.

 $E_3 = Ppotentiaalverschil tussen de elektroden pin en elektrolyt in glaselektrode.$ 

 $E_4$  =Potentiaalverschil tussen de pin in de referentie elektrode en de elektrolyt.

 $E_5$  =Potentiaalverschil dat optreedt op het grensvlak van twee vloeistoffen met verschillenden, de proces vloeistof en de elektrolyt.

*E*<sub>6</sub> =Potentiaalverschil tussen het pH element en de oplossingsaarding bij de ingang B van de dubbele versterker.

*E*<sub>7</sub> =Potentiaalverschil tussen referentie-element en de oplossingsaarding bij ingang A van de dubbele versterker. Bron: Yokogawa Electric Coporation, 2014

De totale som E<sub>t</sub> van deze potentiaalverschillen wordt gemeten door de pH analysator

$$E_t = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 \tag{27}$$

Potentiaal  $E_6$  is de potentiaal van de pH-elektrode tegenover de aarding.

$$E_6 = E_1 - E_2 - E_3 \tag{28}$$

En de potentiaal  $E_7$  is de potentiaal van de referentie-elektrode tegen de aarding van de oplossing.

$$E_7 = E_4 + E_5 \tag{29}$$

Daar het enige potentiaalverschil dat echt interessant is het potentiaalverschil is tussen het glazen membraan en de proces vloeistof en de te meten proces vloeistof  $E_1$ . Om dit te kunnen tewerkstellen moeten de overige potentialen gecompenseerd worden zo dat deze de echte pH-meting niet beïnvloeden (Reiss & Heller, 1985; Yokogawa Electric Coporation, 2014).

### 4.3.8. Gecombineerde pH sensoren

Tijdens de experimenten die deze thesis besproken worden is gebruik gemaakt van een gecombineerde sensor (Figuur 23), in plaats van gebruik te maken van aparte sensoren. In een gecombineerde sensor zitten zowel de pH-glas, de referentie, een temperatuur sensor als ook de elektrolytoplossing en een aarding allemaal in één unit.



Figuur 23: Gecombineerde pH-sensor

1. Referentie elektrode	6. Intern referentie element	
2. Referentie element	7. Glazen membraan	
3. Elektrolyt	8. Interne buffer oplossing	
4. Overgangszone	9. Temperatuur element	
5. PH-glas elektrode	10. Aarding van de oplossing	
Bron: Yokogawa Electric Coporation 2014		

Het werkingsprincipe van de gecombineerde elektrode is identiek aan deze van de aparte elektrodes. Het voordeel van deze combinatie elektrodes is echter dat ze veel makkelijker zijn in onderhoud.

## 4.4. ORP sensor (Oxidatie-reductiepotentiaal elektroden)

## 4.4.1. Algemeen werkingsprincipe

Deze sensoren meten het vermogen van de overdracht van elektronen in een oplossing (in dit onderzoek in artificieel zeewater) en drukt de gemeten potentiaal uit in millivolt. ORP-metingen zijn eigenlijk redoxmetingen, dit staat voor reductie en oxidatie meting. Dit om dat binnen een chemische reactie reductie en oxidatie complementair zijn. Als één materiaalsoort oxidatie ondergaat en elektronen verliest, dan moet een andere materiaalsoort in de oplossing die elektronen accepteren en wordt gezegd dat het gereduceerd is.

Oxidatiemiddelen hebben de capaciteit om elektronen op te nemen en gereduceerd te worden. Reductie betekent het afgeven van elektronen door een atoom, wal als gevolg een daling van de oxidatie-toestand van het element heeft(McPherson, 1994).

Reductantia doneren elektronen en worden daardoor geoxideerd. Oxidatie staat dus voor het verlies van elektronen uit het atoom wat als gevolg een stijging van de oxidatie toestand van het element heeft.

Voor ijzer betekent deze oxidatiereactie,

$$Fe \to Fe2^+ + 2e^- \tag{30}$$

De elektronen die vrijkomen verplaatsen zich in het water naar de plaatsen waar opgeloste zuurstof voorhanden is. Deze gaan vervolgens de zuurstof en het water reduceren tot hydroxidegroepen.

$$4e^{-} + O_2 + 2H_2O \to 4OH^{-}$$
 (31)

Deze hydroxide ionen gaan vervolgens verder reageren met de ijzer ionen om nog meer ijzeroxide en opgeloste zuurstof te vormen.

De meest algemene vorm van deze reactie is.

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \tag{32}$$

$$4Fe(0H)_2 + O_2 \to 2(Fe_2O_3.xH_2O) + yH_2O$$
 (33)

37

$$met \ x + y = 2 \tag{34}$$

Als een inactieve metalen elektrode in een elektrolytoplossing geplaats wordt, waardoor een oxidatie-reductie plaatsvindt, verschijnt er een elektrisch potentiaal op de elektrode. Dit is de oxidatie-reductiepotentiaal.

Door dit complexere proces kan het uren tot zelfs dagen duren voor men een stabiele en correcte meting kan krijgen. Hoelang dit precies duurt hangt af van de soort reactie, het metaal en de condities waarin de metingen worden gedaan. Verder wordt het gedrag van dit soort sensoren heel zwaar beïnvloed door hun toestand, vooral de toestand van het metalen meetoppervlak: hoe zwaar is dit aangetast, hoe lang is deze sensor al in gebruik, is er tussentijds onderhoud aan het meetoppervlak gedaan. Dit alles leidt tot een eenvoudige operationele definitie die gaat als volgt: "ORP is het vermogen van een elektrolyt voor elektronenoverdracht."

### 4.4.2. Metingen

Het basis meetprincipe is dat de meet elektrode elektronen afstaat aan een oxidatiemiddel of elektronen van een reductie middel accepteert zonder de chemische reacties die plaatsvinden te geen verstoren. Een ORP-meting is een maat voor de verhouding in activiteiten tussen de reductie en de oxidatie in de elektrolyt. De waarde van de meting wordt bepaald door de grote van de atomen van een materiaal en het aantal elektronen aanwezig in de buitenste elektronenschil van het atoom. De reactiesnelheid van de metingen varieert, hoe hoger de redox concentratie hoe sneller een verandering in de metingen en omgekeerd hoe lager hoe trager. Alle metingen worden gedaan in millivolt zonder correctie voor temperatuur van de elektrolyt waarin de sensor zich bevindt.

### 4.4.3. Opbouw van een ORP-sensor

De samenstelling van een redoxmeetelektrode is in grote lijnen gelijkaardig aan deze van een pH-sensor. Het enige grote verschil is dat bij een ORP-meetelektrode gebruik gemaakt wordt van een edel (inert) metaal. Het meest gebruikte metaal hiervoor is platina. Het is als het ware de standaard om hier gebruik van te maken. Platina heeft een uitstekende chemische resistentie. Het enige nadeel van dit metaal is dat het enigszins lijdt aan chemisorptie. Dit wil zeggen het opnemen en chemisch binden van een stof aan het oppervlak van een andere stof. In dit geval het binden van zuurstof aan het oppervlak van de meetelektrode daar we werken in een oxiderende oplossing. Moesten we werken in een reducerende oplossingen dan zou waterstof zich binden aan het oppervlak van de meetelektrode. Deze reacties vertragen beide de responsetijd van de metingen.

De metalen meetelektrode kan worden opgedeeld in 3 soorten:

- Een metaal in contact met een oplossing bestaande uit dezelfde metaalionen. De potentiaal die zich daar zal ontwikkelen is evenredig met de potentiaal van de metaalionen van het desbetreffende metaal.
- Een metalen elektrode die bedekt is met een laag van een moeilijk oplosbaar metaalzout, in contact met een oplossing die anionen van ditzelfde metaalzout bevat.
- 3. En de meest voorkomende soort, een meetelektrode gemaakt van een edelmetaal dat in contact staat met een oplossing waarin zowel de geoxideerde al de gereduceerde vorm van een oxidatie-reductie systeem zich bevinden. Dit is wat er gebeurt tijdens de experimenten die in deze thesis zullen besproken worden.

Een ORP-meetelektrode kan een afzonderlijke meetelektrode zijn, of een ORPreferentie-elektrode of een combinatie van een ORP- en pH-elektrode.

# 4.4.4. Het meetcircuit van de elektrode

Deze sensor meet de spanningen die gecreëerd worden over het circuit bestaande uit de meetelektrode (positieve pool van het circuit normaal gesproken platina) en de referentie elektrode (negatieve pool), met de proces oplossing ertussenin. Het verschil in spanningen tussen de twee elektroden is wat daadwerkelijk gemeten wordt door de analysator. Deze spanningen geven dan een idee over het vermogen van de oxidatie/reductie middelen in de oplossing.



Figuur 24: Diagram van het meetcircuit van een ORP-sensor

Volgende potentialen zijn van groot belang, E1 = potentiaal tussen het ORP-metaaloppervlak en het proces E2 = potentiaal tussen referentie-elektrode en de elektrolyt E3 = potentiaal die zich ontwikkelt aan het oppervlak van de elektrolyt en het proces Bron: Yokogawa Electric Coporation, 2014

De som van deze potentiaal-verschillen (Figuur 24) wordt gemeten door de signaal omvormer.

$$Et = E1 + E2 + E3$$
 (35)

Verder is het ook belangrijk dat binnen de analysator er een grote weerstand (impedantie) is om de zeer kleine spanningen te meten die worden gegenereerd door de constante opname en afgifte van elektronen op de ORP-elektrode. Verder kan er ook een klein potentiaalverschil bestaan in de referentie maar in de meeste gevallen is dit niet relevant daar de gemeten veranderingen in potentiaalverschillen in oplossingen groot genoeg zijn.

Een ORP-sensor meet de verhouding tussen de activiteit van de oxiderende/ reducerende materialen in een oplossing. Dit is een maat voor het vermogen van oplossingen om een andere stof te oxideren of reduceren. Als een oxidator aan het proces wordt toegevoegd, neemt deze elektronen weg van het oppervlak van de ORPmeetelektrode, waardoor deze positiever wordt geladen. Doorgaan met het toevoegen van oxidator genereert een hogere en hogere spanning. De rol van een ORP-systeem 40 is het meten van deze spanningen die worden gegenereerd over een circuit dat wordt gevormd door een meetelektrode en een referentie-elektrode, ondergedompeld in de oplossing.

# 4.5. Chloride $(Cl^{-})$ sensor

## 4.5.1. Onderdelen van een chloride sensor

Deze sensor werkt met drie elektrodes: één meetelektrode gemaakt van goud (Au), een tegen-elektrode die eveneens van goud gemaakt is en een referentie-elektrode. De referentie-elektrode is niet van uit goud vervaardigd, maar uit zilver of zilverchloride (Ag/AgCl). Verder is er ook een voedingsbron en een spanningsmeter nodig (Figuur 25).



Figuur 25: Visuele voorstelling van een chloride-sensor.

1. referentie elektrode; 2. chloor specifieke toegepaste potentiaal; 3. stroom nodig om de constante potentiaal te behouden; 4. tegenelektrode; 5. meetelektrode.

Bron:krohne, 2012

## 4.5.2. Werking van een chloridesensor

Er wordt een precieze spanning opgebouwd tussen de referentie- en de meetelektrode. Door deze spanning begint de meetelektrode te polariseren en beginnen er zich ionen te verzamelen rond deze elektrode om zo het gecreëerde elektrische veld te neutraliseren. Na het polariseren zal de stroom verminderen tot nul milliampère, en ook zo blijven zo lang er geen verandering is in de laag gepolariseerde ionen rond de meetelektrode.

De vrije chloride-moleculen die tegen het oppervlak van de meetelektrode botsen, zullen echter een welbepaald deel van de lading overnemen van deze elektrode. Door het overnemen van een deel van de lading verandert de potentiaal van de meetelektrode. De signaalomvormer die constant de potentiaal meet tussen de meeten de referentie-elektrode stelt de voedingspotentiaal direct bij van zodra er een potentiaalverschil is tussen de 2 elektrodes. Zodoende is de stoom die nodig is oom een constante potentiaal te behouden direct afhankelijk van het de concentratie aan vrije chloor-ionen in de oplossing. Er is dus geen directe meting van het aantal vrije chloor-ionen maar een meting van de concentratie aan vrije chloor-ionen. Deze sensor werkt op een gelijkaardig principe als de pH/ORP-sensor.

In de proefopstelling die voor de experimenten gebruikt is hield de sensor automatisch rekening met de veranderingen van de temperatuur en de pH van de vloeistof (krohne, 2012).

## 4.6. COSASCO 9030 plus LPR probe

Een Lineaire Polarisatieweerstandprobe (linear polarisation resistance, LPR), dit soort probe is waarschijnlijk een van de meest gebruikte methoden voor een snelle reactie waarneming en metingen van corrosie in waterige systemen.

## 4.6.1. Werking van een Lineaire Polarisatieweerstand sensor

LPR-probes meten de verhouding tussen spanning en stroom, de polarisatieweerstand. Door een kleine spanning, tussen 10 en 30 mV, aan te leggen op een corroderende metalen elektrode en de corrosiestroom te meten tussen de anodische en kathodische halve cellen of elektroden. De polarisatieweerstand is omgekeerd evenredig met de corrosiesnelheid (corrosion rate,CR). De spanning wordt bewust heel klein gehouden dit omdat de reactie van de probe dan als lineair gezien kan worden(R. Singh, 2014)(Agrawal, 2001).



Figuur 26: Hypotetische lineare polarisatie weerstandscurve

Bron: Berradja, 2019a

Een typische potentiaalstroomcurve voor een geactiveerde metalen probe(Figuur 26). De potentiaalstroom relatie is zo goed als lineair in de buurt van het corrosiepotentiaal. De corrosie stroom  $I_{corr}$  wordt berekend met behulp van volgende formule

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p} \left( \frac{\beta_a \ \beta_c}{2.303 \ (\beta_a \cdot \beta_c)} \right)$$
(36)

43

waarbij  $R_p$  de helling is (Figuur 26), ook wel de polarisatieweerstand genoemd.  $\beta_a$  en  $\beta_c$  zijn de anodische en katodische tafelconstanten. Deze vergelijking is beter bekend als de Stern-Grey vergelijking. Vernoemd naar de eerste onderzoekers die de formule in deze expliciete vorm toepasten(Stern & Geaby, 1957).

Onder bepaalde omstandigheden, als de oplossing ongeveer gelijk blijft en er weinig variatie zit in wat later parameters genoemd gaat worden kunnen  $\beta_a$  en  $\beta_c$  als constanten gezien worden en kunnen deze gecombineerd worden.

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \left(\beta_a + \beta_c\right)} \tag{37}$$

Waarbij B de Sterg-Gray coëfficiënt is. Daardoor is de corrosiestroom gerelateerd aan de polarisatieweerstand en dit kan weergegeven worden door volgende eenvoudige functie.

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \tag{38}$$

Daardoor kan de corrosiestroom eenvoudig bepaald worden door in de buurt van de corrosiepotentiaal de helling te meten. Zoals men kan zien in figuur 26. De potentiaalstroom is echter alleen lineair in de buurt van de corrosiepotentiaal. De metingen moeten dus worden uitgevoerd  $\pm$  30mV, en meestal tussen de  $\pm$  10mV van de corrosiepotentiaal(Berradja, 2019b). In de praktijk wordt de B waarde in een systeem vaak als een vaste waarde gezien.

Met gebruik van de wet van Faraday kan ook CR berekend worden, als

$$CR = K_1 \cdot \left(\frac{I_{corr}}{dA}\right) \cdot EW \tag{39}$$

waarin de corrosiesnelheid CR gegeven is in (mm/y),  $I_{corr}$  in  $\mu$ A,  $K_1$  is 3,27 \*  $10^{-3} \left[ mm \frac{g}{\mu A} cmyr \right]$ , A is de oppervlakte in  $cm^2$ , d is de densiteit in  $g/cm^3$ , en EW is het equivalente gewicht gedefinieerd als de massa in gram die geoxideerd zal worden door het passeren van één Faraday [96489 *mol*] elektrische lading. De EW voor zuiver elementen wordt weergegeven door.

$$EW = n \tag{40}$$

Waarin W de atoom massa van het element voorstelt, en n de hoeveelheid elektronen die deelneemt aan de oxidatie proces van een atoom van het element dat aan het corrosie onderhevig is, met andere woorden valentie van het element.

Om de EW van de legering te berekenen kan volgende formule gebruikt worden:

$$EW = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_i \cdot f_i} W_i} \tag{41}$$

Waarbij  $n_i$  de valentie is van het *i*-de element van de legering.  $W_i$  is de atomaire massa van het *i*-de element van de legering. Verder dient er te worden opgemerkt dat verdere valentie toewijzingen voor elementen die onder testomstandigheden meerdere valenties vertonen, een zekere onzekerheid met zich meebrengen. Men gebruikt best een onafhankelijke techniek voor het bepalen van de juiste valentie van elk legeringselement. De EW-waarden voor metalen kunnen teruggevonden worden in de ASTM-manual.

### 4.6.2. Toegepast op COSASCO 9030 plus sensor

In de praktijk wordt de bepaling van de polarisatie weerstand echter bemoeilijkt door een capaciteitseffect bij het metaalvloeistofoppervlak. Hier hebben we een dubbellaagse capaciteit.



Figuur 27: Equivalent circuit van een LPR probe

Bron: COSASCO, z.d.

Het equivalent van een elektrisch circuit (Figuur 27) van de corrosie-cel, gevormd door de meetelektroden en de vloeistof, die het belang van oplossings weerstand (solution resistance RS) en dubbel-laagse capaciteit laat zien.

Het effect van de dubbele capaciteit is dat gelijkstroom nodig is om de condensatoren in eerste instantie op te laden, wat resulteert in een afnemende exponentiele stroomcurve versus tijd na toepassing van het polariserende potentiaaleffect.



Figuur 28: LPR-stroom vs. Tijdcurve

Bron: COSASCO, z.d.

Elke metaal/vloeistof-interface heeft een eigen karakteristieke capaciteit. Die capaciteit bepaalt op zijn beurt de hoeveelheid tijd die nodig is om geldige metingen van  $I_{corr}$  en corrosiesnelheid te verkrijgen(Figuur 28).

De daadwerkelijk benodigde tijd kan variëren van enkele seconden tot 20 minuten, afhankelijk van de metaal/procescombinatie die wordt gemeten. Het kiezen van een te

korte polarisatietijd kan leiden tot stroomaflezingen die veel hoger zijn dan de werkelijke *I<sub>corr</sub>* waardoor de gemeten corrosiesnelheid lager is dan de werkelijke. De oplossingsweerstand kan ook een significant effect hebben op de nauwkeurigheid als deze relatief hoog is in vergelijking met de polarisatieweerstand. In de meeste watertoepassingen is de geleidbaarheid van de oplossing hoog, en is de weerstand van de oplossing laag. In vergelijking met de polarisatieweerstand, wat dan een nauwkeurige maatstaf voor de polarisatieweerstand en dus de corrosiesnelheid geeft. Een ernstig probleem ontstaat echter wanneer de oplossingsweerstand toeneemt, of de polarisatieweerstand voldoende afneemt. Dit zodanig dat de oplossingsweerstand een significant deel van de totale weerstand tegen de stroom tussen de elektroden is. In deze gevallen wordt de nauwkeurigheid van de LPR-meting beïnvloed. Zo een situatie treedt meestal op bij hoge corrosiesnelheden (lage polarisatieweerstand). In oplossingen met een lage geleidbaarheid (hoge oplossingsweerstand), en is zichtbaar door gemeten corrosiesnelheid die lager is dan de werkelijke een corrosiesnelheid(Brossia, 2021).





#### Bron: COSASCO, z.d.

Door de jaren heen zijn er verschillende technieken gebruikt om de impact van oplossingsweerstand op LPR-metingen te minimaliseren. De manier die in de Cosasco 9030 plus probe wordt gebruikt is deze van weerstandcompensatie. Deze methode bestaat eruit dat men een hoge frequentie alternerende spanning aanlegt tussen de elektrodes, wat een kortsluiting creëert in het  $R_p$  circuit. Deze kortsluiting gaat door de dubbel-laagse capaciteit waardoor de oplossingsweerstand gemeten kan worden. Deze techniek zorgt ervoor dat er geen nood is voor een derde referentie electrode, zelfs niet in oplossingen met een laag geleidingsvermogen.

### 4.6.3. Onevenwicht/Putvorming

Behalve algemene uniforme corrosie kan er ook putvorming plaatsvinden. Dit is een plaatselijke agressievere vorm van corrosie. Dit kan resulteren in het sneller bezwijken en falen van onderdelen of constructies, dan door een eenvoudige meting van de algemene corrosiesnelheid zal worden aangegeven. Een put aan/in het metalen oppervlak is het resultaat van een plaatselijke hoge anodische stroomdichtheid. Uit de put stromen de positieve ionen weg naar de oplossing die zich in/rond de put bevindt. De elektronen stromen dan weer weg via het omringende metaal. Het omringende metaal neemt hierbij de rol van kathode op. Als het mogelijk zou zijn om een nul-impedantie ampèremeter tussen de put en het metalen oppervlak te plaatsen, zou de stroom in het anode-kathodesysteem van de put kunnen worden gemeten. Dit is echter niet mogelijk omdat de gebieden te klein zijn om zo een meter te plaatsen. In plaats daarvan kan de stroom tussen de twee metallurgisch identieke elektroden van een probe onder kortsluitingsomstandigheden worden gebruikt om de neiging tot putvorming aan te geven. Er dient rekening mee gehouden te worden dat dit een kwalitatieve meting is en deze overeenkomstig dient gebruikt te worden. Dit systeem biedt informatie die niet algemeen beschikbaar is, behalve door coupons die achterblijven bij de werkelijke gebeurtenissen, zijn er geen manieren om storingen te detecteren. Als de putvorming-aflezing laag is in vergelijking met de corrosie-aflezing, zal het putvorming probleem waarschijnlijk minimaal zijn, en omgekeerd.

# 5. Experimentele uitvoering

# 5.1. Vullen van de tank

Er is beslist om voor de eerste cyclus te voltooien met artificieel brakwater volgens de ASTM standaarden(D19 Committee, z.d.). de verhoudingen van alle elementen in het artificiële zeewater zijn duidelijk zichtbaar in tabel 4.

Tabel 2: Bestanddelen van artificieel zeewater en hun percentages

natriumchloride	NaCl	58,490%	
magnesiumchloride	MgCl <sub>2</sub>	26,460%	
natriumsulfaat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,750%	
calciumchloride	CaCl <sub>2</sub>	2,765%	
kaliumchloride	KCl	1,645%	
natriumbicarbonaat	NaHCO <sub>3</sub>	0,477%	
kaliumbromide	KBr	0,238%	
boorzuur	$H_3BO_3$	0,071%	
strontiumchloride	SrCl <sub>2</sub>	0,095%	
natriumfluoride	NaF	0,007%	

Bron: D19 Committee, z.d.

We hebben de tank gevuld met een 150 liter. De hoeveelheden in bovenstaande tabel werden aangepast voor het volume van zeewater dat effectief in de tank geplaatst werd.

# Methode voor pH verandering van de vloeistof

Het veranderen van de ph waarde van het water in de proefopstelling wordt gedaan door toevoeging van natriumhydroxide (NaOH) of waterstofchloride (HCI).

# Methode voor de verandering van de hoeveelheid van opgeloste zuurstof

Het percentage opgeloste zuurstof in de testopstelling kan naar beneden gehaald worden door toevoeging van  $Na_2SO_3$  dit lost in twee stappen op in het water. De eerste stap;

$$NaSO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_3 + NaO \tag{42}$$

En vervolgens de tweede stap;

$$H_2SO_3 + 2NaO \to Na_2SO_4 + H_2O$$
 (43)

50

# 5.2. Methode voor controle van de gemeten waarden tijdens experimenten

Om de waarden verkregen via de sensoren te kunnen controleren, is er nog een tweede methode gebruikt om de corrosiesnelheid te bepalen. Via massaverlies door roest. Dit is mogelijk gemaakt door het plaatsen van S235 stalen coupons in de testtank.

S-235 is een laagkoolstofstaal, waarbij de S aangeeft dat het gaat om constructiestaal, en het getal 235 betrekking heeft op de vloeigrens van het metaal in MPa -  $N/mm^2$ . De chemische samenstelling van staal geschikt voor constructie doeleinden dient, strikt te voldoen aan verschillende regels en wetgeving, omdat de samenstelling de meest bepalende factor is voor de mechanische eigenschappen van het staal. Voor S235 is deze samenstelling weergegeven (Tabel 1) met bijhorende materiaaleigenschappen (Tabel 2).

### Tabel 3: Chemische samenstelling van S235 staal

Bron: Neslušan, Jurkovič, Kalina, Pitoňák, & Zgútová, 2020

Staal soort	C%	Mn%	P%	S%	Si%
S325	0,22 (max)	1,60 (max)	0,05 (max)	0,05 (max)	0,05 (max)

### Tabel 4: Materiaaleigenschappen van S235 staal

Bron: ter Meulen, 2020

Dichtheid ( $Kg/M^3$ )	7,8
Elasticiteitsmodulus (N/mm <sup>2</sup> )	210000,0
Maximaal toelaatbare spanning $(N/mm^2)$	235,0

Al deze coupons zijn gewogen, genummerd en ophangen aan verschillende rekken, ook elk van deze rekken is genummerd. Bij het begin van een experiment worden de frames met genummerde coupons in het water gehangen. Doorheen de looptijd van het experiment worden de coupons en frames uit het water gehaald en vervangen door nieuwe. Na het uithalen worden de coupons geëtst volgens de ASTM-procedures. Na het etsen worden de coupons opnieuw gewogen. Bij deze tweede weging wegen de coupons evenveel of minder dan bij de originele weging. Dit gewichtsverlies kan worden omgerekend naar een corrosiesnelheid in millimeter per jaar. De omrekening wordt via ASTM-formule gedaan

Corrosion Rate (CR) = 
$$\frac{Weight loss (g) * K}{Alloy Density \left(\frac{g}{cm^3}\right) * Exposed Area(A) * Exposure(hr)}$$

waarin K een factor is die afhankelijk is van de soort metaal, de afmetingen van de coupon in  $cm^2$  en of we de corrosiesnelheid in mm per jaar willen. Deze factor kan men voor alle opgegeven variabelen terugvinden in de ASTM (G1). Om deze berekeningen te vergemakkelijken werd gebruik gemaakt van een template (bijlage A)(G01 Committee, z.d.).



Figuur 30: Afmetingen van metalen coupon

Bron: eigen werk

### 5.3. Methodiek achter de correlatie waarde analyse

In de correlatie-analyse (6.4) wordt het verloop van verschillende parameters onderling vergeleken. We krijgen ook telkens een correlatiewaarde. Er zijn meerdere correlatiecoëfficiënten maar de meest gebruikte is de Pearson correlatie, de zogenoemde "R" waarde of covariantie. De R-waarde geeft de sterkte en richting van

een lineaire correlatie tussen 2 variabelen weer. Een nadeel van deze methode is dat het niet lineaire relaties tussen variabelen niet kan weer geven.

De correlatiecoëfficiënt gaat waarden tussen de 1 en de -1 aannemen. Als de Rwaarde nul aangeeft kan er gesteld worden dat er helemaal geen lineair verband is tussen de variabelen. Een waarde +1 daarentegen geeft een positief lineair verband aan. Dit wil zeggen dat als de ene variabele in waarde toeneemt de andere variabele ook in waarde toeneemt in een exacte lineaire regel. Een waarde -1 geeft een negatief lineair verband aan, als de ene variabele in zijn waarde toeneemt zal de andere variabele in waarde afnemen.

Waarden tussen de 0 en 0,3 (0 en -0,3) duiden op een licht positief (negatief) lineair verband van de variabelen via een onstabiele lineaire regel.

Waarden tussen de 0,3 en 0,7 (-0,3 en -0,7) duiden op een matig positief (negatief) lineair verband tussen de variabelen met een exacter lineair karakter.

Waarden tussen de 0,7 en 1 (-0,7 en -1) duiden op een sterk positief (negatief) lineair verband tussen de variabelen via aan exact lineair karakter.

Om de statistische relevantie van de correlatie factor te kennen zullen we echter nog een waarde moeten berekenen. Deze waarde is de maat van de waarschijnlijkheid en wordt aangeduid met de letter "P"(Asuero, Sayago, & González, 2006)(Sedgwick, 2012).

Voor alle berekeningen wordt gebruik gemaakt van een open source programma R (<u>https://cran.r-project.org</u>). Het volledige script is terug te vinden in de bijlagen (bijlage B). In het kort werd voor het maken van de pairplots "ggally" (functie ggpairs) gebruikt. Voor het creëren van de hoofdcomponenten analyse (principal componant analyses PCA) werd gebruik gemaakt van de basisfunctie "prcomp" en voor figuren werd gebruik gemaakt van het packet "ggplot2".

# 5.4. Methodiek van de Principal Component Analyses van data

## 5.4.1. Basistechnieken nodig voor het tot stand brengen van een PCA-analyse

Om de werking van een PCA-analyse uit te kunnen leggen is het nodig om eerst dieper in te gaan op de theorie en de formules die achter de correlatie en de correlatiematrix zitten. Dit zijn dezelfde basisformules als deze van de covariantie en covariantiematrix. De correlatiematrix is dan ook gewoon de genormaliseerde versie van de covariantie gebonden in een bereik van (-1 tot 1). Dit werd nog niet eerder toegelicht. Maar het uitleggen van een PCA-analyse zonder eerst grondigere toelichting bij de correlatie en covariantie is praktisch moeilijk realiseerbaar.

## Variatie en standaarddeviatie

Variatie is een maatstaaf voor de spreiding. Dit vertelt hoe verspreid de gegevens van onze dataset zijn. De variantie wordt bekomen door het gemiddelde van het gekwadrateerde verschil tussen elke gegevenswaarde in de dataset en de gekwadrateerde waarde van het gemiddelde. Wat neerkomt of de afstand van elk gegevenspunt ten opzichte van het gemiddelde(Lee, In, & Lee, 2015).

$$\sigma^{2} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_{i} - \bar{x}) (x_{i} - \bar{x})$$
(44)

Met:

 $\sigma^2$ ; variatie

n; aantal datapunten

 $x_i$ ; een term in de dataset

 $\bar{x}$ ; de gemiddelde waarde van de dataset

Het is direct duidelijk dat gegevens die dicht bij het gemiddelde liggen een kleine variatie gaan hebben, en deze die er ver vanaf liggen een grote.

Zodra de variatie berekend is kan men ook direct de standaarddeviatie bepalen. Dit is gewoon de vierkantswortel van de variatie.

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \tag{45}$$

Met:

 $\sigma$ ; standaarddeviatie

 $\sigma^2$ ; variatie

# Covariantie en covariantiematrix

Er wordt eerst vertrokken van een dataset met 2 variabelen, om duidelijk te kunnen aantonen hoe covariantie en covariantiematrixen werken.

Als het doel is dat de verschillende relaties in de dataset met 2 variabelen beschreven worden, dan is covariantie het ideale concept dat toelaat de variantie tussen twee variabelen te meten. Wat nog makkelijker is, is dat dit zelfs mogelijk is met maar een kleine aanpassing aan de formule die gebruikt wordt om de variantie te berekenen. De aangepaste formule wordt dan:

$$C_{x,y} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})$$
(46)

Met:

 $C_{x,y}$ ; de covariantie van parameters x en y

*n*; aantal datapunten

 $x_i$ ; een term in de dataset van variabele x

 $\bar{x}$ ; de gemiddelde waarde van variabele x

 $y_i$ ; een term in de dataset van variabele y

 $\bar{y}$ ; de gemiddelde waarde van variabele y

Als we data al op voorhand ten opzichte van het gemiddelde gecentreerd zouden hebben, (Dit bekomen we door het gemiddelde van de dataset af te trekken van alle variabelen in de dataset, zo dat het nieuwe gemiddelde nul wordt.(Iacobucci, Schneider, Popovich, & Bakamitsos, 2016), dan kunnen we bovenstaande formule vereenvoudigen tot:

$$C_{x,y} = \frac{x^T y}{n-1}$$
 (47)

Eens vereenvoudigd is de covariantie eigenlijk gewoon het product van twee vectoren. Als nu de covariantie voor een dataset met 3 variabelen x, y en z berekend wordt, dan verschijnt er een covariantiematrix. Deze matrix bevat dan de covariantie van elk kenmerk met alle andere kenmerken en zichzelf.

$$C_{x,y,z} = \begin{bmatrix} var_{x} & covar_{x,y} & covar_{x,z} \\ covar_{y,x} & var_{y} & covar_{y,z} \\ covar_{z,x} & covar_{z,y} & var_{z} \end{bmatrix}$$
(48)

De diagonaal bevat de variantie van een enkel kenmerk, terwijl de niet-diagonale items de covariantie bevatten.

Nu er voldoende achtergrond gegeven is over hoe correlatie en covariantie berekend worden, kan hierop voortgebouwd worden en zodoende uitgelegd worden wat een PCA-analyse is.

### 5.4.2. Werking van een PCA-analyse

Bij grote datasets met verschillende variabelen is het doel om een duidelijk overzicht te krijgen van alle verzamelde data zonder veel informatieverlies. Dit wordt vaak verkregen door het aantal variabelen te verminderen. Een PCA of hoofdcomponenten analyse is een van de meest toegepaste dimensie-verminderende technieken om dit doel te bereiken. Als er in een dataset n aantal metingen zijn op een vector x van p aantal variabelen en we willen het aantal dimensies veranderen van p naar q waarin q uiteraard kleiner is dan p. Ideaal voor het opstellen van een 2D-grafiek is dat q slechts 2 dimensies heeft. Dit gebeurt bij hoofdcomponentenanalyse door het vinden van  $a'_1 x, a'_2 x, \dots, a'_q x,$  dit zijn de lineaire combinaties hiervoor al genoemde hoofdcomponenten, die in aflopende volgorde de grootste variantie van de gegevens hebben, op voorwaarde dat ze niet met meerdere  $a'_k x$ en gecoreleerd zijn. Door het oplossen van dit maximalisatie probleem vinden we vectoren  $a_1, a_2, ..., a_q$ . Dit zijn de eigenvectoren van de covariantiematrix S, van de data overeenkomend met de q met de grootste eigenwaarde. De eigenwaarden geven de varianties weer van hun respectievelijke hoofdcomponenten. Verder geven deze ook de ratio tussen som van de eerste q eigenwaarde tegenover de som van de varianties van alle p originele variabelen., Het geeft het vertegenwoordigde aandeel van de totale variantie in de originele dataset weer die door de eerste hoofdcomponent q weergegeven worden (Lovric, 2011)(Bro & Smilde, 2014).

Op dit punt wordt er nog steeds gewerkt met covariantie. Het werken met covariantie geeft echter aanleiding tot enkele problemen. Zo kan er niet gewerkt worden met verschillende variabelen in verschillende eenheden. Om dit probleem te verhelpen zou gebruik gemaakt moeten worden van een gemeenschappelijke nulwaarde en zouden alle variabelen eenzelfde range en maateenheid moeten hebben. Dit leidt tot hoofdcomponenten die gedefinieerd worden door hun eigenwaarden en eigenwaarde vectoren en de correlatiematrix in plaats van de covariantiematrix. Dit omdat de

correlatie zoals eerder vermeld een genormaliseerde versie met een goed afgebakend bereik zijn van de covariantievectoren('Introduction', 2002; Lovric, 2011).

Dit wil wel zeggen dat de PCA-analyses correlatie gebaseerd zijn in plaats van covariantie gebaseerd. In de praktijk betekent dit dat alle vectoren die nauw en dicht bij elkaar liggen een grote correlatie hebben(Lovric, 2011)(Abdi & Williams, 2010).

## 6. Resultaten

In eerste instantie is er gekeken of alle instrumenten en sensoren de juiste metingen doorgaven. Eens er zekerheid was dat de sensoren juiste meetgegevens doorgaven zijn de echte proeven begonnen.

## 6.1. De condities veranderen

### 6.1.1. Temperatuur

Tijdens het aanpassen van de temperatuur was er in het begin enkel de mogelijkheid om het water te verwarmen. Er was tijdens de eerste proeven nog geen koeler aangesloten op het systeem. Het water verwarmen is gebeurd in verschillende stappen, zoals duidelijk zichtbaar is in de grafiek. Deze temperatuurveranderingen kunnen niet super nauwkeurig geregeld worden daar er gebruik gemaakt wordt van een aquarium water verwarmer.



Figuur 31: Temperatuur en corrosiesnelheid

### Bron: eigen werk

Na elke temperatuurverhoging is er geopteerd geweest om even te wachten en zo een temperatuur plateau te creëren, dit voor duidelijkere metingen van de invloed die temperatuurveranderingen hebben op de corrosiesnelheid. Zoals zichtbaar(Figuur 31) is er een verband tussen de corrosiesnelheid (blauwe lijn) en de temperatuursverandering (oranje lijn). Een stijging in temperatuur betekent dus ook

een stijging van de corrosiesnelheid. Dit wordt later nog uitgebreider besproken. Verder is ook zichtbaar hoe de LPR-sensor zich eerst heeft moeten stabiliseren dit duurde ongeveer 4 dagen(figuur 31).

In een verder stadia van het experiment werd ook een koeler aangesloten wat het mogelijk maakte de temperatuur van het water in de proefopstelling te verlagen. De effecten hiervan zullen later uitgebreider besproken worden.

## 6.1.2. Verandering van de PH waarde

Voor het verhogen van de ph wordt natriumhydroxide gebruikt. Na toevoeging van deze stof in het aquarium gaat de hydroxyde groep  $(OH)^-$  neerslaan met  $(Fe^{2+})$ . Dit geeft dan als reactieproducten ijzerhydroxide(2of3) Fe(OH)2of3 en water (H2O). Deze veranderingen van pH zijn heel moeilijk om op een gecontroleerde manier uit te voeren. De pH stabiel houden op een bepaald plateau is in het eerste experiment niet gelukt (Figuur 32).



Figuur 32: Veranderingen in Ph gehalte en corrosiesnelheid

#### Bron: eigen werk

Met de veranderingen in pH en corrosiesnelheid van het eerste experiment zien (Figuur 32). Ook hier wordt de corrosiesnelheid aangegeven door de blauwe lijn, de pH waarde van het elektrolyt wordt door de oranje lijn aangegeven.
#### 6.1.3. Verandering van de hoeveelheid opgeloste zuurstof

Helaas heeft deze methode ook een andere bijwerking, het verhogen van de pH in de oplossing. In onderstaande grafiek is duidelijk te zien dat, de in het eerste experiment gebruikte manier ook niet toe liet om het zuurstofgehalte op een bepaald plateau te houden of om met een geleidelijke daling van het zuurstofgehalte te werken. Hier werd eerst eens  $10g Na_2SO_3$  toegevoegd en bij de twee de toevoeging werd de dosis verhoogt naar  $100g Na_2SO_3$ , hierdoor blijft het water de tweemaal langer zuurstof arm. Verder is het ook heel duidelijk dat de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het water een belangrijke invloed heeft op de corrosiesnelheid. Door de bijwerking van deze manier werd besloten om voor de verdere duur van de experimenten te werken met argongas. Deze manier van werken laat toe om op een gecontroleerde manier de hoeveelheid zuurstof in het water te regelen. Zonder pieken of pH veranderingen, het werken met argon gas geeft zelfs de mogelijkheid om het zuurstofgehalte op een constant plateau te houden.





Bron: eigen werk

# 6.2. Resultaten massaverlies methode

Uit de beschrijving van de proefopstelling en hoe het experiment opgebouwd is valt duidelijk af te leiden dat het zal gaan om corrosie in waterige oplossing. Verder heeft de correlatieanalyse (paragraaf 6.4) getoond dat er slechts heel weinig putvorming plaats vindt. Dit kan ook vastgesteld worden door het bekijken van de uit het testsetting gehaalde en geëtste metalen coupons. Daar kan uit afgeleid worden dat het hoofdzakelijk gaat om uniforme corrosie van het materiaal. Deze uniforme corrosie in waterachtige oplossingen wordt ook elektro-chemische corrosie genoemd (Stansbury & Buchanan, 2000).

De corrosiesnelheid van de coupons kon daardoor het snelst bepaald worden door het massaverlies te bepalen. Echter weken de resultaten die we via deze methode kregen, af van de gemiddelde waarde verkregen door de LPR-sensor (Tabel 5). Verschillen tussen de massaverliesmethode en de LPR-sensormetingen waren echter verwacht, vermits de LPR-sensor over het algemeen een overschatting van de corrosiesnelheid geeft ten opzichte van de massaverliesmethode (Figuur 34).

#### Tabel 5: Gemiddelde corrosiesnelheid in mm/jaar

Bron: eigen werk

Gemiddelde corrosiesnelheid							
Massaverlies methode	0,20 mm/jaar						
LPR metingen	0,79 mm/jaar						

Deze overschatting vindt zijn oorsprong in het feit dat na een langere onderdompelingsperiode van de sensor er ook corrosieproduct vorming op de sensor zelf plaats vindt. Deze corrosieproducten hebben een invloed op de metingen van de sensor. Zo zal er tijdens de vorming van de corrosieproducten eerst een laag gehalte aan  $\beta$ -FeOOH (akaganeiet, een ijzer(III)hydroxide) zijn maar na verloop van tijd neemt het gehalte aan  $\beta$ -FeOOH in de corrosielaag toe. Dit akaganeiet is zeer reduceerbaar, het is dus ook de aanwezigheid van het akaganeiet die een belangrijke rol speelt in het aan geven van een te hoge corrosiesnelheid door de LPR-sensor(Zou, Wang, & Zheng, 2011)(Vasyliev, 2017).



Figuur 34: Overschatting van corrosiesnelheid door een LPR-sensor

#### Bron: Zou e.a., 2011

Verder kan er in een situatie waar er weinig zuurstof is een galvanische koppeling ontstaan tussen het ijzer en zijn corrosie product, waarin het ijzer fungeert als anode en het corrosie product als kathode. Ook bij dit fenomeen zal de LPR-sensor hogere corrosiesnelheidwaarden aan geven dan de massaverlies methode. Deze situatie komt slechts zelden voor in vochtige omstandigheden, enkel wanneer de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het water zeer laag is.

Zo zal een sensor die al reeds een langer tijd ondergedompeld is en waar er meer corrosievorming op de sensor zelf is een hogere corrosiesnelheid weergeven dan een sensor met een kortere onderdompelingsduur in exact dezelfde omstandigheden (Figuur 35, 36).





Figuur 35: Corrosiesnelheid meting van HZS LPR-sensor met lange onderdompelingsperiode

#### Bron: eigen werk

De probe van de HZS (Hogere Zeevaartschool) werd reeds gebruikt in eerdere experimenten en is zodoende ook al langer ondergedompeld, op deze sensor is er al vorming van corrosie producten (Figuur 35).



Figuur 36: Corrosiesnelheid meting van UGent LPR-sensor met korte onderdompelingsperiode

#### Bron: eigen werk

Op de LPR sensor van de Ugent is er nog geen vorming van corrosieproducten (Figuur 36). Het verschil tussen de verkregen meetwaarden van beide LPR sensoren is direct zichtbaar.

Er is echter nog een tweede reden voor de weergave van een hogere corrosiesnelheid door de LPR-sensor dan deze bekomen door de massa verlies methode. Dit door de werkingsmanier van de sensor zelf. Wat deze sensor doet is het bepalen van de open circuit potentiaal. Nadat het deze potentiaal bepaald heeft gaat het dan afwisselend boven en onder deze potentiaal een stoom aanleggen van enkele millivolts. De sensor neemt dus de originele open circuit potentiaal als nulpunt om metingen rond te doen.

Waar de sensors geen rekening mee houdt is dat als er iets veranderd aan de omgevingsomstandigheden, (in dit onderzoek ook wel parameters genoemd) dit altijd gepaard gaat met een verandering van de open circuit potentiaal. Zelfs moesten deze constant blijven dan zou enkel de vorming van corrosie producten ook al een verandering in de open circuit potentiaal teweegbrengen. Dit heeft als gevolg dat de meting een verhoogde corrosiesnelheid gaan weergeven (Vasyliev, 2017).

Dit zijn naar alle waarschijnlijkheid de redenen voor het verschil tussen de corrosiesnelheid verkregen door de massaverliesmethode en de LPR metingen. Volledige zekerheid hierover is er echter niet om dat er geen onderzoek gedaan is op en naar de precieze samenstelling van de corrosieproducten die gevormd zijn. Ook is er geen constante meting geweest van de opencircuit potentiaal waardoor de precieze veranderingen hiervan doorheen de experimenten niet gekend is.



# 6.3. Visuele representatie van de data uitgelegd

Figuur 37: Overzicht van alle parametes op de tijd

- A. Temperatuur (°C) op tijd
- B. Opgeloste zuurstof (mg/L) op tijd
- C. Conductiviteit ( $\mu S/cm$ ) op tijd
- D. pH-waarde op tijd
- E. Oxidatie reductie potentiaal op tijd
- *F.* Zoutgehalte (in PSU = g/Kg) op tijd
- G. Corrosiesnelheid (mm/y) op tijd
- H. Imballance (putvorming) op tijd

Bron : eigen werk

Dit zijn de data van alle uit gevoerde experimenten op volgorde samen gezet (Figuur 37). Hierbij dient echter wel vermeld te worden dat er een deel data is weg gelaten, dit voor een periode van 7 dagen 38 minuten 10 seconden. Tijdens deze 7 dagen werden er compleet verkeerde gegevens verkregen over de corrosie snelheid. De meest belangrijke parameter in dit onderzoek. Deze veel te hoge corrosiesnelheid metingenen werden veroorzaakt door een combinatie van 2 factoren. Enerzijds het deelnemen aan de corrosie reactie van ijzedhydroxide. En anderzijds het te vaak afwisselend polariseren van de sensor in een korte tijds spanne.



Figuur 38: Paarsgewijze vergelijking van verschillende parameters die correlatie beïnvloeden

Bron: eigenwerk

# 6.4. Correlatie analyse

Er bestaan verschillende correlaties tussen de parameters.

#### Correlaties tussen temperatuur en andere factoren

Er kan direct waargenomen worden dat er een duidelijk en sterk verband (0,719) is tussen de temperatuur van het water(°C) en de corrosiesnelheid (mm/y). Verder zien we ook een positieve correlatie tussen de temperatuur van het water(°C) en de geleidbaarheid ( $\mu S/cm$ ). Deze is echter wel een minder sterk verband (0,627). Er vallen ook negatieve correlaties te vinden, onder andere die tussen de temperatuur van het water (°C) en de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het water (mg/L) (-0,677).

### Correlaties tussen opgeloste zuurstof en andere factoren

Het eerste wat opvalt is een matig negatieve correlatie tussen de opgeloste zuurstof in het water (mg/L) en de conductiviteit ( $\mu S/cm$ ) (-0,658). Een gelijkaardig matig negatieve correlatie (-0,642) wordt nog eens waargenomen tussen de opgeloste zuurstof in het water (mg/L) en de corrosiesnelheid (mm/y).

# Correlatie tussen conductiviteit en andere factoren

Er is een matige positieve correlatie (0,627) tussen de conductiviteteit ( $\mu S/cm$ ) en temperatuur (°C). Tussen de conductiviteit ( $\mu S/cm$ ) en het zoutgehalte (in PSU) vinden we een sterk (0,978) positief lineair verband. Een ander sterk positief verband (0,828) is aanwezig tussen de conductiviteit ( $\mu S/cm$ ) en de corrosiesnelheid (mm/y). Een negatief verband (-0,685) wordt dan weer waargenomen tussen de conductiviteit ( $\mu S/cm$ ) en de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het water(mg/L).

# Correlatie tussen pH en andere factoren

Als er gezocht wordt naar positieve of negatieve correlatie waarden tussen de pHwaarde en de ander factoren, valt het direct op dat er nergens meer dan slecht lichte tot juist matige verbanden te vinden zijn. Deze juist matige verbanden vinden we tussen de pH en de conductiviteit ( $\mu S/cm$ ) (-0,432) en ook tussen de pH en het zoutgehalte (in PSU) (-0,396). Deze matige verbanden zijn beide negatief. Verder is er ook nog een juist matig negatief verband (-0,307) waar te nemen tussen de pH van de vloeistof en de corrosiesnelheid(mm/y).

## Correlatie tussen ORP-meting en andere factoren

Het nader bekijken van de correlaties toont aan dat er een matig positief lineair verband is (0,504)tussen de ORP-waarde (mV) en de temperatuur(°C). Ook valt er een lichte positieve correlatie (0,300) tussen de ORP-waarde (mV) en de conductiviteit ( $\mu S/cm$ ) waar te nemen. Tevens valt er een licht negatief lineair verband waar te nemen(-0,256) tussen de ORP-waarde (mV) en de pH van de vloeistof.

### Correlatie tussen zoutgehalte en andere factoren

Er is een zeer sterke correlatie waar te nemen (0,987) tussen het zoutgehalte (in PSU) en de conductiviteit ( $\mu$ S/cm). Een tweede redelijk sterke correlatie (0,765) vinden we tussen het zoutgehalte (in PSU) en de corrosiesnelheid (mm/y). Verder is er ook een minder sterke correlatie waar te nemen (0,461) tussen het zoutgehalte (in PSU) en de temperatuur (°C). Matige lineaire verbanden vinden we tussen het zoutgehalte (in PSU) en de imbalance (0,403) . Negatieve lineaire verbanden zijn dan weer terug te vinden (-0,581) tussen het zoutgehalte (in PSU) en de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het water(mg/L). Een minder sterke negatieve correlatie (-0,396) is er ook tussen het zoutgehalte (in PSU) en de pH-waarde.

#### Correlatie tussen corrosiesnelheid en andere factoren

Er zijn direct enkele sterke positief lineaire verbanden die opvallen, zijnde het verband tussen de corrosiesnelheid (mm/y) en de temperatuur van het water (°C) met een r waarde van (0,719). Ook zien we een sterke correlatie (0,828) tussen de corrosiesnelheid (mm/y) en de conductiviteit ( $\mu S/cm$ ). Eenzelfde sterke correlatie (0,765) zien we ook tussen de corrosiesnelheid (mm/y) en het zoutgehalte van het water (in PSU). Ook is er een matig positieve correlatie (0,388) tussen de corrosiesnelheid (mm/y) en de imbalance. Verder kunnen er ook negatieve lineaire verbanden waargenomen worden tussen de corrosiesnelheid (mm/y) en de hoeveelheid opgeloste zuurstof (mg/L) (-0,642). Een minder sterke negatieve correlatie bestaat ook (0,307) tussen de corrosiesnelheid (mm/y) en de pH-waarde van de vloeistof.

# Correlatie tussen imbalance (putvorming) en andere factoren

Als er gekeken wordt naar de correlaties van de imbalance valt het direct op dat er nergens heel sterke positieve of negatieve verbanden zijn. Er kunnen alleen lichte tot matige verbanden vastgesteld worden. Zoals het positieve verband (0,410) tussen de imbalance en de conductiviteit ( $\mu S/cm$ ). Een soortgelijk verband (0,403) vinden we tussen de imbalance en het zoutgehalte (in PSU). Er zijn ook enkele nog minder sterke verbanden zichtbaar (0,342) tussen de imbalance en de temperatuut(°C), en (0,388) tussen de imbalance en de corrosiesnelheid (mm/y). Er valt ook geen enkele negatieve correlatie waar te nemen.

## 6.5. PCA-analyse van de data

Eerst wordt er gekeken naar hoeveel hoofdcomponenten er zijn. Hoe is de variatie/ correlatie van p verdeeld over de hoofdcomponenten q? Want als 100% van variantie/correlatie van de p variabelen wordt bijgehouden gaan we met een groot aantal hoofdcomponenten q overblijven, wat de data-analyse wel al makkelijker maakt maar nog steeds omslachtig is. Vandaar dat er gekozen wordt om een bepaald percentage van de variantie of correlatie van variabelen p als grens te nemen. Voor dit onderzoek is een grens gezet op 85%. Dit is een voldoende hoog percentage, omdat er geen principiële componenten zijn die zeer dominante variatiebronnen vertegenwoordigen (Figuur 39)('Choosing a Subset of Principal Components or Variables', 2002) (Lovric, 2011).



Figuur 39: Hoofdcomponenten en het percentage dat ze vertegenwoordigen

Bron: eigen werk

Door het samennemen van de eerste 3 hoofdcomponenten (Figuur 39) wordt voldaan aan de het eerder opgestelde minimum percentage van 85%. De bijdrage van de eerste hoofdcomponent is 57,4%, deze van hoofdcomponent twee is 17,6%. Ten slotte is er dan nog de bijdrage van hoofdcomponent drie goed voor een vertegenwoordiging van 14,6%. Een sommatie van enkel de eerste 3 hoofdcomponenten leert ons dat we zelfs boven de 85% zitten, aan juist geen 90%.

$$\sum pc_1 + pc_2 + pc_3 = 57,4\% + 17,6\% + 14,6\% = 89,6\% \quad (49)$$

Tijdens het verdere verloop van de analyses zal er dus gekeken worden naar deze drie hoofdcomponenten voor de data-analyse en het maken van conclusies.

Voor de eerste 2 hoofdcomponenten wordt aangegeven welke variabelen in welke mate invloed hebben op deze hoofdcomponenten(Figuur 40). Het wordt direct duidelijk dat er niet één of twee zeer duidelijk variatie bonnen zijn, maar dat er 4 variabelen zijn met een soort gelijke bijdrage die boven de gemiddelde bijdrage uitsteken. Tot slot zijn er 3 variabelen die onder het gemiddelde zitten, waarvan er 2 dicht bij elkaar in de buurt liggen, en de laatste variabele een stuk meer onder het gemiddelde ligt.



Figuur 40: Bijdrage van variabelen aan hoofdcomponent 1 en 2

Bron: eigen werk

Nu duidelijk is welke actoren de grootste hand hebben in het bepalen van de hoofdcomponenten, kan van naderbij naar deze componenten gekeken worden.

Hier(Figuur 41) is duidelijk zichtbaar welke de datapunten bij een hoge corrosiesnelheid horen. Ook kan men hier duidelijk zien welke variabelen samen veranderen en welke niet. Zo zijn alle vectoren die dicht bij elkaar liggen direct en rechtlijnig met elkaar verbonden. De vector van een variabele die loodrecht ten opzichte van de vector van een andere variabele staat daarentegen heeft helemaal geen verband met de eerstgenoemde variabele. Ten slotte zijn er nog vectoren die tegenover elkaar staan, de variabelen van deze vectoren hebben een omgekeerd rechtlijnig verband(Jolliffe, 2002).

Er valt uit de figuur duidelijk af te leiden dat de conductiviteit en het zoutgehalte zeer nauw samenhangen, ook de temperatuur heeft met deze twee variabelen een direct rechtlijnig verband, zij het minder sterk. De hoeveelheid opgeloste zuurstof daarentegen staat zo goed als loodrecht tegenover de het zoutgehalte en de conductiviteit, Tegenover de temperatuur duidt de stand van de vector op een omgekeerd rechtlijnig verband zij het wel al in een veel kleinere mate. Een ander veel duidelijker omgekeerd rechtlijnig verband tekent zich tussen de vector van de temperatuur en deze van de pH waarde van het water.



Figuur 41: PCA-analyse PC1 en PC2 kleur in functie van de corrosiesnelheid

Bron: eigen werk

Ook valt af te leiden dat de oxidatie/reductie-potentiaal schijnbaar zo goed als geen verband heeft met de conductiviteit, de saliniteit of de hoeveelheid opgeloste zuurstof. Waar de ORP-vector echter wel een licht rechtlijnig positief verband toont ten opzichte van de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het water, en richting een omgekeerd rechtlijnig verband tegenover de pH waarde van het water neigt. Figuur 41 stelt trouwens 75% van de variatie voor door een combinatie van hoofdcomponent 1 en 2.

Figuur 42 stelt een totaal van 72% voor van de variatie in de data, door een combinatie van hoofdcomponent 1 en hoofdcomponent 3.





Figuur 42: PCA-analyse PC1 en PC2 kleurverandering in functie van de corrosiesnelheid

Bron: Eigen werk

Een analyse van figuur 42 legt quasi dezelfde verbanden als deze van figuur 41, zij het dan dat de oriëntatie van de vectoren wat verschilt. Er is nog steeds een sterk verband zichtbaar tussen de vector van het zoutgehalte en de conductiviteit. Verder valt nu wel op te merken dat de vector van de temperatuur nu een veel minder goed verband heeft met de conductiviteit en het zout gehalte. De vector van de temperatuur heeft nu een mooi en sterk verband met de ORP-vector. Tussen de vector van de ORP en deze van de conductiviteit zit ook slechts een kleine hoek, duidend op een relatief sterk verband tussen deze twee variabelen. Hetzelfde kan ook nog gesteld worden voor de vectoren van het zoutgehalte en de ORP. Zelfs tussen de vector van de temperatuur en deze van het zoutgehalte valt een direct verband waar te nemen, maar wel een veel minder sterk, want de hoek tussen beide vectoren bedraagt ongeveer 45°. En zoals al eerder vermeld betekend een hoek van 90° dat er totaal geen verband aanwezig is.

Wat ook heel duidelijk is, is dat de vector van de opgeloste zuurstof zo goed als recht tegen over de vector van de temperatuur staat. Wat uiteraard ook betekent dat de opgeloste zuurstof vector ook zo goed als recht tegen over de vector van de ORP staat. Dit recht tegenover staan duidt op een omgekeerd direct verband tussen de variabelen. Bij uitbreiding kan zelfs de stelling ingenomen worden dat de vector van de hoeveelheid opgeloste zuurstof recht tegenover de vectoren van de conductiviteit en zoutgehalte staat.

Wat ook direct waarneembaar is, is dat de vector van de pH nu loodrecht op de vectoren van zowel de temperatuur als de hoeveelheid opgeloste zuurstof staat. Wat wilt zeggen dat er helemaal geen verband is tussen de PH vector en deze andere twee vectoren. Ook valt een licht omgekeerd verband waar te nemen tussen de vector van de pH en de vectoren van in de eerste plaats het zoutgehalte en daarna ook deze van de conductiviteit. Ten laatste dient ook vermeld te worden dat de vector van de pH ook zo goed als loodrecht op deze van de ORP staat. Dus ook tussen deze twee variabelen is hier geen verband zichtbaar.



Figuur 43: PCA-analyse PC2 en PC3 kleurverandering in functie van de corrosiesnelheid

Bron: Eigen werk

Hier (Figuur 43) is een analyse te zien van hoofdcomponenten 2 en 3, die samen een percentage van 32,2% van de variantie vertegenwoordigen.

Wat hier opvalt is dat de verdeling van de vectoren die de variabelen vertegenwoordigen zo goed als volledig anders gelegen zijn dan bij de vorige twee figuren. Het enige dat volledig hetzelfde gebleven is, is het enorm sterke verband tussen de vectoren van de conductiviteit en deze van het zoutgehalte. Waarbij in de figuren 41 en 42, de vector van de temperatuur altijd dicht bij deze van het zoutgehalte en de temperatuur lag is dit nu helemaal niet het geval. In tegendeel, de vector van de

temperatuur staat nu recht tegenover de vectoren van de hier voorgenoemde andere twee vectoren. Wat een omgekeerd rechtlijnig verband betekent.

Ook waar de vector van de hoeveelheid opgeloste zuurstof en deze van de pH-waarde vroeger geen echte verbanden vertoonden is hier nu wel een duidelijk omgekeerd rechtlijnig verband waarneembaar: beide vectoren staan zo goed als recht tegenover elkaar.

Ook zijn er verschillende niet zo sterke directe rechtlijnige verbanden waarneembaar, tussen de vectoren van, de hoeveelheid opgeloste zuurstof en deze van de ORP. Hetzelfde is ook zichtbaar tussen vector van de ORP en deze van de temperatuur, en tussen de vector van de temperatuur en die van de pH-waarde van het water.

Er kan ook een licht omgekeerd rechtlijnig verband waargenomen worden tussen de vectoren van temperatuur en conductiviteit die heel dicht bij elkaar liggen, en de vector van de ORP-metingen die er ongeveer tegenover staat.

Er kan dus gesteld worden dat de vectoren op figuur 43 een volledig ander beeld van verbanden en samenhang van vectoren naar voor schuift dan op de figuren 41 en 42. Nu alle verbanden van de variabelen uitgebreid geanalyseerd zijn is het interessant om na ta gaan welke rollen deze variabelen juist spelen in het corrosieproces, hoe dit verloopt en hoe deze variabelen het verloop van dat proces kunnen veranderen.

# 7. Discussie

Bron: eigen werk

# 7.1. Verdere analyse correlatie waarden

Als er nu op basis van de correlatie-waarden van alle factoren gekeken wordt naar alle elementen die een noemenswaardige verband hebben, dat invloed heeft op het corrosieproces, dan kunnen we bepaalde factoren uit de vorige lijst weg halen. Het enkel in rekeningen brengen van sterke of sterke matige verbanden zorgt ervoor dat we als overblijvende factoren, Temperatuur(°C), conductiviteit ( $\mu S/cm$ ), opgelost zuurstof in de vloeistof (mg/L), zoutgehalte van de vloeistof (in PSU), en de corrosiesnelheid weerhouden(Tabel 6).

	Temperatuur	Opgeloste zuurstof	Conductiviteit	Zoutgehalte	Corrosiesnelheid		
	(°C)	(mg/L)	(µS/cm)	(PSU)	(mm/y)		
Temperatuur (°C)	n/a	-0,677	0,627	0,461	0,719		
Opgeloste zuurstof (mg/L)	-0,677	n/a	-0,658	-0.581	-0,403		
Geleidbaarheid (μ <i>S/cm</i> )	0,627	-0,658	n/a	0,978	0,828		
Zoutgehalte (PSU)	0,461	-0,581	0,978	n/a	0,765		
Corrosiesnelheid (mm/y)	0,719	-0,642	0,828	0,765	n/a		

Tabel 6: Correlatiecoëfficiënten van belangrijkste factoren voor corrosiesnelheid

De gegevens en parameters van deze tabel zullen later in deze thesis nog verder onderzocht worden. Dit gaan we realiseren door deze factoren apart te bekijken en door nog uitgebreidere analyse-tools te gebruiken voor de volledige ontleding van het belang van elke factor in het totaal proces dat we corrosie noemen.

# Temperatuur van naderbij bekeken

Hoewel de temperatuur op bijna alle van de in tabel 6 aangegeven factoren een invloed zal hebben, hebben deze factoren geen invloed op de temperatuur. De invloed van de temperatuur zal verder uitgebreider besproken worden.

# Opgeloste zuurstof van naderbij bekeken

De hoeveelheid opgeloste zuurstof in water hangt sterk af van de temperatuur van het water (Figuur 44). Hoe hoger deze temperatuur hoe minder zuurstof het water kan

opnemen. Dit verband tussen deze parameters valt ook zeer duidelijk waar te nemen in de data verkregen uit de experimenten (Figuur 45). Twee watermassa's met verschillende temperaturen en beide met een 100% lucht verzadigdheid, bevatten dus niet per se eenzelfde hoeveelheid opgeloste zuurstof. De werkelijke hoeveelheid opgeloste zuurstof in mg/L zal afhangen van temperatuur, zoutgehalte en druk (Wetzel, 2001).



Figuur 44: Maximale hoeveelheid opgelost zuurstof in water versus temperatuur

Bron: Fondriest Environmental, 2013



Figuur 45: Maximale hoeveelheid opgelost zuurstof in water versus temperatuur eigen data

Bron: eigen werk

Een tweede parameter die een grote invloed heeft op de hoeveelheid zuurstof in het water is het zoutgehalte (Figuur46), omdat de hoeveelheid opgeloste zuurstof exponentieel afneemt met de toename van het zoutgehalte (Wetzel, 2001).



Figuur 46: Maximale hoeveelheid opgeloste zuurstof versus saliniteit en temperatuur Bron: Fondriest Environmental, 2013

Als we weten dat de conductiviteit van het water zo goed als volledig samen hangt met de saliniteit van dit zelfde water, dan verklaart het verband tussen de saliniteit van een waterachtige oplossing ook direct het verband tussen de hoeveelheid opgeloste zuurstof en de conductiviteit van het water (Lewis & Perkin, 1978).

Ten slotte is er nog een derde parameter met een grote invloed op de hoeveelheid zuurstof die opgelost kan worden in het water, en deze is de druk(Wetzel, 2001). In de testopstelling die voor dit onderzoek gebruikt werd was de druk dezelfde als deze in de atmosfeer. Door het open zijn van de tank, of slechts bedekt worden met een houten plaat langs de bovenkant was er geen mogelijkheid om de druk op het water aan te passen of te laten variëren los van de variaties van de atmosferische druk.

Theoretisch zou een verhoogde zuurstofconcentratie in het water een verhoogde corrosiesnelheid met zich mee moeten brengen. Dit komt echter helemaal niet overeen met de correlatiewaarden die verkregen zijn uit de data van dit onderzoek. Hier werd een correlatie waarde van (-0,642) verkregen (Tabel 6) tussen de corrosiesnelheid en

de hoeveelheid opgeloste zuurstof. Dit kan mogelijk verklaard worden door de creatie van een passieve film rond het materiaal, waardoor het corrosieproces moeilijker verloopt. Voor de creatie van deze laag is er echter zuurstof nodig want deze laag is gemaakt van een ijzeroxide.

De corrosie snelheid heeft geen invloed op de temperatuur, maar de temperatuur heeft zeker en vast wel een directe invloed op de corrosiesnelheid (Revie & Uhlig, 2008).

# Zoutgehalte van naderbij bekeken

De temperatuur heeft geen invloed op het absolute zoutgehalte. Temperatuur heeft echter wel een invloed op de maximale hoeveelheid zout die opgelost kan worden in het water. Dus ook al blijft het aantal gram hetzelfde bij een stijging van de temperatuur zal er percentueel gezien minder zout in het water zijn ten opzichte van de maximale hoeveelheid zout die het water zou kunnen bevatten. Bij een daling is dit dan weer net omgekeerd (Bharmoria, Gehlot, Gupta, & Kumar, 2014).



Figuur 47: Invloed van temperatuur op oplosbaarheid van zouten

Bron: Fondriest Environmental I., 2014

De conductiviteit zelf hangt direct af van het zoutgehalte, hoe meer zouten aanwezig in het water hoe beter de conductiviteit zal zijn. Dit valt ook in de correlatiewaardes te zien: hier heeft men een R waarde die zo goed als 1 is. Echter heeft de conductiviteit zelf geen invloed op het zoutgehalte in het water. Ook de corrosiesnelheid hangt af van de saliniteit. Net zoals bij de conductiviteit hier boven, zal een verhoging van de corrosiesnelheid niet leiden tot een verhoging van de saliniteit (Smith e.a., 2020).

#### Geleidbaarheid van dichterbij bekeken

De invloed van temperatuur op de geleidbaarheid is groot. De temperatuur van het water gaat de geleidbaarheid zelfs op 2 vlakken beïnvloeden. Als eerste gaat de temperatuur van het water de viscositeit van dit water beïnvloeden. Hoe hoger de temperatuur hoe lager de viscositeit (Kestin, Sokolov, & Wakeham, 1978). Een lagere viscositeit zorgt ervoor dat er grote mobiliteit, beweegbaarheid zal zijn van de ionen in het water. En deze verhoogde ionenactiviteit zorgt voor een verbeterde conductiviteit (Figuur48 en 49)(Hermans e.a., 2014).



Figuur 48: Gleidbaarheid versus temperatuur

Bron: Fondriest Environmental I., 2014



Figuur 49: Geleidbaarheid versus temperatuur eigen data

#### Bron: eigen werk

De tweede manier waarmee de temperatuur een invloed kan hebben op de conductiviteit van het water is door het oplossen van zout-ionen. Dit gebeurt namelijk beter als het water een hogere temperatuur heeft (Bharmoria e.a., 2014). Zoals reeds eerder geïllustreerd op figuur 50.



Figuur 50: Conductiviteit en NaCl gehalte van water

Bron: A.K. Shrestha, 2017

Zoutgehalte is een ander zeer belangrijke factor voor de conductiviteit.(Williams, 1986) het is namelijk zo dat de conductiviteit groter wordt naarmate het zoutgehalte toeneemt. Een toename aan zout betekent een toename aan ionen. En laat het juist de ladingen van deze ionen zijn die dan weer de geleidbaarheid verhogen.(Zakowski e.a., 2014). Dit is waarom gedestilleerd water zelfs als isolator gebruikt kan worden.

Er is reeds vastgesteld dat er een betere conductiviteit is bij een grotere saliniteit van het water (Zakowski e.a., 2014). Ook is er reeds een verband vastgelegd tussen de saliniteit en de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het water (Wetzel, 2001). Uit een combinatie van deze twee stellingen zouden we kunnen concluderen dat er een verhoogde conductiviteit van het water zal zijn bij een vermindering aan opgeloste zuurstof. De corrosiesnelheid hangt ook voor een groot deel af van de conductiviteit van het water (Zakowski e.a., 2014).

Zoals in de inleiding besproken, bepaalt de pH van het elektrolyt welk type corrosiereactie er wordt opgewekt. Het is echter niet alleen de pH-waarde die gaat bepalen welke reactie er plaats gaat vinden, maar ook de waarde van de potentiaal. Dit is makkelijker te bespreken aan de hand van Pourbaixdiagrammen. Deze diagrammen worden echter niet opgenomen in deze thesis, omdat er weliswaar tijdens dit onderzoek oxidatie-reductiepotentiaal (ORP) metingen gebeurd zijn van het elektrolyt, maar niet van de metalen coupons zelf. Met dit soort metingen kan er evenwel geen Pourbaixdiagram gecreëerd worden.

## Besluit

Uit de data verkregen door dit onderzoek kan besloten worden dat er enkele parameters zijn die beter aangeven hoe snel de corrosie zal verlopen. Deze parameters zijn het zoutgehalte, de geleiding en de temperatuur van het elektrolyt en het metaal. Al de reeds genoemde parameters zijn direct verbonden met de corrosiesnelheid. Een stijging van een van deze parameters zal ook een stijging van de corrosiesnelheid betekenen. Er is echter nog een laatste parameter, de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het elektrolyt. Het analyseren van data uit het onderzoek geeft weer dat er tussen de corrosiesnelheid en de hoeveelheid opgeloste zuurstof een negatief correlatie verband bestaat. Dit komt niet overeen met wat er in het grootste deel van de literatuur beschreven wordt. Het is echter zo dat in de literatuur bijna altijd gekeken wordt naar de relatie tussen de zuurstof en corrosiesnelheid, in één enkele specifieke omgeving. Die niet altijd overeenkomt met de omgeving waarin de experimenten voor dit onderzoek uitgevoerd zijn. De negatieve correlatiecoëfficiënt die verschillend is van wat het grootste deel van de corrosie literatuur beschrijft kan verklaard worden door de vorming van een corrosie product, dat sterk lijkt op magnetiet. Dit product hecht goed aan het metaal vast en zorgt voor een vermindering van de anodische stroom. Wat een vermindering in corrosiesnelheid betekend.

Er kan dus gesteld worden dat het onderzoek een succes is. Het doel van het bepalen welke omgevingsfactoren de grootste invloed hebben op de corrosiesnelheid van S235 staal is gelukt. Ook is er voor alle factoren een wetenschappelijke uitleg waarom ze het corrosieproces op deze manier beïnvloeden. Dit maakt het mogelijk om nu test units te maken waarin sensoren aanwezig zijn die specifiek de omgevingsfactoren meten die een grote invloed hebben op de corrosiesnelheid. Dit geeft in verdere stappen van het onderzoek de mogelijkheid om uit de gecontroleerde laboratoriumomgeving weg te gaan, en verdere experimenten uit te voeren op locaties waar corrosie normaalgezien in het echt problemen veroorzaakt.

### Bibliografie

- Abdi, H., & Williams, L. J. (2010). Principal component analysis: Principal component analysis. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2(4), 433–459. doi:10.1002/wics.101
- Agrawal, A. K. (2001). Corrosion Monitoring. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (pp. 1698–1701). Elsevier. doi:10.1016/B0-08-043152-6/00302-8
- Asuero, A. G., Sayago, A., & González, A. G. (2006). The Correlation Coefficient: An Overview. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 36(1), 41–59. doi:10.1080/10408340500526766
- Berradja, A. (2019a). Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. In A. Singh (Red.), *Corrosion Inhibitors*. IntechOpen. doi:10.5772/intechopen.86743
- Berradja, A. (2019b). Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. In A. Singh (Red.), *Corrosion Inhibitors*. IntechOpen. doi:10.5772/intechopen.86743
- Bharmoria, P., Gehlot, P. S., Gupta, H., & Kumar, A. (2014). Temperature-Dependent Solubility Transition of Na 2 SO 4 in Water and the Effect of NaCl Therein: Solution Structures and Salt Water Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(44), 12734– 12742. doi:10.1021/jp507949h
- Bro, R., & Smilde, A. K. (2014). Principal component analysis. *Anal. Methods*, 6(9), 2812–2831. doi:10.1039/C3AY41907J
- Brossia, C. S. (2021). Electrical resistance techniques. *Techniques for Corrosion Monitoring* (pp. 267–284). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-103003-5.00011-4
- Choosing a Subset of Principal Components or Variables. (2002).*Principal Component Analysis*, Springer Series in Statistics (pp. 111–149). New York: Springer-Verlag. doi:10.1007/0-387-22440-8\_6
- CORROSION ATLAS: A collection of illustrated case histories. (2018). Place of publication notidentified:ELSEVIERScienceLTD.Geraadpleegdvanhttps://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=5570785
- COSASCO. (z.d.). COSASCO 9030 plus. COSASCO. Geraadpleegd van https://www.cosasco.com/product/lpr-corrosion-rate-instrument-9030-plus

Cottis, R. A., & Shreir, L. L. (Red.). (2010). Shreir's corrosion. Amsterdam: Elsevier.

D19 Committee. (z.d.). Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. ASTM

International. doi:10.1520/D1141-98R21

- Daintith, J. (2008). A dictionary of chemistry. Oxford: Oxford University Press. Geraadpleegd van http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780199204632.001.0001/acref-9780199204632
- Edalati, K., Rastkhah, N., Kermani, A., Seiedi, M., & Movafeghi, A. (2006). The use of radiography for thickness measurement and corrosion monitoring in pipes. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 83(10), 736–741. doi:10.1016/j.ijpvp.2006.07.010
- Fondriest Environmental, Inc. (2013, 19 november). Dissolved Oxygen. *FONDRIEST Environmental Learning center*. cientific, . Geraadpleegd 5 maart 2021, van https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/waterquality/dissolved-oxygen/
- G01 Committee. (z.d.). *Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. ASTM International. doi:10.1520/G0001-03R11
- Glass, G. K., Page, C. L., & Short, N. R. (1991). Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars. *Corrosion Science*, 32(12), 1283–1294. doi:10.1016/0010-938X(91)90048-T
- Hermans, T., Nguyen, F., Robert, T., & Revil, A. (2014). Geophysical Methods for Monitoring Temperature Changes in Shallow Low Enthalpy Geothermal Systems. *Energies*, 7(8), 5083– 5118. doi:10.3390/en7085083
- Iacobucci, D., Schneider, M. J., Popovich, D. L., & Bakamitsos, G. A. (2016). Mean centering helps alleviate "micro" but not "macro" multicollinearity. *Behavior Research Methods*, 48(4), 1308–1317. doi:10.3758/s13428-015-0624-x
- Introduction. (2002). *Principal Component Analysis*, Springer Series in Statistics (pp. 1–9). New York: Springer-Verlag. doi:10.1007/0-387-22440-8 1
- Jirarungsatian, C., & Prateepasen, A. (2010). Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters. *Corrosion Science*, 52(1), 187–197. doi:10.1016/j.corsci.2009.09.001
- Jolliffe, I. T. (2002). *Principal component analysis*. Springer series in statistics (2nd ed.). New York: Springer.
- Jones, D. A. (1996). *Principles and prevention of corrosion* (2nd ed.). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Khaleel, H., Ateeq, A. A., & Ali, A. A. (2018). The Effect of Temperature and Inhibitor on Corrosion of Carbon Steel in Acid Solution under Static Study. *International Journal of Applied Engineering Research, Number 6*(Volume 13), 3638–3647.

- Koch, G., Jeff Varne, Neil Thompson, Oliver Moghissi, Melissa Gould, & Joe Payer. (2016, 1 maart). International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. Gretchen Jacobson, NACE International, Houston, Texas, USA. Geraadpleegd van http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf
- krohne. (2012 december). OPTISYS CL 1100 technical datasheet. KROHNE Messtechnik GmbH.
- Lawrence J. Weirick. (1982 november). Effects of Oxygen, Salt, and pH level on Corrosion Rate of Drill-Stem Steel. Sandia National Labratories. Geraadpleegd van https://www.osti.gov/servlets/purl/6440658
- Lee, D. K., In, J., & Lee, S. (2015). Standard deviation and standard error of the mean. *Korean Journal of Anesthesiology*, 68(3), 220. doi:10.4097/kjae.2015.68.3.220
- Lerner, K. L., & Lerner, B. W. (Red.). (2004). *The Gale encyclopedia of science* (3rd ed.). Detroit: Gale.
- Lewis, E. L., & Perkin, R. G. (1978). Salinity: Its definition and calculation. Journal of Geophysical Research, 83(C1), 466. doi:10.1029/JC083iC01p00466
- Lin, G., Zheng, M., Bai, Z., & Zhao, X. (2006). Effect of Temperature and Pressure on the Morphology of Carbon Dioxide Corrosion Scales. *Corrosion*, 62(06).
- Liu, Z. Y., Li, X. G., Du, C. W., Wang, L. X., & Huang, Y. Z. (2010). Effect of Dissolved Oxygen on Stress Corrosion Cracking of X70 Pipeline Steel in Near-Neutral pH Solution. *CORROSION*, 66(1), 015006-015006–6. doi:10.5006/1.3318284
- Lovric, M. (Red.). (2011). International Encyclopedia of Statistical Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-04898-2
- Marcus, P. (2011). Corrosion mechanisms in theory and practice. CRC press.
- Mazumder, M. A. J. (2020). Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation. Global Journal of Engineering Sciences, 5(4). doi:10.33552/GJES.2020.05.000618
- McPherson, L. (1994). Understanding ORP systems. *Chemical Engineering*, 101(3), 143. Access Intelligence LLC.
- Mohammad A Jafar Mazumder. (2020, 2 juni). Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation. *Global Journal of Engineering Sciences*. Geraadpleegd van https://irispublishers.com/gjes/pdf/GJES.MS.ID.000618.pdf
- Neslušan, M., Jurkovič, M., Kalina, T., Pitoňák, M., & Zgútová, K. (2020). Monitoring of S235 steel over-stressing by the use of Barkhausen noise technique. *Engineering Failure Analysis*, 117, 104843. doi:10.1016/j.engfailanal.2020.104843

Psaraftis, H. N. (2002). Maritime safety: To be or not to be proactive. WMU Journal of Maritime

Affairs, 1(1), 3–16. doi:10.1007/BF03195022

- Ramamoorthy, R., Dutta, P. K., & Akbar, S. A. (2003). Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *Journal of Materials Science*, 38(21), 4271–4282. doi:10.1023/A:1026370729205
- Reiss, H., & Heller, A. (1985). The absolute potential of the standard hydrogen electrode: A new estimate. *The Journal of Physical Chemistry*, *89*(20), 4207–4213. ACS Publications.
- Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). Corrosion and Corrosion Control. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/9780470277270
- Roberge, P. R. (2006). *Corrosion basics: An introduction* (2nd ed.). Houston, Tex: NACE International.
- Roberge, P. R. (2008). *Corrosion engineering: Principles and practice*. New York: McGraw-Hill.
- Sedgwick, P. (2012). Pearson's correlation coefficient. *BMJ*, 345(jul04 1), e4483–e4483. doi:10.1136/bmj.e4483
- Shehata, N., Azab, M., Kandas, I., & Meehan, K. (2015). Nano-Enriched and Autonomous Sensing Framework for Dissolved Oxygen. Sensors, 15(8), 20193–20203. doi:10.3390/s150820193
- Singh, R. (2014). Hazards and Threats to a Pipeline System. *Pipeline Integrity Handbook* (pp. 45–120). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-387825-0.00005-3
- Smith, F., Brownlie, F., Hodgkiess, T., Toumpis, A., Pearson, A., & Galloway, A. M. (2020). Effect of salinity on the corrosive wear behaviour of engineering steels in aqueous solutions. *Wear*, 462–463, 203515. doi:10.1016/j.wear.2020.203515
- Solorzano, L. O. M. (2018). Monitoring of the Corrosion on a Steel Sheet-Pile Marine Breakwater by Systematic Thickness Measurements. *Journal of Civil Engineering and Architecture*, 12(1). doi:10.17265/1934-7359/2018.01.004
- Stansbury, E. E., & Buchanan, R. A. (2000). *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM international.
- Steinhart, J. S., & Hart, S. R. (1968). Calibration curves for thermistors. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 15(4), 497–503. doi:10.1016/0011-7471(68)90057-0
- Stern, M., & Geaby, A. L. (1957). Electrochemical Polarization. Journal of The Electrochemical Society, 104(1), 56. doi:10.1149/1.2428496

ter Meulen, D. (2020). Bepaling knikcapaciteit van een kolom met interne poreuze structuren.

Vasyliev, G. (2017). Polarization Resistance Measurement in Tap Water: The Influence of Rust Electrochemical Activity. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *26*(8), 3939–

3945. doi:10.1007/s11665-017-2813-5

- Wei, Y., Jiao, Y., An, D., Li, D., Li, W., & Wei, Q. (2019). Review of Dissolved Oxygen Detection Technology: From Laboratory Analysis to Online Intelligent Detection. *Sensors*, 19(18), 3995. doi:10.3390/s19183995
- Wetzel, R. G. (2001). *Limnology: Lake and river ecosystems* (3rd ed.). San Diego: Academic Press.
- Widodo, C. S., Sela, H., & Santosa, D. R. (2018). The effect of NaCl concentration on the ionic NaCl solutions electrical impedance value using electrochemical impedance spectroscopy methods (p. 050003). Gepresenteerd bij THE 8TH ANNUAL BASIC SCIENCE INTERNATIONAL CONFERENCE: Coverage of Basic Sciences toward the World's Sustainability Challanges, East Java, Indonesia. doi:10.1063/1.5062753
- Williams, W. (1986). Conductivity and salinity of Australian salt lakes. Marine and Freshwater Research, 37(2), 177. doi:10.1071/MF9860177
- Y. Garbatov, A. Zayed, & C. Guedes Soares. (2011). Corrosion Modeling in Marine Structures. Unpublished. doi:10.13140/RG.2.1.2136.4722
- Yan, X., Wang, Y., Du, Q., Jiang, W., Shang, F., & Li, R. (2019). Research progress on factors affecting oxygen corrosion and countermeasures in oilfield development. (Z. B. Xu, D. Q. Chen, & J. Y. Liu, Red.)*E3S Web of Conferences*, 131, 01031. doi:10.1051/e3sconf/201913101031
- Yokogawa Electric Coporation. (2014). Back to the PHurture, pH and ORP learning handbook. YOKOGAWA ELECTRIC CORPORATION.
- Zakowski, K., Narozny, M., Szocinski, M., & Darowicki, K. (2014). Influence of water salinity on corrosion risk—The case of the southern Baltic Sea coast. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(8), 4871–4879. doi:10.1007/s10661-014-3744-3
- Zou, Y., Wang, J., & Zheng, Y. (2011). Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. *Corrosion Science*, *53*(1), 208–216. Elsevier.

# Bijlagen

# Bijlage A

# Berekeningen massaverlies methode

afmetingen plaa	tje	in cm	Volume Balk	in cm^3		Opp Balk	in cm^2	rek 5	gram	23/11/2020 g	ram tijd rek	5 in dagen tijd	l rek 5 in uren
Lengte	8	cm	L x B x H			2x(LB) + 2x(BH) + 2	2x(LH)	36,0	5 g	35,3 g		88	2112
Breedte	2	cm	4,96	cm^3		38,20	cm^2	35,3	4 g	36 g			
Hoogte	0,31	cm						35,7	8 g	35,74 g			
diameter gat	0,8	cm											
straal cirkel gat	0,4	cm	Volume cilinde	r		Opp Cilinder							
pi	3,14		π x R^2 x H			2*(π*r^2)+(2*π*r	*H)	rek 5	gram	19/02/2021 g	ram		
densiteit grade A steel	7,8	g/cm^3	0,16	cm^3		1,78	cm^2	33,9	2 g	33,68 g			
S 131 steel								34,4	4 g	33,66 g			
K-Factor (mmpy)	87500	)						33,7	6 g	34,51 g			
			volume plaatje	= vollume balk - (2x \	Volume cilinder)	Opp cirkel							
			4,65	cm^3		π*r^2							
						0,50	cm^2	rek 5	gram	gewicht verschil g	ram		
								2,1	3 g	1,62 g			
Corrosion			Weight loss (g) * I	K				0,	9 g	2,34 g			
Rate (CR)	Alloy I	Density (a/cn	1 <sup>3</sup> ) * Exposed Area (A	) * Exposure Tim	ne (hr)	Opp zijkant cilind	er	2,0	2 g	1,23 g			
	7 110 9 1	Sensity (g/on				2*π*r*H							
						0,78	cm^2						
								rek 5 corosion ra	ate mmpy				
					0,3	0 mmpy	0,23 m	impy		0,24			
Desired Corrosic	on Rate U	nit (CR)	Area Unit (A)	<u>K-Factor</u>		Opp plaatje		0,1	3 mmpy	0,33 m	impy		
mils/year (mpy)			iiir cm <sup>2</sup>	3.45 x 10 <sup>6</sup>		combi van vorige		0,2	8 mmpy	0,17 m	impy		
millimeters/year (ripy)	nmv)		cm <sup>2</sup>	8 75 x 10 <sup>4</sup>		37,75	cm^2						
Inimitiotoro/your (i				0.70 × 10									
								rek 5 percentue	el gewich	t verlies na 88d			
								5,919	6	4,59%			
								2,559	6	6,50%			
Motal		\\/oi	aht loss (a) * K					5,655	6	3,44%			
	=												
	Allo	y Density (g	g/cm <sup>3</sup> ) * Exposed Ar	ea (A)									
								rek 5 percentue	el gewich	tverlies na 1 jaar			
								24,519	6	19,03%			
								10,569	6	26,96%			
					1			23,429	6	14,27%			
Desired Metal Lo	<u>oss (ML)</u>		Area Unit (A)	K-Factor									
mils			In <sup>2</sup>	61.02									
mils			cm <sup>2</sup>	393.7									
millimeters			CIU.	10.0									

cht verlies na 151 dagen
unt vernes na 151 augen

afmeting	en plaatje	in cm	Volume Balk	in cm^3		Opp Balk	in cm^2	rek 4 (22/02/2021) in	gram	rek 5 (19/03/2021) in	gram	tijd rek 4 in dagen	tijd rek 4 in uren
Lengte	8	cm	LxBxH			2x(LB) + 2x(	BH) + 2x(LH)	46,21	g	45,38	g	64	1536
Breedte	2,5	cm	6,2	20 cm^3		46,51	cm^2	44,87	g	45,91	g		
Hoogte	0,31	cm						45,60	g	44,68	g	tijd rek 5 in dagen	tijd rek 5 in urer
diameter ga	0,8	cm										39	936
straal cirkel	0,4	cm	Volume cilinder			Opp Cilinde	r						
pi	3,14		π x R^2 x H			2*(π*r^2)+	(2*π*r*H)	rek 4 (27/04/2021) out	gram	rek 5 (27/04/2021) out	gram		
densiteit gra	7,8	g/cm^3	0,16	cm^3		1,78	cm^2	45,26	g	45,14	g		
S 131 steel								45,28	g	45,48	g		
K-Factor (m	87500							44,48	g	44,84	g		
			volume plaatje =	vollume balk - (2x	Volume cilinder)	Opp cirkel							
			5,8	39 cm^3		π*r^2							
						0,50	cm^2	rek 4 gewicht verschil	gram	rek 5 gewicht verschil	gram		
								0.95	g	0.24	g		
Co	rrosion	Weight loss (g) * K					-0,41	g	0,43	g			
Rat	te (CR)		sity (g/cm <sup>3</sup> ) * Exposed A		ro Timo (br)	Opp zijkan	cilinder	1.12	g	-0.16	g		
		Alloy Del	isity (g/cill) Exposed A	iea (A) Exposu		2*π*r*H			Ŭ		Ŭ		
						0.78	cm^2						
								rek 4 corosion rate mmpy		rek 5 corosion rate mmpy			
					0.15	mmpy	0.06	mmpv					
Desired Corrosion Rate Unit		on Rate Unit	n Rate Unit (CR) Area Unit (A) K-Factor in <sup>2</sup> 5.34 x 10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> 3.45 x 10 <sup>8</sup> cm <sup>2</sup> 8.75 x 10 <sup>4</sup>		Opp plaatie		-0,07 mmp		0.11	mmpv			
mils/y	mils/year (mpy) mils/year (mpy)				5.34 x 10 <sup>3</sup> 3.45 x 10 <sup>6</sup> comb	combi van	orige	0.18	mmpy	-0.04	mmpy		
millim						46.06	cm^2						
	eters/year (i	iiiiy)	cm	0.75 X 10									
								rek 4 percentueel gewicht verlies na 64d		rek 5 percentueel gewicht verlies na 88d			
								2.06%		0.53%			
								-0.91%		0.94%			
-	latal		Woight loss (g) * K					2.46%		-0.36%			
- 10	letal	=	Weight loss (g)	<u> </u>									
- L(	oss (ML)	Alloy I	Density (g/cm <sup>3</sup> ) * Expose	ed Area (A)									
								rek 4 percentueel gewichtverlies na 1 jaar		rek 5 percentueel gewichtverlies na 1 jaar			
-								11.72%		4.95%			
								-5 21%		8 77%			
								14 01%		-3 35%			
Desir	ed Metal Lo	oss (ML)	<u>Area Unit (</u> A	<u>K-Facto</u>	r			1,01/0		0,007			
mils			in <sup>2</sup>	61.02									
mils			Cm <sup>2</sup>	393.7							-		
millim	neters		Cm <sup>2</sup>	10.0									
				1									
											-		

# Bijlage B

# R script

#library(devtools)

#install.packages("ggpubr")

#import analysis packages

install.packages("colorspace")

library(readxl) # excel lezen comando

library(plyr) # tools for efficiently manipulating data sets

library(scales) # functie die kolommen en schalen centreerd rond numerieke waarden

library(grid) # functie voor het toevoegen van een grid aan bestaaande assen

library(usethis) # pakage voor project opzetten automatiseren

library(devtools) # paketontwikkeling makkelijker maken, algemene taken vereenvoudigen

library(ggplot2) # laat toe complexe plots van de data te maken

library(ggbiplot) # voor meerdere plots simultaan ?

library(GGally) #maakt matrix van scatteroplots voor correlaties te visualiseren

library(cowplot) # bevat zaken die helpen met het visualiseren van ggplot2 dingen

library(ggpubr) # funties voor personaliseren van ggplot2 functies

library(gridExtra) # functies voor nog mooiere visuele representatie ven ggplot2 library(factoextra) # zelfde als boven staande maar voor multivatiabele data analyse

#import and check data

exp\_1\_2\_3\_without\_preprocessing

read\_excel("/Users/cedriccarette/Desktop/thesis/final\_data/exp 1 2 3 with preprocessing.xlsx",

# sheet = "R")

#View(exp\_1\_2\_3\_without\_preprocessing)

corrdata<-exp\_1\_2\_3\_without\_preprocessing #make working copy of full dataset

corrdata\$Temperature <- as.numeric(corrdata\$Temperature) #omzetten naar numerisch

corrdata = subset(corrdata, select = -c(PreprocessedMeasRate, DDate, Date, Time, DissolvedOxygen))

corrdata <- na.omit(corrdata) #remove incomplete datasets

<-

head(corrdata) #check if data were properly imported

# Version without corrosion data in PCA

```
# GENERAL ANALYSIS
xmin <- 0
xmax <- 120 #min en max van de X-as
My_Theme
                              _
                                                   theme(legend.position="none",
axis.title=element text(size=7,face="bold"))
tp1 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Temperature )) + geom line() + geom point(size = 0
)+
xlab("Time (days)") + ylab("Temperature ") + xlim(xmin, xmax) +
My Theme # making line and point plots temp en tijd op assen
tp2 <- ggplot(corrdata, aes(Day, DO mgperL)) + geom line() + geom point(size = 0
)+
xlab("Time (days)") + ylab("Diss. oxygen (mg/L)") + xlim(xmin, xmax) +
My_Theme
tp3 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Conductivity )) + geom line() + geom point(size = 0
)+
xlab("Time (days)") + ylab("Conductivity (??S/cm)") + xlim(xmin, xmax) +
My Theme
tp4 <- ggplot(corrdata, aes(Day, pH)) + geom line() + geom point(size = 0) +
xlab("Time (days)") + ylab("pH") + xlim(xmin, xmax) +
My Theme
tp5 <- ggplot(corrdata, aes(Day, ORP )) + geom line() + geom point(size = 0) +
xlab("Time (days)") + ylab("Redox potential (mV)") + xlim(xmin, xmax) +
My Theme
tp6 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Salinity)) + geom line() + geom point(size = 0) +
xlab("Time (days)") + ylab("Salinity (as PSU)") + xlim(xmin, xmax) +
My_Theme
tp7 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Corrosionrate mmPY)) + geom line() +
geom point(size = 0) +
```

```
xlab("Time (days)") + ylab("Corrosion rate (mm/y)") + xlim(xmin, xmax) + ylim(0,1.7)
+
```

My\_Theme

```
tp8 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Imbalance )) + geom_line() + geom_point(size = 0) +
xlab("Time (days)") + ylab("Imbalance (no unit)") + xlim(xmin, xmax) + ylim(0,1.6) +
My_Theme</pre>
```

ggarrange(tp1, tp2, tp3, tp4, tp5, tp6, tp7, tp8, labels = c("A", "B", "C", "D", "E", "F", "G", "H"), ncol = 2, nrow = 4) #labelen van tp1,.. naar ABC,..

# GENERAL ANALYSIS WITH COLOR CODED PLOTS

```
tp1 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Temperature, color = Corrosionrate_mmPY)) +
geom_line() + geom_point(size = 0 ) +</pre>
```

xlab("Time (days)") + ylab("Temperature (?C)") + xlim(xmin, xmax) +

My\_Theme + scale\_color\_gradient(low="black", high="red") #zelfde als daarvoor, maar hoge waaren in rood lage in zwart

tp2 <- ggplot(corrdata, aes(Day, DO\_mgperL, color = Corrosionrate\_mmPY)) +
geom line() + geom point(size = 0) +</pre>

```
xlab("Time (days)") + ylab("Dissolved oxygen (mg/L)") + xlim(xmin, xmax) +
```

My\_Theme + scale\_color\_gradient(low="black", high="red")

```
tp3 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Conductivity, color = Corrosionrate_mmPY)) +
geom line() + geom point(size = 0) +</pre>
```

```
xlab("Time (days)") + ylab("Conductivity (?S/cm)") + xlim(xmin, xmax) +
```

```
My_Theme + scale_color_gradient(low="black", high="red")
```

```
tp4 <- ggplot(corrdata, aes(Day, pH, color = Corrosionrate_mmPY)) + geom_line() +
geom_point(size = 0) +</pre>
```

```
xlab("Time (days)") + ylab("pH") + xlim(xmin, xmax) +
```

My\_Theme + scale\_color\_gradient(low="black", high="red")

tp5 <- ggplot(corrdata, aes(Day, ORP, color = Corrosionrate\_mmPY)) + geom\_line() +
geom\_point(size = 0) +</pre>
```
xlab("Time (days)") + ylab("Oxidoreduction potential (mV)") + xlim(xmin, xmax) +
My_Theme + scale_color_gradient(low="black", high="red")
tp6 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Salinity, color = Corrosionrate_mmPY)) + geom_line()
+ geom_point(size = 0) +
xlab("Time (days)") + ylab("Salinity (given as PSU)") + xlim(xmin, xmax) +
My_Theme + scale_color_gradient(low="black", high="red")
tp7 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Corrosionrate_mmPY)) + geom_line() +
geom_point(size = 0) +
xlab("Time (days)") + ylab("Corrosion rate (mm/y)") + xlim(xmin, xmax) + ylim(0,1.7)
My_Theme + scale_color_gradient(low="black", high="red")
tp8 <- ggplot(corrdata, aes(Day, Imbalance, color = Corrosionrate_mmPY)) +
geom_line() + geom_point(size = 0) +
xlab("Time (days)") + ylab("Imbalance (no unit)") + xlim(xmin, xmax) +
My_Theme + scale_color_gradient(low="black", high="red")
```

```
ggarrange(tp1, tp2, tp3, tp4, tp5, tp6, tp7, tp8, labels = c("A", "B", "C", "D", "E", "F", "G", "H"), ncol = 2, nrow = 4) # amzetten en ordenen van TP naar ABC,..
```

# BOXPLOTS EN CORRELATIES # labes van boxplots enz aanpassen

labels <- c("Temperature (?C)", "Dissolved oxygen (mg/L)",

"Conductivity (?S/cm)", "pH",

"ORP (mV)", "Salinity (given as PSU)", "Corrosion rate (mm/y)", "Imbalance (no units)")

```
bp1 <- ggplot(corrdata, aes(x = "", y = Temperature)) + geom_boxplot() +
ggtitle(labels[1]) + theme(axis.title.x = element_blank()) # boxplot maken
bp2 <- ggplot(corrdata, aes(x = "", y = DO_mgperL)) + geom_boxplot() +
ggtitle(labels[2]) + theme(axis.title.x = element_blank())
bp3 <- ggplot(corrdata, aes(x = "", y = Conductivity)) + geom_boxplot() +
ggtitle(labels[3])+ theme(axis.title.x = element_blank())
bp4 <- ggplot(corrdata, aes(x = "", y = pH)) + geom_boxplot() +
ggtitle(labels[4]) + theme(axis.title.x = element_blank())
bp5 <- ggplot(corrdata, aes(x = "", y = ORP)) + geom_boxplot() +
ggtitle(labels[5]) + theme(axis.title.x = element_blank())</pre>
```

```
bp6 <- ggplot(corrdata, aes(x = "", y = Salinity)) + geom_boxplot() +
ggtitle(labels[6]) + theme(axis.title.x = element_blank())
bp7 <- ggplot(corrdata, aes(x = "", y = Corrosionrate_mmPY)) + geom_boxplot() +
ggtitle(labels[7]) + theme(axis.title.x = element_blank())
bp8 <- ggplot(corrdata, aes(x = "", y = Imbalance )) + geom_boxplot() +
ggtitle(labels[8]) + theme(axis.title.x = element_blank())
ggarrange(bp1, bp2, bp3, bp4, bp5, bp6, bp7, bp8,
labels = c("A", "B", "C", "D", "E", "F", "G", "H"),
ncol = 4, nrow = 2)</pre>
```

```
# pairs(corrdata[,3:10]) #original pairwise plot # creatie van de pairplots
#ggpairs(corrdata[,2:9], columnLabels = c("Corrosion rate (mm/y)","Imbalance",
"Temperature (??C)", "Dissolved oxygen (mg/L)",
# "Conductivity (??S/cm)", "pH",
# "ORP (mV)", "Salinity (PSU)") )) #wayy cooler pairwise plot
lowerFn <- function(data, mapping, method = "Im", ...) {
p <- ggplot(data = data, mapping = mapping) +
geom_point(alpha= 0.8, size = 0.1) +
#geom_smooth(method = method, color = "red", alpha = 0.1) +
scale_color_gradient(low="blue", high="red")
p
}</pre>
```

```
ggpairs(corrdata[,2:9], columnLabels = c("Corrosion rate (mm/y)","Imbalance",
```

"Temperature (??C)", "Diss. oxygen (mg/L)",

"Conduct. (??S/cm)", "pH",

```
"ORP (mV)", "Salinity (PSU)"),
```

#axisLabels = "show", # labes op assen zetten

#switch = "both",

#mapping = ggplot2::aes(origin=corrdata[0:2500,1]),

```
lower = list(continuous = wrap(lowerFn, method = "lm")),
```

```
diag = list(continuous = wrap("densityDiag", alpha = 1, size=1, color = "navyblue")),
```

```
upper = list(continuous = wrap("cor", size = 4)))
```

## **# PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS ??? BIPLOT #**

```
# CALCULATIONS PCA
```

# ------

corrdata2.pca <- prcomp(corrdata[,c(4:9,16)], scale = TRUE, center = TRUE)

## # SCREE PLOT

# -----

```
My_Theme1 = theme(
```

```
axis.title.x = element_text(size = 14),
```

```
axis.text.x = element_text(size = 12),
```

```
axis.title.y = element_text(size = 14),
```

```
axis.text.y = element_text(size = 12),
```

```
plot.title = element_text(size = 16, face = "bold"))
```

```
w <- ggscreeplot(corrdata2.pca, type = "cev")
```

```
v <- ggscreeplot(corrdata2.pca)
```

## # SCREE PLOT WITH CUMULATIVE SCREE CURVE

```
# ------
# ------
u <-data.frame(v$data,w$data)
ggplot(data = u, mapping = aes(x = PC,y = yvar)) +
geom_col(fill = "grey30", colour = "grey5") +
geom_line(data = u, aes(x = PC, y = yvar.1)) +
geom_point(data = u, aes(x = PC, y = yvar.1)) +
ggtitle("Scree plot and cumulative scree plot") +
scale_x_continuous(limits = c(0.5,5.5), breaks = seq(0, 5, by = 1)) +
scale_y_continuous(breaks = seq(0, 1, by = 0.1)) +
ylab(label = "Explained variance") +
xlab(label = "Principal component") +
My_Theme1</pre>
```

```
# -----
```

```
My Theme2 = theme(
axis.title.x = element text(size = 12),
axis.text.x = element_text(size = 11),
axis.title.y = element text(size = 12),
axis.text.y = element_text(size = 11),
plot.title = element text(size = 15, face = "bold"),
legend.direction = 'horizontal', legend.position = 'bottom')
corr.level <- as.matrix(corrdata[,2])
day <- as.matrix(corrdata[,1])
g2 <- ggbiplot(corrdata2.pca, choices=c(1,2), obs.scale = 0.5, var.scale = 1,
     circle = TRUE, varname.size = 4.5) +
My Theme2 +
ggtitle("Biplot - Corrosion rates - PC1 & 2") +
xlim(-5,5) +
geom point(aes(colour = corr.level))+
scale_colour_gradient(
 low = "black",
 high = "yellow"
)
g2$layers <-
                 c(g2$layers[[3]], g2$layers[[5]], g2$layers[[2]], g2$layers[[4]],
g2$layers[[1]])
print(g2)
g3 \le ggbiplot(corrdata2.pca, choices=c(1,3), obs.scale = 0.5, var.scale = 1,
     circle = TRUE, varname.size = 4.5) +
My Theme2 +
ggtitle("Biplot - Corrosion rates - PC1 & 3") +
geom point(aes(colour = corr.level))+
scale_colour_gradient(
 low = "black",
 high = "yellow"
```

```
) +
xlim(-4,4) +
ylim(-3,3)
g3$layers <- c(g3$layers[[3]], g3$layers[[5]], g3$layers[[2]], g3$layers[[4]],
g3$layers[[1]])
print(g3)
g4 <- ggbiplot(corrdata2.pca, choices=c(2,3), obs.scale = 0.5, var.scale = 1,
     circle = TRUE, varname.size = 4.5) +
My Theme2 +
ggtitle("Biplot - Corrosion rates - PC2 & 3") +
geom point(aes(colour = corr.level))+
ylim(-5,5) +
scale_colour_gradient(
 low = "black",
 high = "yellow"
)
g4$layers <- c(g4$layers[[3]], g4$layers[[5]], g4$layers[[2]], g4$layers[[4]],
g4$layers[[1]])
print(g4)
ggarrange(g2, g3, g4, ncol = 2, nrow = 2)
fviz_contrib(corrdata2.pca, choice="var", axes = c(1,2), title = "Contribution of params
to PC1 & 2")
```

```
g5 <- ggbiplot(corrdata2.pca, choices=c(1,2), obs.scale = 0.5, var.scale = 1,
circle = TRUE, varname.size = 4.5) +
My_Theme2 +
ggtitle("Biplot - Corrosion rates - PC1 & 2") +
geom_point(aes(colour = day))+
scale_colour_gradient(
low = "black",
high = "green"
```

```
)
g5$layers <- c(g5$layers[[3]], g5$layers[[5]], g5$layers[[2]], g5$layers[[4]],
g5$layers[[1]])
print(g5)
g6 <- ggbiplot(corrdata2.pca, choices=c(1,3), obs.scale = 0.5, var.scale = 1,
    circle = TRUE, varname.size = 4.5) +
My Theme2 +
ggtitle("Biplot - Corrosion rates - PC1 & 3") +
geom point(aes(colour = day))+
scale_colour_gradient(
 low = "black",
 high = "green")
g6$layers <- c(g6$layers[[3]], g6$layers[[5]],
                                                    g6$layers[[2]],
                                                                     g6$layers[[4]],
g6$layers[[1]])
print(g6)
g7 <- ggbiplot(corrdata2.pca, choices=c(2,3), obs.scale = 0.5, var.scale = 1,
     circle = TRUE, varname.size = 4.5) +
My Theme2 +
ggtitle("Biplot - Corrosion rates - PC2 & 3") +
geom_point(aes(colour = day))+
scale_colour_gradient(
 low = "black",
 high = "green"
)
g7$layers <- c(g7$layers[[3]], g7$layers[[5]], g7$layers[[2]], g7$layers[[4]],
g7$layers[[1]])
print(g7)
ggarrange(g1,g2)
# POURBAIX PLOT (AND MORE)
```

```
#Pourbaix
```

```
corrplot <- ggplot(corrdata, aes(x = pH, y = ORP, colour = Corrosionrate mmPY)) +
geom point(size = 3) +
ggtitle("Corrosion plotted on Pourbaix diagramme") +
xlim(0,10) +
ylim(-600, 200) +
scale colour gradient(
 low = "black",
 high = "red",
 name = "Corrosion rate (mm/y)"
) +
geom abline(slope=-59, intercept = 0, linetype = "dotted") +
geom abline(slope=-59, intercept = 1220, linetype = "dotted") +
labs(y = "Oxidoreduction potential (mV)") +
theme(legend.position = "bottom")
print(corrplot)
#Correlation between T, Conductivity and corrosion
corrplot2 <- ggplot(corrdata, aes(x = Temperature, y = Conductivity, colour =
Corrosionrate mmPY)) +
geom point(size = 3) +
ggtitle("Corrosion is driven by temperature and conductivity") +
scale colour gradient(low = "black",
       high = "red",
       name = "Corrosion rate (mm/y)") +
labs(x = "Temperature (?C)", y = "Conductivity (?S/cm)") +
theme(legend.position = "bottom")
print(corrplot2)
# Attempt to make a transparent version
corrplot3 <- ggplot(corrdata, aes(x = pH, y = ORP, colour = Corrosionrate mmPY)) +
geom_point(size = 3) +
```

```
ggtitle("Corrosion plotted on Pourbaix diagramme") +
```

xlim(-2,16) +

```
ylim(-1200, 1500) +
labs(y = "Oxidoreduction potential (mV)") +
scale colour gradient(
low = "black",
high = "red"
)+
theme(
panel.background = element rect(fill='transparent'),
plot.background = element rect(fill='transparent', color=NA),
panel.grid.major = element blank(),
panel.grid.minor = element blank(),
legend.background = element rect(fill='transparent'),
legend.box.background = element rect(fill='transparent')
) +
geom abline(slope=-59, intercept = 0, linetype = "dotted") +
geom abline(slope=-59, intercept = 1220, linetype = "dotted") +
geom segment(aes(x = 5, y = 30, xend = 3.5, yend = 25)) +
geom segment(aes(x = 5, y = 30, xend = 3.5, yend = 25)) +
geom segment(aes(x = 5, y = 30, xend = 3.5, yend = 25))
```

```
print(corrplot3)
ggsave("pourbaixplottrans.png", corrplot3, bg='transparent')
```

```
model2 <- Im(Corrosionrate_mmPY ~ Temperature + Conductivity, data = corrdata)
summary(model2)</pre>
```

```
anova(model1, model2)
```

```
model3 <- Im(Corrosionrate_mmPY ~ Temperature*Conductivity, data = corrdata)
summary(model3)</pre>
```

```
anova(model3, model2)
```

```
model4 <- Im(Corrosionrate_mmPY ~ Temperature + Temperature:Conductivity, data
= corrdata)
summary(model4)
anova(model3, model4)
```

model5 <- Im(Corrosionrate\_mmPY ~ Temperature + Salinity + Temperature:Conductivity, data = corrdata) summary(model5) anova(model4, model5)

```
model6 <- Im(Corrosionrate_mmPY ~ Temperature + Salinity + Temperature:Salinity,
data = corrdata)
summary(model6)
anova(model4, model6)
```

```
model7 <- Im(Corrosionrate_mmPY ~ Temperature:Conductivity + Salinity +
Temperature:Salinity, data = corrdata)
summary(model7)
anova(model4, model7)
```

```
model8 <- Im(Corrosionrate_mmPY ~ Temperature + DO_mgperL +
Temperature*DO_mgperL*Salinity, data = corrdata)
summary(model8)
anova(model7, model8)
```

```
install.packages("usethis")
install.packages("devtools")
install.packages("ggplot2")
```

install.packages("ggbiplot")
install.packages("GGally")
install.packages("cowplot")
install.packages("ggpubr")
install.packages("gridExtra")
install.packages("factoextra")
install.packages("colorspace", dependencies = TRUE)

install\_github("vqv/ggbiplot", force = TRUE)