



HOGERE ZEEVAARTSCHOOL ANTWERPEN

Het uitwerken van een empirisch model ter evaluatie van de corrosiesnelheid van de gifgasgranaten op de Paardenmarkt in het kader van het DISARM project

Gust Sabbe
Nicolas Hoef

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

Promotor: kapt. dr. Kris De Baere

Academiejaar: 2021 - 2022

Woord vooraf

Het derde en laatste jaar van onze bachelor begon voor ons met een les “Basic tanker training” gegeven door onze promotor, kapt. dr. Kris De Baere. Tijdens deze les vertelde hij aan de studenten over een project dat DISARM heette en dat zich bezig zou houden met onderzoek op de Paardenmarkt dumpsite voor de kust van Knokke. Na een korte inleiding over de doelstellingen van het project en welke rol de Hogere Zeevaart School (HZS) hierin speelt werden de studenten uitgenodigd om zich kandidaat te stellen om hieraan mee te werken in functie van de bachelorproef en masterthesis. Wij (Gust en Nicolas) waren onmiddellijk geïnteresseerd in de dumpsite aan onze kust aangezien we beiden van de kuststreek komen en oorlogsgeschiedenis ons beiden boeit, we stelden dan ook beiden onze kandidatuur in. Een kleine week later kregen we het nieuws dat wij de twee gelukkige studenten waren die aan dit wetenschappelijk onderzoek mochten deelnemen en dat we dus voor de komende 2 jaar nauw met elkaar gingen samenwerken. De plannen om dit project uit te bouwen met een testopstelling in het MSO Oostende werden enkele jaren geleden al opgesteld maar door de globale omstandigheden zijn wij de eerste die de opstelling effectief hebben mogen maken en die met de resultaten van de proef tot een inzicht kunnen komen over de situatie op de Paardenmarkt.

Graag willen wij de volgende mensen bedanken: onze promotor kapt. dr. Kris De Baere voor het begeleiden van onze scriptie en het bezorgen van leesvoer die onze scriptie heeft gevoed. Doctoraatstudente Katrijn Verhasselt voor de theoretische benadering van de testopstelling. VLIZ zouden we graag bedanken voor het bewaren van onze proefopstelling en de fysieke hulp die zij hebben geleverd. Tot slot willen we ook onze ouders, Christelle Fiévez, Filip Feys, Leen Lefevere en Nick Sabbe bedanken om er altijd te zijn voor ons.

Samenvatting

Na het einde van de Eerste Wereldoorlog, meer bepaald in 1919, werd beslist bij benadering 35.000 ton munitie te dumpen op de Paardenmarkt, een zandbank gelegen voor de kust van Knokke. De munitie is voornamelijk van Duitse afkomst, maar het is niet uitgesloten dat er ook Engelse en Belgische munitie te vinden is op de site. Oorspronkelijk dacht men dat naar schatting een derde van deze munitie toxisch was maar bij recenter onderzoek wordt ervan uitgegaan dat het overgrote deel toxisch is. Recent zijn minuscule hoeveelheden TNT in de waterkolom nabij de Paardenmarkt teruggevonden. Hierdoor werd er vernieuwde aandacht besteed aan de dumpsite en werd er een interdisciplinair onderzoekscomité opgericht onder de naam DISARM (Dumpsites of munitions: Integrated Approach to Risk & Management). Het DISARM project is onderdeel van het Strategisch Basis Onderzoek (SBO) programma van het Fonds Wetenschappelijk Onderzoek (FWO) en loopt van 1 januari 2020 tot 31 december 2023. AMACORT (Antwerp Maritime Academy CORrosion Research Team), het corrosieonderzoeksteam van de Hogere Zeevaartschool in Antwerpen, neemt actief deel aan het DISARM project door onderzoek uit te voeren naar de huidige en toekomstige staat van de gedumpte munitie. Deze thesis heeft als doel de gebouwde testopstelling, gebruikte methodes en verschillende parameters te beschrijven. Bovendien wordt een beeld gegeven over de huidige situatie op de Paardenmarkt en de verschillende typische corrosievormen. Uit een visuele analyse van de metalen testcoupons die 6 maand werden ondergedompeld merken we een sterke oppervlakte-aantasting op bij de galvanische combinaties (ijzer/messing en ijzer/zamak). Hieruit leiden we af dat de scheiding tussen de ontsteker uit zamak en het granaatlichaam uit staal lekgevoelig zal zijn. Ook de scheiding tussen het ijzeren granaatlichaam en de huls uit messing zal lekgevoelig zijn. Ten slotte constateerden we een grote oppervlakte-aantasting bij de ijzercoupons ((30%, met uitschieters van 50-60%). Bij alle coupons en bij alle watersoorten (zoet/brak/zout) werd er vaak witte neerslag teruggevonden op het testcoupon, vermoedelijk concretie. Aan de hand van verder onderzoek en resultaten van de gewichtsverliesmethode toegepast op de coupons zal in de (nabije) toekomst een empirisch model opgesteld worden dat de corrosiesnelheid van de gifgasgranaten op de Paardenmarkt in kaart zal brengen.

Abstract

At the end of World War I, more specifically in 1919, an estimated 35.000 tons of ammunition was dumped on the “Paardenmarkt”, a sandbank situated in front of the coast of Knokke. The ammunition is mainly of German origin however, English and Belgian ammunition could also be present on the site. Originally around a third of this ammunition was estimated to be toxic but in recent research the vast majority is presumed to be toxic. Trace amounts of TNT have recently been found in the seawater near the Paardenmarkt. As a result of these findings an interdisciplinary research committee called DISARM (Dumpsites of munitions: Integrated Approach to Risk & Management) was established. The DISARM project is a part of the SBO programme of the FWO and runs from January 1st 2020 until December 31st 2023. AMACORT (Antwerp Maritime Academy CORrosion Research Team), the corrosion team of the Antwerp Maritime Academy actively participates in the DISARM project by researching the current and future state of the dumped ammunition in terms of corrosion. The goal of this master thesis is to describe the test setup that is used during the experiment, the used methods and the various parameters. In addition, an impression is given of the current situation on the Paardenmarkt and the various types of corrosion that take place there. After a period of 6 months, we did a visual analysis on the coupons. We established that there is a significant amount of surface corrosion on the coupons with a galvanic combination (iron/zamac and iron/messing). Hence, we concluded that the border between the fuze and body of the shell could be sensitive to leakages. Furthermore, we established a major surface-corrosion for the iron coupons (30% with outliers of 50-60%). Finally, we also saw the formation of white deposits (presumably calcium deposits) which could indicate concretion. More research and results of the weight loss method used on the metal coupons are needed to create an empirical model in the (near) future that will map the corrosion rate of poison gas grenades on the Paardenmarkt.

Inhoudstafel

Woord vooraf	i
Samenvatting	iii
Abstract	v
Lijst van figuren	xi
Lijst van tabellen	xv
Lijst van afkortingen	xvii
Inleiding	1
1 Geschiedenis.....	5
2 Situering van “de Paardenmarkt”	9
2.1 Geografisch	9
2.2 Geologisch.....	9
3 De munitie op de Paardenmarkt	11
3.1 Algemeen	11
3.2 Opbouw van het patroon	13
3.2.1 Ontsteker	15
3.2.2 Granaatlichaam.....	15
3.2.3 Granaathuls.....	16
3.3 Inhoud van een toxisch granaatlichaam	16
3.3.1 Strijdgassen	17
3.3.1.1 Mosterdgas	17
3.3.1.2 Clark I en II	18
3.3.1.3 (Di)fosgeen.....	19
3.3.1.4 Chloorpicrine.....	20
3.3.2 Springstoffen	21
3.3.2.1 TNT (Trinitrotolueen)	21
3.3.2.2 Ammoniumnitraat	21

3.3.2.3	Picrinezuur	21
3.3.3	Voortdrijvende lading	21
4	Corrosieverschijnselen bij de munitie in de Paardenmarktsite	23
4.1	Uniforme corrosie	23
4.2	Erosiecorrosie.....	24
4.3	Spleetcorrosie	24
4.4	Putcorrosie.....	24
4.5	MIC	25
4.6	Galvanische corrosie	26
4.6.1	Combinatie ijzer/messing.....	28
4.6.2	Combinatie ijzer/zamak II.....	30
4.6.3	Messing	31
4.6.4	Wet van Faraday.....	31
5	Concretieproblematiek	33
6	De opbouw van de testopstelling	37
6.1	Locatie.....	37
6.2	Werkingsmethode van Petersen	38
6.3	Gewichtsverliesmethode	39
6.4	Doel van de opstelling.....	40
6.5	Algemene opbouw van de testopstelling.....	41
6.5.1	Algemene setup	41
6.5.2	Inhoud testbassin	43
6.6	De gebruikte materialen	45
6.6.1	Het Waterreservoir en Testbassin	45
6.6.2	Het rooster	46
6.6.3	De pomp	46
6.6.4	De betonblokken	46

6.6.5	De bodem	47
6.6.5.1	Samenstelling	47
6.6.5.2	Zoetwaterinstroom	48
6.6.6	De testcontainers	49
6.7	De testcoupons	50
6.7.1	Maken van de testcoupons	51
6.7.2	Bepaling van het minimum aantal testcoupons per opzet	52
6.7.3	Relatie gekozen materialen en constructiematerialen obussen	53
6.8	De obussen	56
6.8.1	Het prepareren van de obussen.....	56
6.8.2	De wanddiktemetingen.....	56
7	Verslag van de opstelling	59
8	De MIC testopstelling	63
9	De parameters in het corrosieproces	65
9.1	De temperatuur.....	65
9.2	De pH-waarde	66
9.3	De opgeloste zuurstof (DO)	66
9.4	Het TI-Nspire CX CAS Grafisch Rekenmachine	67
9.5	Verloop parameters	67
10	Testopstelling in Poelkapelle	69
11	Het multimodaal corrosiemodel van Melchers	71
11.1	Algemeen	71
11.2	Parameters die het model beïnvloeden.....	74
11.2.1	Watersnelheid.....	74
11.2.2	Watertemperatuur.....	75
11.2.3	Chloriden.....	77
11.2.4	MIC	78

11.2.5	Zoutgehalte.....	78
11.2.6	Andere	78
12	Methodiek bij het opstellen van het corrosiemodel	79
12.1	ANOVA	79
12.2	Foutenregressie.....	81
12.3	Monte Carlo simulaties	82
13	Optische analyse van de metalen coupons	85
13.1	Ijzer.....	85
13.2	Zamak.....	86
13.3	Messing	88
13.4	Combinatie ijzer/zamak.....	89
13.5	Combinatie ijzer/messing	90
14	Conclusies	93
	Bibliografie.....	97
	Lijst van bijlagen.....	107

Lijst van figuren

Figuur 1	De ligging van de in 1972 ontdekte munitie	1
Figuur 2	Afbakening van de eerste vierhoekige verbod zone uit 1972 en de definitieve vijfhoekige verbod zone uit 1988.....	6
Figuur 3	Resultaten van het magnetisch onderzoek in 2013.....	7
Figuur 4	De locatie van de Paardenmarkt weergeven op een British Admiralty chart	9
Figuur 5	Schematische voorstelling van de bodemsamenstelling op de Paardenmarkt	10
Figuur 6	Opwellingen van methaangas in de zeebodem op de Paardenmarkt	10
Figuur 7	Weergave van een Duitse 77mm gifgasgranaat.....	13
Figuur 8	Drie types naargelang de bevestiging van de huls op het granaatlichaam .	14
Figuur 9	Duitse CLARK gifgasgranaat	16
Figuur 10	Schematische doorsnede van Duitse gifgasgranaten uit WO 1	17
Figuur 11	Structuurformule van mosterdgas.....	18
Figuur 12	Ontbinding van CLARK	19
Figuur 13	Structuurformule van fosgeen.....	20
Figuur 14	Structuurformule chloorpicrine.....	20
Figuur 15	Voorbeeld uniforme corrosie bij een messingplaatje.....	23
Figuur 16	Voorbeeld putcorrosie bij een ijzerplaatje.....	25
Figuur 17	De galvanische reeksen in zeewater bij 10 °C.....	27
Figuur 18	Nodige voorwaarden voor galvanische corrosie.....	27
Figuur 19	Koper/ijzer systeem in zeewater	29
Figuur 20	Zink/ijzer systeem in zeewater	30
Figuur 21	Corrosiesnelheid bij invloed van concretie	34
Figuur 22	Oplosbaarheid van calciumcarbonaat in functie van de pH	35
Figuur 23	Oplosbaarheid van calciumcarbonaat in functie van de temperatuur.....	35
Figuur 24	Locatie van het MSO.....	37
Figuur 25	De oudere loodsen van het MSO en de slipwaykaai.....	38
Figuur 26	Het binnenplein van het MSO met de nieuwe loodsen	38
Figuur 27	Schematische voorstelling van de verschillende posities waarin de coupons liggen in het experiment van Petersen.....	39
Figuur 28	Afgewerkte testopstellingen VLIZ.....	41

Figuur 29	Overloop	42
Figuur 30	De cross-over setup.....	42
Figuur 31	Het testbassin met de granaatfragmenten en steunblokken.....	43
Figuur 32	Het testbassin met het plastieken rooster en overflow.....	43
Figuur 33	Plaatsen van systeem in de scheepscontainer	44
Figuur 34	De afgewerkte systemen met de testcoupons	45
Figuur 35	De afmetingen van de PE-HD container	45
Figuur 36	Technische informatie Oase Optimax 2000	46
Figuur 37	Ligging site K16 in het granulometrie onderzoek van Francken	47
Figuur 38	Weergave van het zand & slib.....	48
Figuur 39	Voorstelling van de aanwezigheid van een zoetwaterbassin nabij de Paardenmarkt	49
Figuur 40	Plaatsing van testcontainers in testbassin	50
Figuur 41	De testcontainer	50
Figuur 42	De verschillende soorten testcoupons	51
Figuur 43	Geanalyseerde samples door OCAS	54
Figuur 44	Onderdelen van detonator.....	54
Figuur 45	Ultrasonische wanddiktemeting op een Duitse 77mm gifgasgranaat.....	57
Figuur 46	De plastieken testbassins in het MSO.....	60
Figuur 47	Maken van een zand en slib mengsel.....	60
Figuur 48	Testcontainers en coupons gelabeld.....	61
Figuur 49	Testcontainers gevuld met zand.....	61
Figuur 50	Testbassin gestapeld op een waterbassin	61
Figuur 51	Uithalen en opbergen van de plaatjes.....	61
Figuur 52	Vernier Temperature Probe.....	66
Figuur 53	Vernier pH sensor	66
Figuur 54	Vernier DO sensor.....	67
Figuur 55	Verloop van de gemeten parameters	67
Figuur 56	Echte WO-I ontstekers in DOVO	69
Figuur 57	Testcontainers gevuld met ontstekers	69
Figuur 58	Wegen en fotograferen van de ontstekers	70
Figuur 59	Testcontainers met ontstekers en controleplaatjes	70
Figuur 60	Opstarten opstelling DOVO	70
Figuur 61	Simpel model corrosieverlies per tijdseenheid	72

Figuur 62	Multimodaal corrosiemodel van Melchers	73
Figuur 63	Corrosie in functie van watersnelheid in Newcastle	75
Figuur 64	Corrosiesnelheid in functie van watertemperatuur	76
Figuur 65	Dikteverlies ten gevolge van corrosie in functie van de watertemperatuur	77
Figuur 66	Dikteverlies ten gevolge van corrosie in functie van hoeveelheid chloriden	77
Figuur 67	Corrosiesnelheid in functie van het zoutgehalte.....	78
Figuur 68	Kansdichtheidsfunctie voor verschillende vrijheidsgraden d1 en d2	80
Figuur 69	Ijzer begraven in zand	86
Figuur 70	Ijzer rechtopstaand in zand.....	86
Figuur 71	Ijzer respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand	86
Figuur 72	Zamak begraven in zand	87
Figuur 73	Zamak rechtopstaand in zand.....	87
Figuur 74	Zamak respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand	87
Figuur 75	Messing begraven in zand.....	88
Figuur 76	Messing rechtopstaand in zand	88
Figuur 77	Messing respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand.....	89
Figuur 78	Combinatie ijzer/zamak respectievelijk voor- en achterkant begraven in zand.....	89
Figuur 79	Combinatie ijzer/zamak respectievelijk voor- en achterkant rechtopstaand in zand	90
Figuur 80	Combinatie ijzer/zamak respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand	90
Figuur 81	Combinatie ijzer/messing respectievelijk voor- en achterkant begraven in zand.....	91
Figuur 82	Combinatie ijzer/messing respectievelijk voor- en achterkant rechtopstaand in zand	91
Figuur 83	Combinatie ijzer/messing respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand.....	91

Lijst van tabellen

Tabel 1	Verhouding 77, 105 en 150mm kalibers.....	12
Tabel 2	Overzicht type 1 en 2 fouten	52
Tabel 3	Overzicht effectgroottes.....	53
Tabel 4	Steekproefomvang voor $\alpha = 0.05s$	53
Tabel 5	Resultaten spectrumanalyse binnenste laag detonator in procent	55
Tabel 6	Resultaten spectrumanalyse kern detonator in procent.....	55
Tabel 7	Bestanddelen hulzen AMACORT	56
Tabel 8	Oppervlakte en dichtheid van de enkele plaatjes.....	82
Tabel 9	Oppervlakte en dichtheid van de galvanische koppels.....	82

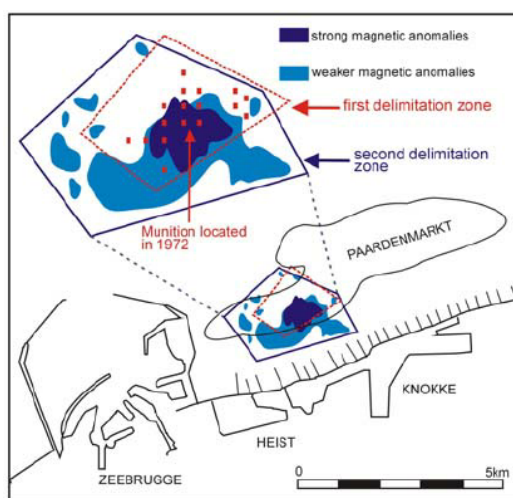
Lijst van afkortingen

Ag	Zilver
Al	Aluminium
AMACORT	Antwerp Maritime Academy Corrosion Research Team
ANOVA	Analysis Of Variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
BDAO	Tetra-phenyldiarsine-oxide
C	Koolstof
CLARK	Chlor-Arsen-Kampfstoff
Cu	Koper
DIN	Dissolved Inorganic Nitrogen – opgelost anorganische stikstof
DISARM	Dumpsites of munitions: Integrated Science Approach to Risk and Management
DO	Opgelost zuurstof
DOVO	Dienst Voor Opruiming en Vernietiging van Ontploffingstuigen
E.H.Z.	Empfindlicher Haubitz-Zünder – Gevoelige Howitserontsteking
E.K.Z.	Empfindlicher Kanonen-Zünder – Gevoelige kanonontsteking
Fe	Ijzer
FWO	Fonds Wetenschappelijk Onderzoek
HZS	Hogere Zeevaartschool
KBIN	Koninklijk Belgisch Instituut voor Natuurwetenschappen
MIC	Microbiologisch geïnduceerde corrosie
Mn	Mangaan
Mo	Molybdeen
MSO	Marien Station Oostende
Na	Natrium
Ni	Nikkel
OCAS	Onderzoeks-Centrum voor de Aanwending van Staal
ORP	Oxidatie Reductie Potentiaal

Pb	Lood
PE-HD	High Density Polyethylene
pH	Zuurtegraad
PPM	Parts
PVC	Polyvinylchloride
S	Zwavel
SBO	Strategisch Basis Onderzoek
SEM-EDX	Scanning Electron Microscope - energy-dispersive X-ray
SGD	Submarine Ground-water Discharge
Si	Silicium
Sn	Tin
SRB	Sulfaat reducerende bacteriën
TNT	Trinitrotolueen
VLIZ	Vlaams Instituut voor de Zee
WO-I	Wereld oorlog I
XRD	X-ray Diffraction
Zn	Zin

Inleiding

Op het einde van de Eerste Wereldoorlog kregen de Duitse troepen slechts een korte periode om ons land te verlaten, waardoor veel munitie achter bleef. Ongecontroleerde opslag zorgde voor veel ongevallen bij koperdieven die zonder veiligheidsmaatregelen basismaterialen van de bommen probeerden te strippen. Hierdoor ontstond de nood aan een snelle oplossing, namelijk de conventionele munitie opblazen en de toxische munitie dumpen in zee. Uit recente gegevens van de Belgische opruimingsdienst DOVO blijkt dat er een grote kans is dat ook veel Engelse en Belgische munitie achterbleef (Volckaert, 2021). Opslag van deze munitie aan land zorgde voor zodanig veel ongevallen dat de Belgische overheid besliste om over te gaan tot een andere oplossing (Missiaen, 2013a). De eerste oplossing was om alle conventionele en chemische munitie ver in zee te dumpen, waar niemand er last van zou hebben. Het dumpen in zee, ver genoeg van de kust, zou echter te duur zijn en dus werd er besloten om de munitie te storten op een zandbank, een zogenaamde “banc absorbant” (Missiaen, 2013a) op slechts één zeemijl van het strand van Knokke Heist, die we tot op heden ‘De Paardenmarkt’ noemen. Deze stortoperaties vonden plaats van medio 1919 tot het prille begin van 1920. Vervolgens raakte de zandbank in de vergetelheid tot er tijdens duikoperaties ter voorbereiding van baggerwerkzaamheden in 1971 granaten en obussen gevonden werden op de zeebodem door duikers (Starckx, 2019). In een aansluitend onderzoek in 1972 stelden duikers van DOVO vast dat er op 17 plaatsen munitie aan de oppervlakte lag. De explosieven bleken in een goede toestand te verkeren en werden opnieuw “vergeten” (Vandeweyer, 2013). De ligging van deze granaten wordt geïllustreerd door Figuur 1.



Figuur 1 De ligging van de in 1972 ontdekte munitie

Bron: (Missiaen & Henriet, 2022)

De reden waarom het onderzoek naar deze gedumpte munitie opnieuw weer geopend werd, is de aanwezigheid van minuscule hoeveelheden TNT in de waterkolom nabij de Paardenmarkt zandbank. De metingen werden uitgevoerd door het Koninklijk Belgisch Instituut voor Natuurwetenschappen (KBIN). Het resultaat van deze metingen is verontrustend voor het milieu en de ecosystemen voor de kust van Heist, alhoewel volgens Fritz Francken van het KBIN de concentratie zo laag is dat er geen gevaar is voor de gezondheid mensen maar wel degelijk voor het mariene milieu (Francken, 2019). Door het verstoringsverbod dat op de Paardenmarktsite van toepassing is, is het niet mogelijk om stalen van de gestorte munitie te nemen en mogen deze ook niet uit het water gehaald worden. De enige andere manier is dus om de staat van de bommen te voorspellen op basis van een model dat empirisch wordt opgesteld.

Dit brengt ons bij het doel van deze master thesis. Door middel van een grootschalige pilootopstelling over een looptijd van 3 jaar, die de situatie op de Paardenmarkt zo nauwkeurig mogelijk nabootst, zullen we trachten de corrosiesnelheid van de munitie te bepalen aan de hand van de gewichtsverliesmethode. Aansluitend gaan we de resultaten extrapoleren in de tijd en statistisch ramen wat de huidige en toekomstige staat van de munitie zou kunnen zijn. Alhoewel de mogelijkheid bestaat dat er niet enkel Duitse munitie gedumpt werd op de Paardenmarkt, staat het onderzoek naar de toestand van de Duitse munitie toch centraal in deze thesis. Niet alleen het overgrote aandeel van deze toxische Duitse munitie, maar ook het gebruik van minder kwalitatief materiaal hiervoor kunnen grotere lekken veroorzaken als gevolg van corrosie.

We starten in de eerste twee hoofdstukken met een beknopte geschiedenis en de geografische en geologische situering van de Paardenmarkt. In het derde hoofdstuk geven we een raming wat en hoeveel er precies op de bodem van de Paardenmarkt ligt. Tevens beschrijven we de munitie technisch meer in detail. Het vierde hoofdstuk geeft een overzicht van de belangrijkste soorten corrosie die van toepassing zijn op de concretie Paardenmarktmunitie en verduidelijkt welke corrosievormen belangrijk zijn voor onze testopstelling. Hierna volgt een korte toelichting over de concretieproblematiek. Vervolgens bespreken we de opstelling zelf aan de hand van foto's en schema's en verklaren we hoe de opstelling ons in staat zal stellen een voorspelling van de huidige en toekomstige toestand van de gifgasgranaten te maken. In het zevende hoofdstuk maken we een kort verslag van de opstelling en duiden we onze eigen bijdragen. Hierna geven we extra uitleg over de MIC-opstelling en verklaren we welke parameters en waarom deze werden opgesteld tijdens het onderzoek.

In functie van het onderzoek hebben we ook een opstelling gemaakt met echte granaatfragmenten in Poelkapelle, deze wordt in het tiende hoofdstuk besproken. Om de resultaten te analyseren maken we gebruik van het model van Melchers en enkele statistische methoden die we verder in detail bespreken. Tot slot maken we een optische analyse van de plaatjes in ons onderzoek en bespreken we de conclusies.

Het uiteindelijke doel van de thesis, namelijk het uitwerken van een empirisch model ter evaluatie van de corrosiesnelheid van de gifgasgranaten op de Paardenmarkt, zal worden opgesteld aan de hand van volgende onderzoeksvragen en deel-onderzoeksvragen:

- Wat is de Paardenmarkt en waar is het gesitueerd?
- Welke en hoeveel munitie ligt er op de Paardenmarkt?
- Welke soorten corrosie zijn van toepassing en wat is de verwachte snelheid van elke soort?
- Wat is het doel van de opstelling en hoe is deze opgebouwd?
- Wat is onze taak in het onderzoek?
- Is microbiële corrosie van toepassing en hoe gaan we dit testen?
- Welke parameters spelen een rol op de corrosiesnelheid?
- Hoe ziet de opstelling in Poelkapelle eruit en wat is het nut van deze opstelling?
- Hoe zal het model van Melchers ons helpen in het opstellen van een empirisch model?
- Hoe analyseren we de plaatjes en wat kunnen we hieruit besluiten?

1 Geschiedenis

In de nasleep van de Eerste Wereldoorlog werd men wereldwijd geconfronteerd met grote hoeveelheden munitie die achtergelaten werd door vooral de verliezende asmogendheden.

In België was dit niet anders. Met het oog op een snelle wederopbouw werd in 1919 de “*recuperatiecommissie*” opgericht om het opruimen van deze munitie in goede banen te leiden.

Ammunitie opruimen was een gevaarlijke onderneming (Vandeweyer, 2013), met vele dodelijke ongevallen doordat leken onoordeelkundig met de munitie omsprongen in een zoektocht naar koper (Zanders, 2018) en andere edele legeringen. Er ontstond een toenemende bezorgdheid bij de toenmalige minister van oorlog Masson (1918-1919) over de munitie, in het bijzonder over de granaten die een toxische chemische lading droegen (Vandeweyer, 2013). Hierbij was het niet zozeer de kracht van de springlading die het grote gevaar inhield, maar wel de toxische dampen die ongecontroleerd vrijkwamen.

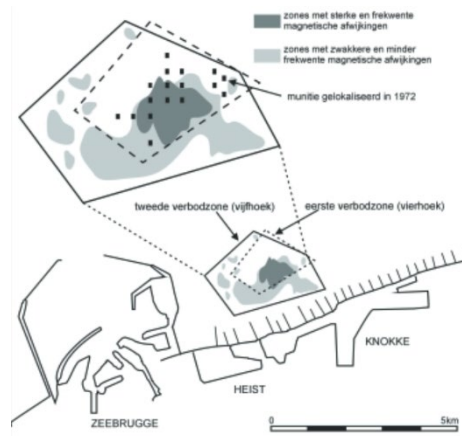
Minister Masson gaf daarom de aanzet tot het bedenken van veiligere en efficiëntere alternatieven om deze gifgasgranaten weg te werken. Aanvankelijk was men er van overtuigd dat het dumpen van deze delicatesse munitie in de dieptes van de Atlantische Oceaan de beste oplossing bood, maar dit zou zorgen voor extra logistieke problemen (lange reistijd) en behoefte aan langere stockage in de havens, tot grote bezorgdheid van de omwonenden (Missiaen, 2013a).

Daarom werd uiteindelijk ervoor gekozen om, aanvullend aan de ontmantelings-inspanningen van een groot aantal bedrijven verspreid over België, minstens 35.000 ton (voornamelijk) Duitse munitie, waarvan minstens een derde gifgasgranaten, te dumpen op de Paardenmarkt, een zogenaamde “*banc absobant*” vlak voor de kust van Knokke-Heist (Martens, 2005; Missiaen, 2013a).

Een artikel in *Le Journal de Bruges* van 8 oktober 1922 zou dan weer wijzen op een gedumpte hoeveelheid van “slechts” 9.000 ton (1922).

In de periode 1919-1972 was er maar weinig aandacht voor deze dumpsite. Bovendien waren de archieven van het Zeewezen niet langer beschikbaar aangezien deze nu in het bezit gekomen waren van de Sovjet-Unie (Vandeweyer, 2013) als nasleep van de Duitse capitulatie. Als gevolg hiervan ontstonden er grote onzekerheden over de hoeveelheid munitie en de locatie van de dumpsite. Hier kwam verandering in op 10 januari 1971. In het kader van de uitbreidingswerken

van de haven van Zeebrugge vonden duikers per toeval enkele granaten in de buurt van de Paardenmarkt (Van Halbeek, 2019). Dit deed heel wat stof opwaaien en de dumpsite werd terug brandend actueel. Boven de dumpplaats werd er een nagenoeg rechthoekig gebied van 1,5 km² afgebakend als perimeter om ongelukken in die zone te voorkomen. Dit gebied is gelijk aan de zone die omgeven is door de stippellijn op Figuur 2.



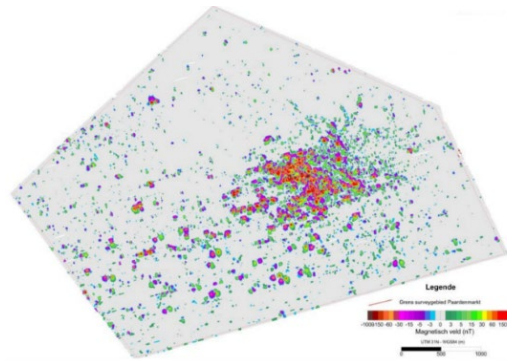
Figuur 2 Afbakening van de eerste vierhoekige verbod zone uit 1972 en de definitieve vijfhoekige verbod zone uit 1988

Bron: Missiaen & Moerkerke (2002)

In 1988 voerde men een eerste verkennend seismisch en magnetisch onderzoek van de munitiestortplaats uit. Uit de resultaten hiervan bleek dat de munitie ook buiten de eerder afgebakende zone zou liggen. Er werd vervolgens een nieuwe, grotere zone uitgetekend van ongeveer 3 km² (Missiaen, 2013a). De nieuwe afgebakende zone wordt aangegeven door de ononderbroken lijn op Figuur 2.

In 2001 slaagde de Belgische overheid erin om de verloren archieven uit Moskou terug naar Brussel te halen. Onder leiding van het Federaal Wetenschapsbeleid werden de archieven verder onderzocht (Van Halbeek, 2019).

Ten slotte werd er in 2013 opnieuw een gedetailleerd seismisch en magnetisch onderzoek uitgevoerd. Dit resulteerde in een grondiger beeld van de concentratie aan munitie en de verschillende clusters op de zeebodem (Missiaen, 2019) (Figuur 3).



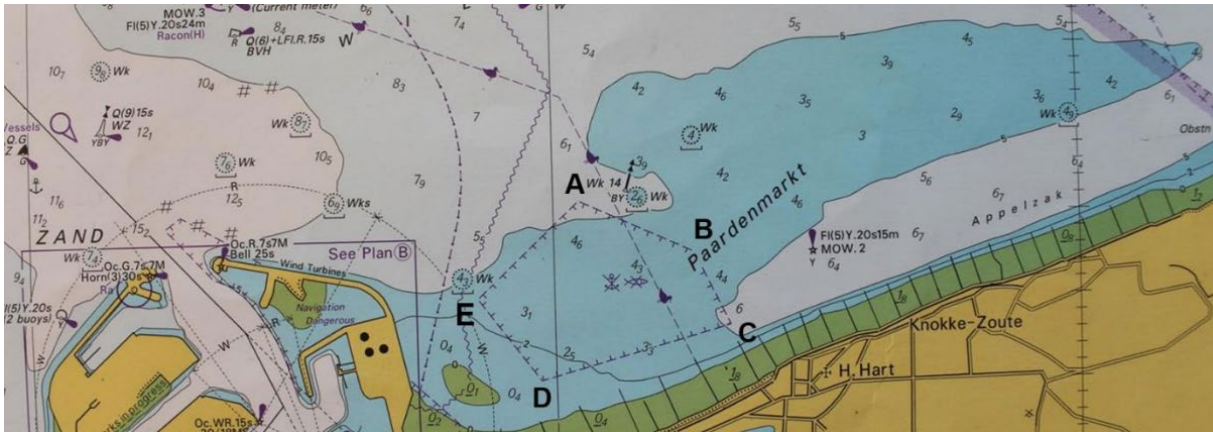
Figuur 3 Resultaten van het magnetisch onderzoek in 2013

Bron: (Missiaen, 2019)

Tot op heden zijn er nog steeds heel wat mensen die er zich niet van bewust zijn dat er zich een oud munitiestort bevindt op amper 1,5 km van onze kust. Het wetenschappelijk tijdschrift EOS besteedde in 2019 een uitgebreid artikel aan dit onderwerp (S. Starckx, 2019). Een ander artikel uit hetzelfde jaar vermeldt dat de reeds 100 jaar oude munitie op de Paardenmarkt begint te lekken ('Bommen uit WOI lekken springstof vlak voor kust', 2019). Het zou gaan om sporen van mosterdgas en TNT, waarvan de concentratie weliswaar miniem is. Bovendien bevindt de dumpsite zich vlak naast een van de voornaamste vaarroutes van West-Europa.

2 Situering van “de Paardenmarkt”

Dit hoofdstuk heeft tot doel een beter idee te geven van de precieze geografische locatie van de dumpsite op de Paardenmarkt en beschrijft kort de geologische omgeving.



Figuur 4 De locatie van de Paardenmarkt weergegeven op een British Admiralty chart

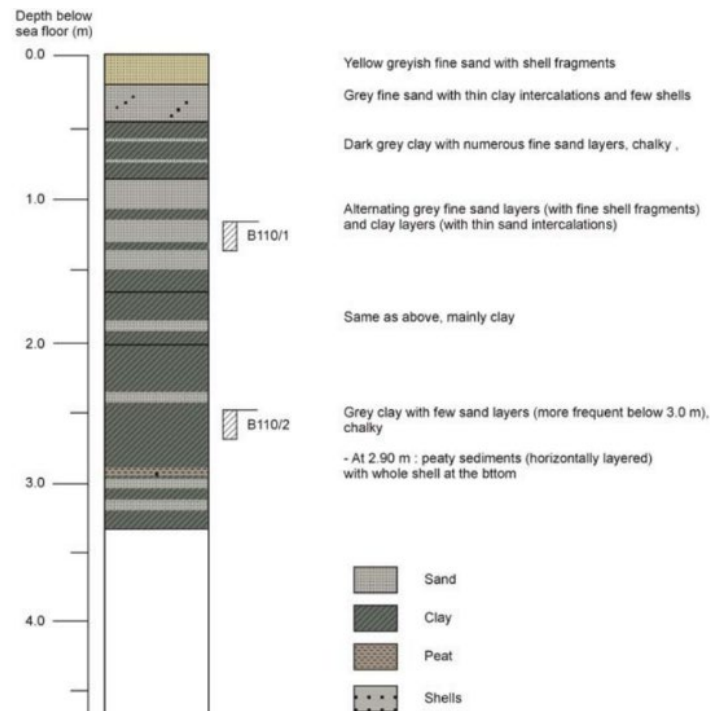
Bron: (Van Halbeek, 2019)

2.1 Geografisch

De dumpsite is gesitueerd op “de Paardenmarkt”, een zandbank die voor de Belgische kuststad Knokke-Heist ligt. Zoals aangegeven op Figuur 4 gaat het om een vijfhoekig gebied van ongeveer 3 km². Ten westen van de dumpsite ligt de havengeul van Zeebrugge en 1,5 km ten zuiden van de stortplaats ligt het strand van Knokke (Knokke-Heist). Sinds 1988 is het gebied op de nautische kaarten aangeduid als een zone waarin een anker- en visverbod heerst (Missiaen, 2013a).

2.2 Geologisch

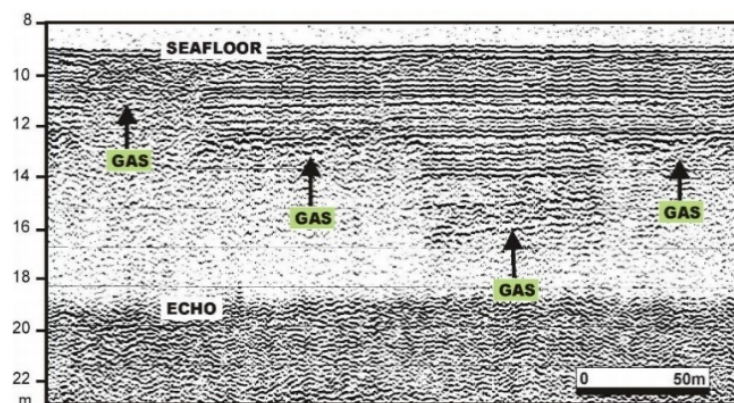
De Paardenmarkt ligt op een gemiddelde diepte van vijf meter ten opzichte van de zeespiegel en bestaat zoals Figuur 5 aangeeft voornamelijk uit klei, zand en schelpen. De bovenste lagen worden gevormd uit zuurstofarme modder en fijn zand (Missiaen & Henriët, 2001). Die anaerobe modder of slib zorgt voor het absorberende karakter van de Paardenmarkt, vandaar de naam *banc absorbant* (K. De Baere & Potters, 2020). Het grootste deel van de munitie is dan ook begraven tussen 2 en 5 meter onder deze sliblaag. De anaerobe omgeving zal waarschijnlijk er toe bijdragen dat het doorroesten van de granaathulzen aanzienlijk wordt vertraagd, waardoor de munitie ook na 100 jaar waarschijnlijk nog in goede staat verkeert (Missiaen, 2013a).



Figuur 5 Schematische voorstelling van de bodemsamenstelling op de Paardenmarkt

Bron: (Missiaen & Henriët, 2001)

Uit metingen gedaan in 1995-1996 blijkt dat er sprake is van een grote aanwezigheid van biogeen methaangas (Missiaen & Henriët, 2001). Het methaangas wordt veroorzaakt door de bacteriële afbraak van organisch materiaal (Missiaen, 2013a). Juist door die bacteriële afbraak wordt een anaeroob milieu gecreëerd. Daarnaast zien we op Figuur 6 dat deze gasopwellingen de echo's verstoren tijdens het uitvoeren van seismisch onderzoek (Missiaen, 2019).



Figuur 6 Opwellingen van methaangas in de zeebodem op de Paardenmarkt

Bron: (Missiaen, 2019)

3 De munitie op de Paardenmarkt

3.1 Algemeen

Op het einde van WOI leden de Duitse troepen, vooral als gevolg van logistieke problemen en materiaaltekorten, zware verliezen. De Duitse generale staf onder leiding van keizer Wilhelm II en rijkspresident Hindenburg beseften dat het verliezen van de oorlog onafwendbaar was (Wiest, z.d.). Er was een toenemende vraag naar een wapenstilstand en die kwam er op 11 november 1918. De dagen na de wapenstilstand volgde er een snelle en chaotische terugtocht van de asmogendheden, waarbij veel munitie werd achtergelaten (Missiaen & Henriët, 2001; Vandeweyer, 2013). Hierdoor is de munitie die we terugvinden op de Paardenmarkt voornamelijk van Duitse origine (Missiaen, 2013a). Uit gegevens van DOVO blijkt dat er ook Engelse en Belgische munitie zou liggen op de Paardenmarkt, weliswaar in een beperktere hoeveelheid (DOVO, 2021).

Bovendien vindt men verwijzingen in krantenartikelen en parlementaire stukken uit 1919 die eerdere dumpoperaties uitgevoerd door de British Admiralty vermelden, maar hiervoor zijn echter geen harde bewijzen te vinden (Missiaen, 2013a).

Voorgaande studies veronderstelden dat er van de 35.000 ton aan gedumpte munitie ongeveer een derde toxisch is (Missiaen & Henriët, 2001). Recentere onderzoeken wijzen echter uit dat vrijwel alle gedumpte granaten gifgasgranaten zijn (K. De Baere, 2021; Vandeweyer, 2013). Aangezien de conventionele munitie gemakkelijk op een gecontroleerde manier tot ontploffing kon gebracht worden in plaats van ze te dumpen, lijkt de redenering dat alle gedumpte granaten toxisch zijn ook logischer. Een bijkomend argument is dat de productie van gifgasgranaten aanzienlijk toenam naarmate de oorlog vorderde (Missiaen & Henriët, 2001). Zo werden maar liefst 50% van toxische granaten gebruikt enkel in het jaar 1918 (Lheureux, 1990). Verder zouden de geschatte 35.000 ton gedumpte granaten in een nieuwe en goede staat verkeren op het einde van de oorlog (K. De Baere, 2021; Missiaen, 2013a). De goede initiële staat van de munitie is belangrijk voor het verdere verloop van het corrosieproces (K. De Baere, 2021).

Om een duidelijk onderscheid te maken tussen conventionele en toxische munitie is het belangrijk om te weten welke kalibers Duitse munitie we op de Paardenmarkt zouden kunnen terugvinden alsook de concentratie waarin deze kalibers aanwezig zijn. Volgens schattingen die gebaseerd zijn op stockcijfers van WOI - munitie bij het DOVO ontmantelingscentrum in Poelkapelle, is er sprake van een drietal kalibers die we terugvinden op de Paardenmarkt, zie Tabel 1, namelijk 77, 105 en 150 mm. 65,57% van de munitie is van het 77 mm kaliber. Deze

stockcijfers van DOVO zijn gebaseerd op de periode januari 2004 tot en met mei 2020. In mindere mate vinden we ook het 105 mm kaliber (27, 87%) en het 150 mm kaliber (6,56%) (DOVO, 2020). Van de 77 mm granaten zijn er maar liefst 8080 gifgasgranaten, terwijl er bij de 105mm en bij de 150 mm granaten respectievelijk slechts 3427 en 1424 gifgasgranaten zijn (DOVO, 2020). Wellicht zijn er ook enkele granaten van het kaliber 210 mm en mortiergranaten van respectievelijk 76 mm en 170 mm te vinden op de Paardenmarkt (DOVO, 2021). Hieronder worden de meest voorkomende kalibers (77, 105 en 150 mm) verder uiteengezet.

Tabel 1 Verhouding 77, 105 en 150mm kalibers

Bron: bewerkt van stockcijfers DOVO (2020)

kaliber	aantal in %	aantal in cijfers	waarvan toxisch
77mm	65,57	34753	8080
105mm	27,87	14770	3427
150mm	6,56	3475	1424
		52998	12931

De munitie van het kaliber 77 mm is voornamelijk hulsvast. Dit betekent dat de granaathuls met de aandrijfexplosieven in de fabriek werd bevestigd. De ontstekers werden met magnesiumoxychlorurecement vastgekleefd en er zijn geen vulstoppen in het granaatlichaam. Dit kaliber werd gebruikt in een drietal toxische types (DOVO, 2020), namelijk:

1. K.Gr 14/ K.Gr 15 (24,3 cm)
2. K.Gr 16 (26,4 cm)
3. L.F.K.Gr (31,3 cm)

Naast het kaliber 77 mm, is ook het kaliber 105mm prominent aanwezig op de Paardenmarkt. Ook hier werden de ontstekers met magnesiumoxychlorurecement in de fabriek vastgekleefd en er zijn geen vulstoppen in het granaatlichaam. In tegenstelling tot het kaliber 77 mm, is het kaliber 105mm halfhulsvast. Dit type werd gebruikt voor twee soorten toxische types, zijnde: (DOVO, 2021)

1. 10,5 cm gr 15 (40,9cm)
2. 10,5 cm LFH Tox (37,8cm)

Ten slotte is ook nog het kaliber 150 mm in beperkte hoeveelheden te vinden op de Paardenmarkt. Bij dit type kaliber zijn er vulstoppen aanwezig in het lichaam en zijn de

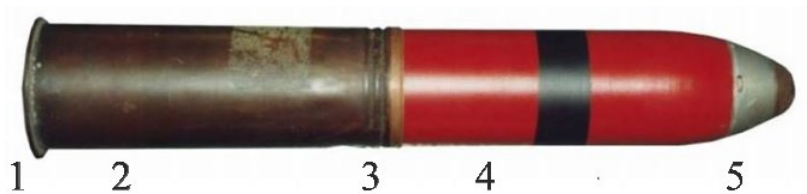
ontstekers soms wel, soms niet gemonteerd. Het kaliber 150 mm werd ingezet voor vier verschillende toxische types.

1. 15 cm gr 12 (49,8 cm)
2. 15 cm gr 12 nA (54,7 cm)
3. 15 cm gr 12 (55,5 cm)
4. 15 cm Hbgr (76,3 cm)

In onderdeel 3.2 worden de types hulsvaste, halfhulsvaste munitie en munitie met gescheiden voortstuwende lading verder uitgeklaard.

3.2 Opbouw van het patroon

Om hoofdstuk drie op een correcte manier te kunnen interpreteren is het van belang om een idee te hebben over de belangrijkste componenten van een gifgasgranaat en de werking ervan. Ook de materialen waaruit de verschillende componenten zijn opgebouwd, worden aangehaald. Deze spelen een cruciale rol in de verschillende corrosieprocessen. Figuur 7 geeft een schematische voorstelling van de voornaamste onderdelen van de gifgas granaat.



Figuur 7 Weergave van een Duitse 77mm gifgasgranaat

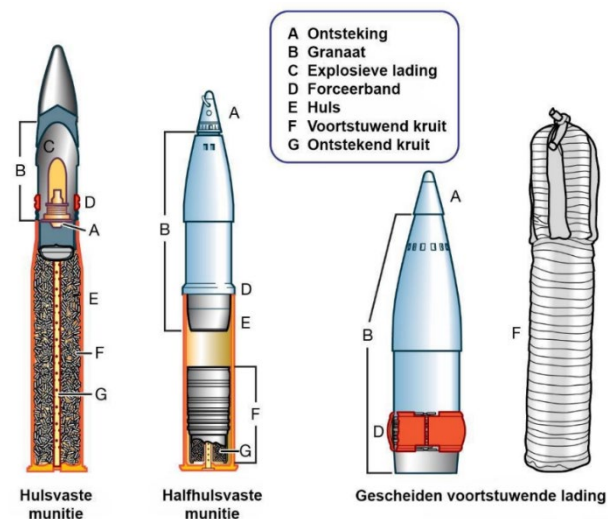
Bron: bewerkt van (K. De Baere & Gunst, 2021)

1. Slaghoedje
- 2 Granaathuls
3. Wurgringen & forceerband
4. Granaatlichaam
5. Ontsteker

We kunnen de munitie ook opdelen in 3 categorieën naargelang de bevestiging van de huls op het granaatlichaam. Deze zijn:

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

In het geval van hulsvaste munitie is de huls aan het granaatlichaam geperst. In de huls zélf zit voortstuwend kruit. Zoals de naam het verradt, is het bijgevolg niet mogelijk om de granaat uit elkaar te halen. Halfhuls vaste munitie is dan weer munitie waarbij de granaten wel gedemonteerd kunnen worden. Dit biedt de mogelijkheid om het voortstuwend kruit aan te passen naargelang de situatie. In het derde geval is het de voortstuwende lading volledig gescheiden van de granaat (Aneca, 2019). Figuur 8 geeft een grafische voorstelling van deze drie types.



Figuur 8 Drie types naargelang de bevestiging van de huls op het granaatlichaam

Bron: (Aneca, 2019)

3.2.1 Ontsteker

De ontsteker (fuze) is het mechanisme dat zich op de top van de granaat bevindt. Dit onderdeel zal ontsteken op het ogenblik dat de granaat de grond raakt en de boosterlading (TNT) van de granaat laten ontploffen. Bij de Duitse gifgasmunitie werd de ontsteker op de granaat geschroefd en vervolgens met magnesiumcement gasdicht gemaakt voor een veilig transport (K. De Baere & Gunst, 2021). Wanneer men de gecementeerde ontstekers er zou afdraaien, komt men echter meteen uit bij het gas of springstof. Het is dus zeer onwaarschijnlijk dat de gifgasgranaten zonder ontsteker op de Paardenmarkt gedumpt zijn (K. De Baere & Gunst, 2021).

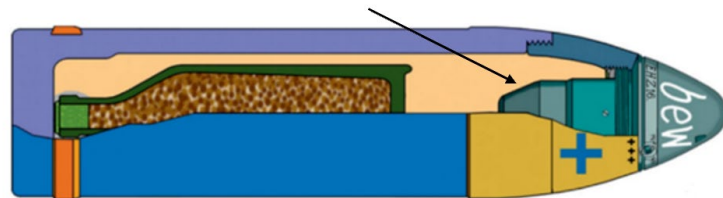
De verschillende soorten ontstekers kan men onderscheiden via een lettercode die aangebracht is op het mechanisme (Van Halbeek, 2019). Het bijhorende cijfer duidt dan weer het modeljaar aan. Het voornaamste type onder de Duitse ontstekers is het E-type. Deze soort is zo gemaakt dat, bij impact, de boosterlading direct zal ontploffen. Onder het E-type onderscheiden we de E.K.Z. 16, de E.K.Z 17 en de E.H.Z. 17.

Verder, naargelang het type van ontsteking, zal men verschillende materialen gebruiken voor het ontstekingsmechanisme. Men opteerde in de beginjaren van de Eerste Wereldoorlog vooral voor ijzer en brons, maar naarmate er schaarste kwam aan beide metalen koos men voor het goedkopere zamak (legering van zink en andere metalen) (K. De Baere, 2021). Uiteraard zijn de gebruikte materialen voor de ontstekers belangrijk voor het verloop van de corrosieprocessen. Figuur 7 toont een dat zamak ontsteker die zal fungeren als een opofferingsanode die zal oxideren in plaats van een ander, edeler metaal, waar het in contact mee staat (K. De Baere, Potters, & Verstraelen, 2010). Met andere woorden, er zal dus een galvanisch corrosieproces plaatsvinden tussen de ontsteker uit zamak en het ijzeren granaatlichaam, waarbij zamak zich zal ‘opofferen’ en sneller zal corroderen.

3.2.2 Granaatlichaam

Het granaatlichaam (shell) is opgebouwd uit constructiestaal met een wanddikte van ongeveer 1 cm (voor gifgasgranaten) (K. De Baere, 2021). Ook ordinair koolstofstaal werd al snel schaars naarmate de Eerste Wereldoorlog vorderde, waardoor de legering van het staal soms niet al te best was (Van Halbeek, 2019). Hoewel de boosterlading integraal deel uitmaakt van de eerder vermelde ontsteker, kunnen we op Figuur 9 vaststellen dat deze lading zich binnenin het granaatlichaam bevindt. De zwarte pijl geeft de ligging van de boosterlading op de figuur weer. De boosterlading zal, wanneer de granaat de grond raakt, ontploffen waardoor het gifgas

verdampt en vrijkomt. In het geval van de CLARK-gifgasgranaten vinden we ook een glazen ampul waarin het toxisch en corrosieve strijdgas zich bevindt (Van Halbeek, 2019). De rode ring die we zien op Figuur 9 is een forceerband. Deze heeft als functie om een betere afsluiting met de loop van het kanon te voorzien. Ten slotte hebben we op het uiteinde van de granaat ook nog wurgringen die zorgen voor een goede en stevige connectie tussen het granaatlichaam en de huls.



Figuur 9 Duitse CLARK gifgasgranaat

Bron: (Hubé, z.d.)

3.2.3 Granaathuls

De granaathuls (cartridge) is het onderste deel van het patroon. De granaathulzen van Duitse munitie bestonden aanvankelijk uit messing (33% zink en koper 67%), maar naar het einde van de oorlog toe, begon men omwille van eerder genoemde schaarste aan materialen meer staal te gebruiken.

Zoals we kunnen afleiden uit Figuur 7, zal tussen het ijzeren granaatlichaam en de huls uit messing ook sprake zijn van een galvanisch corrosieproces. Figuur 17 geeft de galvanische reeksen in zeewater bij 10 °C weer. Hieruit kunnen we afleiden dat het stalen granaatlichaam zal oxideren en zich dus gaat opofferen in plaats van de huls uit messing. Verder kunnen we uit Figuur 17 afleiden dat dit galvanisch corrosieproces trager zal verlopen dan het eerdere vermelde galvanische corrosieproces tussen de ontsteker uit zamak en het stalen granaatlichaam gezien het kleiner potentiaalverschil tussen messing en staal. Met andere woorden, de granaten zullen op langere termijn waarschijnlijk lekgevoeliger zijn aan de verbinding tussen de ontsteker en het granaatlichaam en zal de verbinding tussen het granaatlichaam en de huls een minder groot probleem vormen.

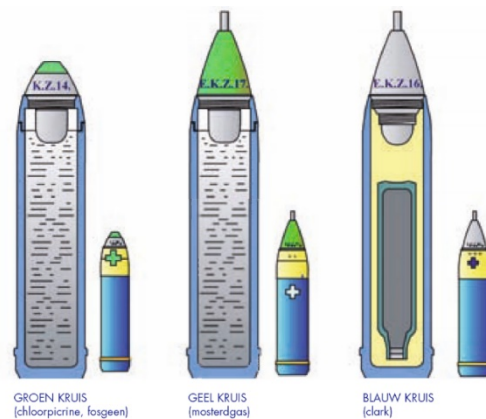
3.3 Inhoud van een toxisch granaatlichaam

In dit hoofdstuk worden de verschillende strijdgassen behandeld die we in een gifgasgranaat terug kunnen vinden aan de hand van de kenmerken en de effecten na blootstelling. Daarnaast zijn er ook springstoffen en aandrijvingsstoffen aanwezig in de munitie. Ook deze spring- en voortdrijvende stoffen worden verder uiteengezet in dit hoofdstuk.

3.3.1 Strijdgassen

De strijdgassen die behandeld worden in dit hoofdstuk zijn: Mosterdgas, Clark I en II, (di)fosgeen en ten slotte chloorpicrine. Het woord strijdgas is misleidend: de meeste verbindingen zijn vloeibaar of vast en slechts bij uitzondering vluchtig (Missiaen, 2013a). Het is dus pas na de ontsteking van de boosterlading dat de substantie gasvormig wordt. Het is bovendien van belang om te weten dat deze strijdgassen van binnenuit het granaatlichaam kunnen aantasten. De mate van aantasting wordt ook in dit hoofdstuk verder uiteengezet.

Zoals we kunnen zien op Figuur 10 zijn de Duitse gifgasgranaten uit Wereldoorlog I gemerkt met een blauw, groen of geel kruis naargelang de soort chemische lading in de gifgasgranaat (Missiaen, 2013a).



Figuur 10 Schematische doorsnede van Duitse gifgasgranaten uit WO 1

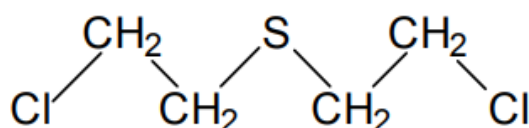
Bron: Missiaen (2013)

3.3.1.1 Mosterdgas

Mosterdgas- of Yperietgranaten granaten zijn gemarkeerd met een geel kruis op het granaatlichaam. De chemisch lading voor geelkruis gifgasgranaten maakt slechts tussen de 8,95 en 11,51% uit van het totaalgewicht van een gifgasgranaat (Van Halbeek, 2019). Bovendien is ook de boosterlading relatief klein in vergelijking met conventionele granaten. Dit komt omdat deze boosterlading enkel nodig is om de toxische lading te verspreiden (Missiaen, 2019). In de literatuur wordt aan mosterdgas ook wel eens de naam Yperiet gegeven omdat de Duitsers het gas voor het eerst in de buurt van de Belgische stad Ieper inzetten (De Geest & Ouvry, 2017). Na blootstelling aan dit gas op de huid, in de ogen of na inademing, ontstaat er een sterk prikkelend gevoel en blaarvorming (Pechura & Rall, 1993). Bij hogere dosissen kan de damp blindheid of doofheid veroorzaken (Palermo, 2013). Yperiet heeft dan ook een langdurig

schadelijk effect op het mariene leefmilieu (F. Francken & Ruddick, 2003a). Ten slotte zal er zich een zoutvormige korstlaag ontwikkelen rondom het mosterdgas wanneer de substantie in contact komt met water, waardoor het vrijwel onoplosbaar is in water (Volckaert, 2021). Bovendien wordt Yperiet slechts vloeibaar bij temperaturen hoger dan 12,5°C. Dit betekent dat het Yperiet het grootste deel van de tijd in zee een vaste substantie is (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 21 april 2022).

Naast de corrosie van buitenaf, zal de granaat ook van binnenuit aangetast worden door het corrosieve mosterdgas. Zo zal het staal corroderen aan 0,3 mm per jaar wanneer het in contact komt met zuiver yperiet en dit bij een omgevingstemperatuur van 65°C. Daarnaast zal er ook waterstofgas gevormd worden wanneer mosterdgas in contact komt met metaal. Het waterstofgas zal op zijn beurt dan weer de mechanische eigenschappen van het metaal negatief beïnvloeden (Somerday, San Marchi, & Gordon, z.d.). De structuurformule van mosterdgas is:



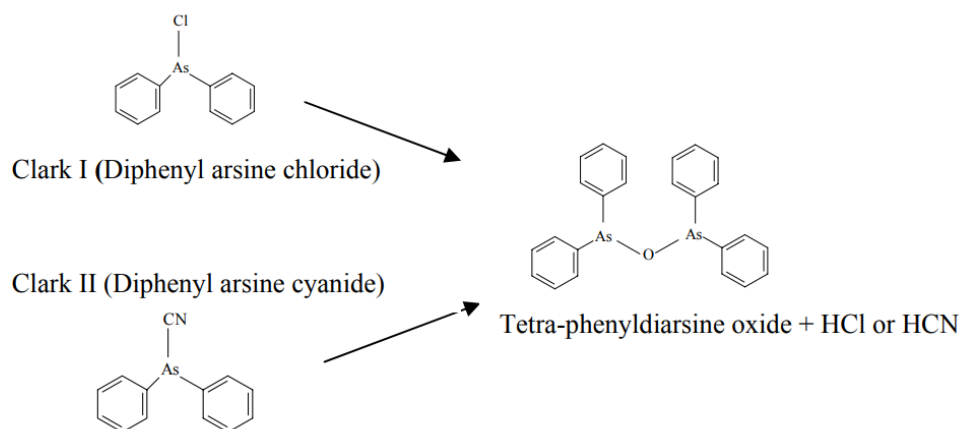
Figuur 11 Structuurformule van mosterdgas

Bron: (TØRNES, LJØNES, & VOIE, 2002)

3.3.1.2 Clark I en II

Figuur 10 toont dat het Clarkgasgranaat gemarkeerd werden door een blauw kruis op de huls. Uit de benaming CLARK (Chlor-Arsen-Kampfstoff) kunnen we afleiden dat deze gifstof een arseenverbinding is (Van Halbeek, 2019). De springstoflading zal ervoor zorgen dat het gas wordt verspreid als een aerosol (Missiaen & Henriët, 2001). De gasmaskers uit die tijd gaven zéér weinig bescherming tegen de aerosol van dit gas, vandaar dat dit gas al snel de naam ‘Maskenbrecher’ kreeg (Missiaen & Henriët, 2001). Deze gifgasgranaten dwongen de soldaten hun gasmaskers af te zetten aangezien deze toch geen bescherming boden tegen de chloor-arseen aerosol. Daarop volgde er vaak een gasaanval met een ander gifgas waardoor de efficiëntie van de tweede gasaanval met chloorgas of mosterdgas aanzienlijk toenam (Missiaen & Henriët, 2001). Verder is Clark II de “verbeterde” versie van Clark I (Van Halbeek, 2019). Het gifgas is door diens hoge toxiciteit op een lange termijn zeer schadelijk voor het mariene milieu (F. Francken & Ruddick, 2003).

Op Figuur 12 stellen we vast dat Clark in contact met water na verloop van tijd ontbindt in BDAO (tetra-phenyldiarsine-oxide) en zoutzuur (HCl) of BDAO en waterstofcyanide (HCN) (F. Francken, Ruddick, & Roose, 2006). Het zoutzuur (in het geval van Clark I) en de waterstofcyanide (in het geval van Clark II) zullen uiteindelijk het stalen granaatlichaam aantasten. Over de BDAO is echter weinig gekend, maar het staat vast dat deze substantie nog steeds een potentieel gevaarlijk oorlogsagent is (TØRNES e.a., 2002).



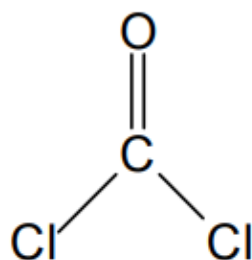
Figuur 12 Ontbinding van CLARK

Bron: (Waleu, Ahlberg, Berglind, Muribi, & Eriksson, z.d.)

3.3.1.3 (Di)fosgeen

(Di)fosgeen wordt weergegeven door een groen kruis op de granaathuls van de granaat. Het gewicht van de chemische lading bedraagt hier 6,51 tot 14,27% van het totaalgewicht van de gifgasgranaat. Irritatie aan de ogen, huid en ademhalingsstelsel kunnen optreden na blootstelling aan het gas (Rega, 2018). Het gas bevat daarnaast ook een hoge toxiciteit (Missiaen, 2013a). Door de sterke verdunning in water vormt het gas wellicht geen gevaar voor het mariene leefmilieu (F. Francken & Ruddick, 2003b).

Ook in het geval van fosgeen zal het stalen granaatlichaam van binnenuit aangetast worden. Zo gaat fosgeen bij hogere temperaturen (300°C) ontbinden in chloorgas en koolstofmonoxide. Het chloorgas zal op zijn beurt het staal gaan aantasten (*Chemical Book—Phosgene*, 2017). Anderzijds kan het fosgeen met water verbinden en zoutzuur (HCl) vormen (*Chemical Book—Phosgene*, 2017). Het zoutzuur zal ervoor zorgen dat de sulfaten in het staal omgezet worden in chloriden, waardoor er een versnelde oxidatie plaatsvindt (Grabke, Reese, & Spiegel, 1995). De structuurformule van fosgeen is:



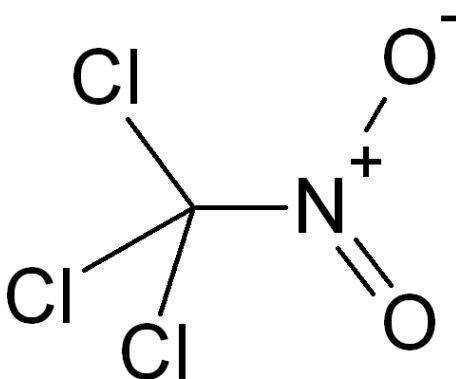
Figuur 13 Structuurformule van fosgeen

Bron: (TØRNES e.a., 2002)

3.3.1.4 Chloorpicrine

Chloorpicrine is een kleurloze tot gele vloeistof. Granaten met dit gas werden doorgaans met een groen kruis gemarkeerd. Deze chemische stof veroorzaakt irritatie aan de longen, neus en keel en kan vervolgens ook leiden tot braken en blaarvorming (Huebner, 2018). Door de sterke verdunning in water vormt de giftige stof geen gevaar voor het mariene leefmilieu (F. Francken & Ruddick, 2003b).

Uit onderzoek in 1927 blijkt dat ook chloorpicrine staal zou aantasten. In het betreffende onderzoek werden stukjes lood en staal voor 7 dagen ondergedompeld in vloeibare chloorpicrine. Na deze periode was er verregaande corrosie te zien op de stukjes staal en lood (Kniskern, 1927). De structuurformule van chloorpicrine is:



Figuur 14 Structuurformule chloorpicrine

Bron: (TØRNES e.a., 2002)

3.3.2 Springstoffen

De verschillende springstoffen die in dit onderdeel worden besproken, vinden we terug als boosterlading van de ontsteker in de granaat. Deze lading zal ervoor zorgen dat de ontsteker of de *fuze* ontploft bij impact. Er werd hiervoor voornamelijk picrinezuur gebruikt, maar ook TNT of ammoniumnitraat (Missiaen & Henriët, 2001).

3.3.2.1 TNT (Trinitrotolueen)

TNT is een explosieve en toxische stof die veel gebruikt wordt omwille van een lage gevoeligheid voor schokken en wrijving. Bovendien is er, bij gebruik van TNT, een verminderd risico op onbedoelde ontploffing (Stringfixer, 2022). In het kader van het onderzoek naar de Paardenmarkt is het belangrijk om te weten dat het afbraakproces van TNT in zeewater zéér traag verloopt (ongeveer 0,1 g/l bij 10°C), maar een zuurstofarm milieu zou het afbraakproces toch aanzienlijk versnellen ((Missiaen & Henriët, 2001). Daarnaast vormt deze toxische stof ook een bedreiging voor het mariene milieu (Missiaen & Henriët, 2001).

3.3.2.2 Ammoniumnitraat

Op het einde van de Eerste Wereldoorlog was er een grote schaarste aan TNT. Hierdoor begon men ook ammoniumnitraat toe te voegen aan de boosterlading wat zou neerkomen op een verhouding van 60% TNT en 40% ammoniumnitraat (Missiaen & Henriët, 2001). Deze samenstelling is beter bekend onder de naam amatol (Missiaen & Henriët, 2001). Ten slotte kunnen er gevaarlijke stoffen voortkomen uit reacties tussen amatol en koper of brons (Missiaen & Henriët, 2001). Zo blijkt uit studies van het Picatinny Arsenal dat er uit amatol en koper een onstabiel paarsgekleurde tetraminokopernitraat wordt gevormd (Phillips, 1943).

3.3.2.3 Picrinezuur

Zoals reeds vermeld werd voornamelijk picrinezuur gebruikt als boosterlading in de granaat. Het is net als TNT minder gevoelig voor schokken en wrijving en dus minder brisant. Dit maakt het gebruik van ontstekers gevuld met picrinezuur aanzienlijk veiliger. Er is ook wel een nadeel verbonden aan het gebruik van deze stof. Wanneer het in contact komt met bepaalde metalen kunnen er gevaarlijke zouten gevormd worden (Van Halbeek, 2019).

3.3.3 Voortdrijvende lading

Deze lading werd gebruikt om de granaat vanuit de loop met een grote energie te lanceren. Verschillende stoffen zoals centralite, nitroglycerine, nitrocellulose en cordite worden hiervoor gebruikt (K. De Baere, 2021).

4 Corrosieverschijnselen bij de munitie in de Paardenmarktsite

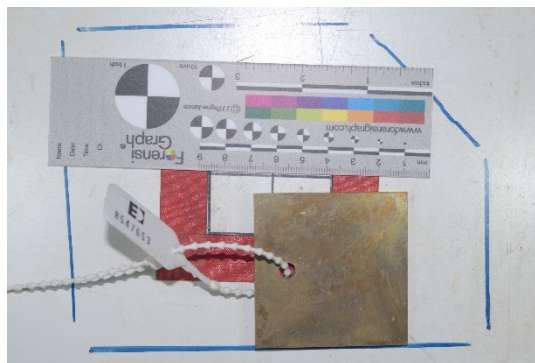
Corrosie is de aantasting van metaal door een chemische of elektrochemische reactie met zijn omgeving (Revie, 2008).

Verskillende soorten corrosie zijn van toepassing op de Paardenmarktsite, namelijk: uniforme corrosie, erosiecorrosie, spleetcorrosie, putcorrosie, microbiële corrosie (MIC), galvanische en selectieve corrosie. Galvanische corrosie wordt uitgebreider besproken daar het veruit de belangrijkste vorm van corrosie is met betrekking tot de munitie op de Paardenmarkt. Spannings-, interkristallijne corrosie en waterstofverbrossing worden niet besproken omdat ze in onze opstelling minder aan bod komt.

4.1 Uniforme corrosie

De uniforme corrosie is een vorm van corrosie waarbij het metaal min of meer homogeen wordt aangetast (Tulp, 2010), zie Figuur 15. Toegepast op de Paardenmarkt is er uniforme corrosie van het metaal van de obussen en granaten in het zeewater. De uniforme corrosie tast de hulzen uniform aan vooral wanneer ze aan de oppervlakte van de grond liggen, in het geval van de Paardenmarkt dus in de vroege stadia. Eens de hulzen begraven zijn in de sliblaag, neemt de corrosiesnelheid significant af door een gebrek aan zuurstof. Hoewel deze soort corrosie niet te vermijden is, is ze waarschijnlijk het minst problematisch daar de aantasting die uitgedrukt wordt in mm/jaar goed voorspelbaar is (Tulp, 2010). We schatten voor de verschillende plaatjes volgende corrosiesnelheden:

- Ijzer: 0.100-0.200 mm/jaar (Ul-Hamid, 2010)
- Messing: 0.025-0.035 mm/jaar (Ul-Hamid, 2010)
- Zamak II: 0.010-0.020 mm/jaar ('Corrosion of zinc coatings', z.d.)



Figuur 15 Voorbeeld uniforme corrosie bij een messingplaatje

Bron: eigen werk

4.2 Erosiecorrosie

Erosiecorrosie wordt veroorzaakt door een versnelde vloeistof die tegen het metaaloppervlak schuurt. Een turbulente stroom kan de bescherm laag op het metaaloppervlak (passivatie) verstoren en de corrosie van het metaal versnellen. Net zoals bij uniforme corrosie is de erosiecorrosie alleen van toepassing wanneer de hulzen aan de oppervlakte liggen, voor het ontstaan van een passivatielaag. De corrosielaag die aanwezig is, wordt weg geërodeerd door het schurend effect van zeewater en zand waardoor het naakte metaal weer wordt blootgesteld aan de zee en de corrosie opnieuw start. Erosie corrosie is niet meer van toepassing in de sliblaag omdat er geen turbulente stroom aanwezig is.

4.3 Spleetcorrosie

Spleetcorrosie is een vorm van plaatselijke aantasting die zich voordoet in spleten en aan andere afgeschermd delen van metalen oppervlakken die zijn blootgesteld aan een corrosief milieu. Dit type aantasting wordt doorgaans gekenmerkt door een klein volume stilstaande oplossing veroorzaakt door holtes en aanliggende metaaloppervlakken. Het corrosief milieu van de Paardenmarkt is zeewater, waarbij spleetcorrosie veel voorkomend is (alurvs, z.d.).

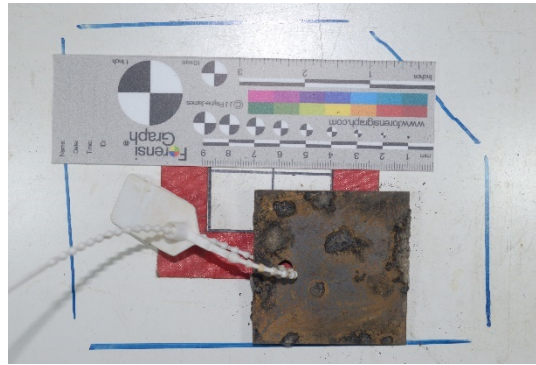
Opdat er spleetcorrosie zou plaatsvinden moet er sprake zijn van een spleet die breed genoeg is om toetreding van een waterige oplossing mogelijk te maken en nauw genoeg om stagnatie van de vloeistof in de spleet te waarborgen. Dit wil zeggen dat een spleet van enkele micrometers (μm) voldoende is om spleetcorrosie te krijgen (alurvs, z.d.). Toegepast op de gifgasgranaten op de Paardenmarkt kan er dus spleetcorrosie optreden tussen twee aaneenliggende delen, zoals tussen het granaatlichaam en de ontsteker. Het spleetcorrosieproces is bijna gelijk aan putcorrosie.

In onze proefopstelling hebben we gekozen voor uniforme coupons die bijgevolg minder onderhevig zijn aan spleetcorrosie.

4.4 Putcorrosie

Putcorrosie is een vorm van plaatselijke corrosie die schade in de vorm van putten veroorzaakt, zie Figuur 16. Putcorrosie kan optreden in neutrale of zure oplossingen die halogeniden bevatten, voornamelijk chloriden (Cl^-), zoals zeewater ('Pitting corrosion', z.d.).

Putcorrosie-aanvallen vinden meestal plaats op punten waar de passieve laag verzwakt kan zijn, bijvoorbeeld door een beschadigd oppervlak of onvolkomenheden in de passieve laag. Als de aanval eenmaal is begonnen, kan het materiaal in korte tijd volledig worden gepenetreerd. Tevens kan putcorrosie ook veroorzaakt worden door MIC.



Figuur 16 Voorbeeld putcorrosie bij een ijzerplaatje

Bron: eigen werk

4.5 MIC

MIC of Microbieel geïnduceerde corrosie is geen aparte vorm van corrosie. MIC houdt in dat het corrosieproces versneld wordt door een polarisatie van de kathode door een verhoogde vraag naar elektronen. Micro-organismen gaan zich hechten op het oppervlak van het materiaal (biofilm) en door hun metabolisme het corrosieproces beïnvloeden. Corrosieversnellende bacteriën kunnen slechts overleven indien er voldaan wordt aan een aantal vereisten ('Microbiologisch geïnduceerde corrosie (MIC)', 2016):

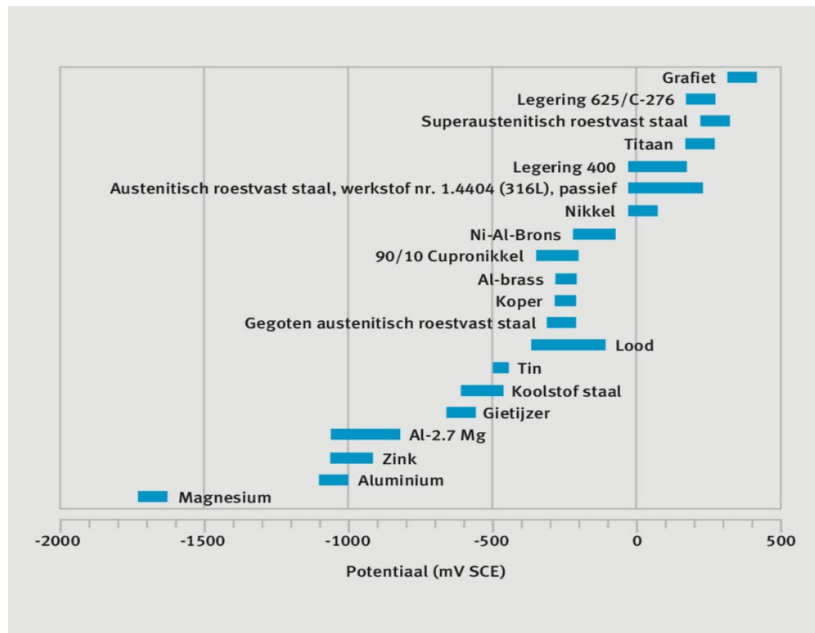
1. Een bron van energie (nutriënten): De meeste nutriënten zijn immers terug te vinden in het zeewater zelf, namelijk sulfaten en fosfaten. Een belangrijk nutriënt is echter ijzer (Fe^{2+}) en dat is niet terug te vinden in het zeewater, maar wel in staal (Robert E. Melchers, 2018).
2. Een bron van koolstof: Ook koolstof is terug te vinden in het zeewater.
3. Een elektron donor.
4. Een elektron acceptor.
5. Water

In aanwezigheid van zuurstof zijn aërobe corrosieversnellende bacteriën zoals *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus thioparus* en *Thiobacillus concretivorus*, algemeen voorkomend in het milieu. Ze veroorzaken biogene sulfidecorrosie, dit is een bacterieel gemedieerd proces van vorming van waterstofsulfidegas en de daaropvolgende omzetting in zwavelzuur dat beton en staal aantast in afvalwateromgevingen. Het waterstofsulfidegas wordt biochemisch geoxideerd in aanwezigheid van vocht om zwavelzuur te vormen die destructief werkt. Zonder de aanwezigheid van zuurstof zijn anaërobe corrosieversnellende bacteriën zoals *Desulfovibrio* en *Desulfotomaculum* veelvuldig aanwezig (Iverson, 1974). Deze bacteriën hebben voedingsstoffen nodig om te kunnen groeien (zoals SO_4^{2-} , omnipresent in zeewater en -bodem). In onze opstelling maken wij gebruik van natriumacetaat (CH_3COONa) om de bacteriën van voedsel te voorzien, hun groei te stimuleren en hun aantal te laten toenemen.

Sulfaat reducerende bacteriën (SRB's) komen frequent voor in zeewater en slib (beiden aanwezig in onze proefopstelling) en floreren vooral in anaerobe omstandigheden. Onder de biofilm die aanwezig is ten gevolge van de bacteriën vindt verzuring plaats, de sulfaten worden omgezet in sulfiden en tasten zo de hulzen aan.

4.6 Galvanische corrosie

Galvanische corrosie is een elektrochemisch oxidatie-reductie proces (redox), dat voorkomt wanneer twee ongelijke metalen of legeringen elektrisch in contact worden geplaatst en ondergedompeld worden in een elektrolyt oplossing. In het geval van de Paardenmarkt zal het zeewater dienen als elektrolyt oplossing en het ijzer wordt dan elektrisch verbonden met messing of zamak II door rechtstreeks contact. Dit geheel vormt een zogenaamde galvanische cel, waarbij het metaal met het laagste standaardelektrodepotentiaal of dus het meest onedele metaal (zie Figuur 17) zal oxideren (anodische reactie) en het metaal met het hoogste standaardelektrodepotentiaal zal reduceren (kathodische reactie) (Kopeliovich, 2015).



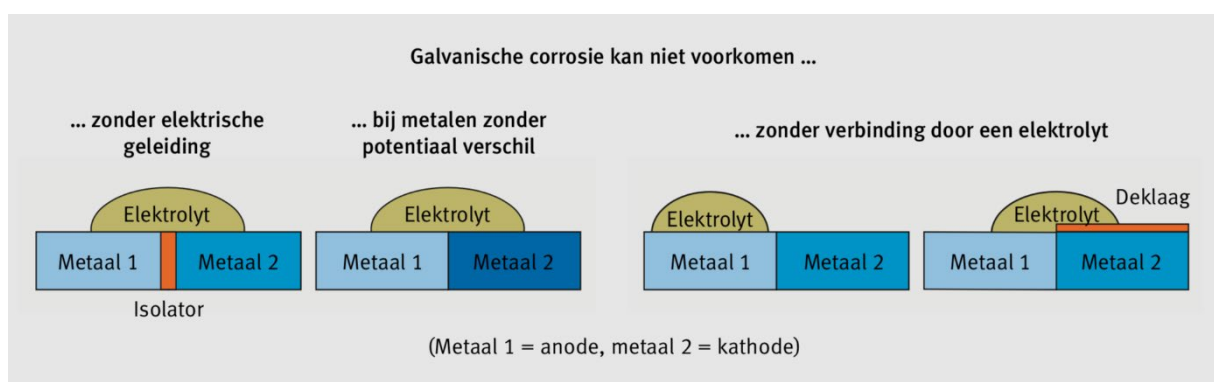
Figuur 17 De galvanische reeksen in zeewater bij 10 °C

Bron: (Arlt, Burkert, & Isecke, 2005)

De voorwaarden opdat er galvanische corrosie optreedt (Arlt e.a., 2005), zijn de volgende:

- Er moeten verschillende corrosie potentialen zijn van de metalen in het gegeven systeem.
- Er moet een elektrisch geleidende verbinding tussen de twee metalen bestaan.
- Er moet een vochtige elektrolyt zijn die beide metalen verbindt.

Deze voorwaarden kan men visueel samenvatten als in Figuur 18.



Figuur 18 Nodige voorwaarden voor galvanische corrosie

Bron: (Arlt e.a., 2005)

In het algemeen vinden de volgende reacties plaats aan anode en kathode:

Anode half-cel reactie: $M = M^{n+} + ne^{-}$, dit stelt de oxidatie van het metaal aan de anode voor (T. Dawson, 2003).

Kathode half-cel reactie: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4(OH)^{-}$, dit stelt de vorming van OH^{-} -ionen voor in zuurstofrijk neutraal tot basisch water (Dawson, 2003).

Het potentiaalverschil moet een minimumwaarde bedragen tussen de anode en kathode vooraleer er galvanische corrosie kan optreden. Als richtlijn nemen we 100 mV maar de drempelwaarde hangt sterk af van de omstandigheden. We gaan dus na of galvanische corrosie zal optreden in de eerste plaats, en in de tweede plaats welke effecten dit zal hebben op de gebruikte metalen.

In onze opstelling hebben we 5 combinaties van metalen: enkel ijzer, enkel messing, een combinatie ijzer/messing, enkel zamak II en een combinatie ijzer/zamak II. Aangezien galvanische corrosie enkel optreedt tussen twee niet gelijke metalen zullen we enkel over galvanische corrosie kunnen spreken in het geval van de combinaties ijzer/messing en ijzer/zamak II.

4.6.1 Combinatie ijzer/messing

Het granaatlichaam (shell) van een gifgasgranaat is opgebouwd uit constructiestaal, zie 3.2.2, die voornamelijk uit ijzer bestaat, namelijk 98% ijzer en 2% andere elementen (zie bijlage A). In onze opstelling gebruiken we “grade A steel” dat bestaat uit 97% ijzer. Bijgevolg kunnen we stellen dat het standaardelektrodepotentiaal van een granaatlichaam -440 mV bedraagt, zie Figuur 17. De huls van een gifgasgranaat bestaat uit een messinglegering die uit 54% koper, 27% zink en 19% ijzer gemaakt is, zie bijlage A. We beschouwen de galvanische cel die ontstaat wanneer de huls en het granaatlichaam in contact staan met elkaar in zeewater dan ook als een ijzer-koper systeem. Het standaardelektrodepotentiaal van koper bedraagt -340 mV , zie Figuur 17. Het verschil in elektrodepotentialen:

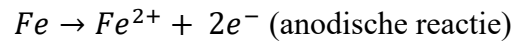
$$E^0_{Cu} - E^0_{Fe} = (-340\text{ mV} + 440\text{ mV}) = 100\text{ mV}^1$$

Een verschil van 100 mV is voldoende opdat er galvanische corrosie zou optreden aangezien we een minimum van 100 mV verschil moeten hebben tussen de potentialen. Hoe snel de

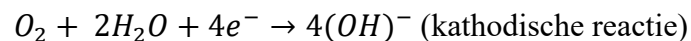
¹ E^0_{Cu} is het standaardelektrodepotentiaal van koper, E^0_{Fe} is het standaardelektrodepotentiaal van ijzer.

coupons zullen corroderen in onze opstelling zullen we echter wel proefondervindelijk moeten onderzoeken.

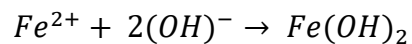
Het elektrodepotentiaal van ijzer is het laagste van de twee metalen in de combinatie dus aan de anode van het systeem vindt de volgende reactie plaats:



De elektronen (e^{-}) opgegeven aan de anode zullen dan de kathodische reactie voeden:

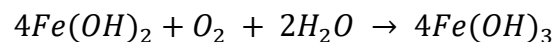


De vorming van deze hydroxide (OH^{-}) ionen geven aanleiding tot de volgende reactie in het elektrolyt, dus in het zeewater:

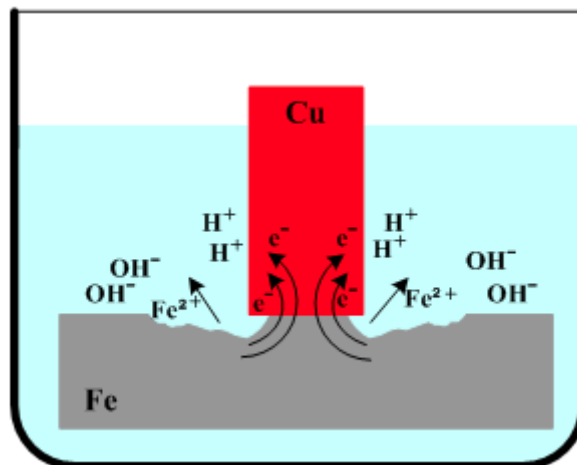


Wat de vorming van ijzer(II)hydroxide toont.

Bij aanwezigheid van zuurstof in het zeewater (wat zeker van toepassing is in zowel de Paardenmarkt als onze opstelling) geeft dit vervolgens aanleiding tot de volgende reactie:



Dit is de vorming van ijzer(III)hydroxide die een typische bruin-rode kleur heeft. De anodische en kathodische vergelijking worden visueel voorgesteld in Figuur 19.



Figuur 19 Koper/ijzer systeem in zeewater

Bron: bewerkt van (Kopeliovich, 2015)

Samengevat wordt het ijzer opgeofferd ten voordele van het koper. Dit is ook wat wij verwachten in onze opstelling.

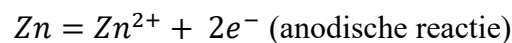
4.6.2 Combinatie ijzer/zamak II

De fuze of ontsteker van een gifgasgranaat, zie 3.2.1, bestaat uit zamak (zinklegering). Voor onze opstelling gebruiken we coupons gemaakt uit zamak II met een zinkgehalte van 93%. Wanneer we dus de galvanische cel beschouwen die ontstaat wanneer de fuze en het granaatlichaam in contact staan met elkaar in zeewater, dan kunnen we spreken van een ijzer-zink systeem. We kennen het standaardelektrodepotentiaal van ijzer, deze bedraagt -440 mV . Het standaardelektrodepotentiaal van zink bedraagt -760 mV , zie Figuur 17. Dit geeft ons een verschil in potentiaal:

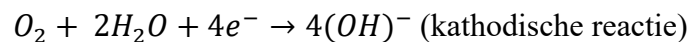
$$E^0_{Fe} - E^0_{Zn} = (-440\text{ mV} + 760\text{ mV}) = 320\text{ mV}$$

Het verschil in elektrodepotentialen van ijzer en zink bedraagt meer dan 100 mV en er zal dus galvanische corrosie optreden. De snelheid waaraan dit gebeurt zullen we opnieuw proefondervindelijk moeten onderzoeken.

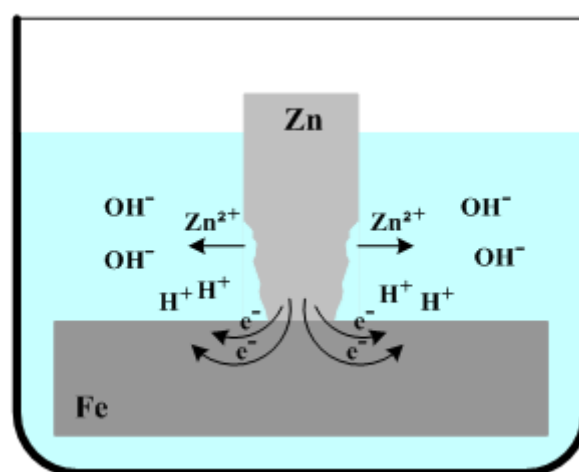
Het elektrodepotentiaal van zink is de laagste dus aan de anode van het systeem vindt de volgende reactie plaats:



De elektronen (e^-) opgegeven aan de anode zullen dan de kathodische reactie voeden:



De anodische en kathodische vergelijking worden visueel voorgesteld in Figuur 20.



Figuur 20 Zink/ijzer systeem in zeewater

Bron: bewerkt van (Kopeliovich, 2015)

Samengevat wordt het zink opgeofferd ten voordele van het ijzer. Dit is ook wat wij zullen verwachten in onze opstelling.

4.6.3 Messing

Zoals eerder vermeld, bestaat een messinglegering uit een combinatie van koper en zink. Als een deel van de legering, een onzuiverheid, veel minder nobel is dan de rest van de legering dan zal selectieve corrosie optreden. Net zoals de combinatie ijzer/zamak zal het zink dan dienst doen als anode en het koper als kathode. Uit Figuur 17 kunnen we afleiden dat het zink zich zal opofferen voor het koper. Hierdoor zal het zink weg corroderen en wordt het koper poreus. De huls van een granaat is gemaakt uit messing en hier zal dus selectieve corrosie kunnen optreden. We voorspellen dat selectieve corrosie binnen de messinglegering een beperkte rol zal spelen omdat we werken met zuivere coupons en dat vooral uniforme corrosie op messing zal plaatsvinden. Het is echter wel mogelijk dat de hulzen in WOI onzuiverheden bevatten die onderworpen zijn aan selectieve corrosie, maar dan zou het effect eerder beperkt zijn.

4.6.4 Wet van Faraday

De wet van Faraday zegt dat elektrochemische corrosieprocessen gerelateerd zijn met overdracht van ladingen en dus dat corrosiesnelheid gerelateerd is aan de corrosiestroom. Als aan de voorwaarden voor galvanische corrosie, zie 4.6, in principe voldaan is, dan is de totale corrosiestroom I_{tot} samengesteld uit twee deelstromen. Een deelstroom van de eigen corrosie I_{eigen} , namelijk het deel van de corrosie dat onafhankelijk is van het contact met andere materialen en een deel stroom van de cel I_{el} , namelijk het deel van de corrosie veroorzaakt door de stroom tussen het galvanisch koppel onderling (Arlt e.a., 2005):

$$I_{tot} = I_{eigen} + I_{el}$$

De intensiteit van het corrosie-element wordt bepaald door de elementen in volgende formule:

$$I_{el} = (Ok) / (Oa) \cdot \Delta U / (Rel + Rp,a + Rp,k)$$

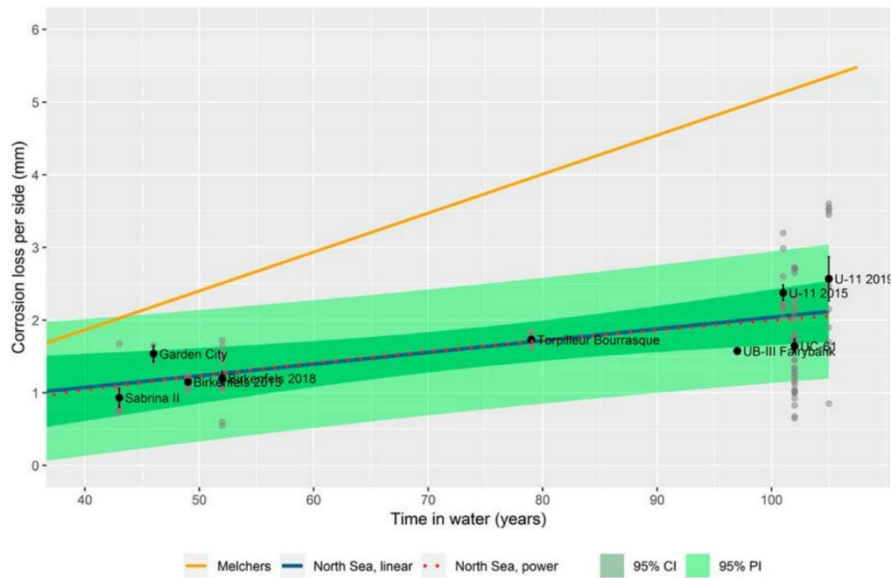
Waarbij $(Ok) / (Oa)$ de verhouding van kathodische Ok en anodische Oa oppervlakten voorstelt, ΔU het verschil in potentiaal tussen de twee metalen, Rel de weerstand van de elektrolyt en Rp,a en Rp,k de polarisatieweerstand aan de anode en de kathode respectievelijk (Arlt e.a., 2005)

Drie grote factoren spelen hier dus een rol. Een grotere oppervlakte van de kathode ten opzichte van de anode, een groter potentiaalverschil tussen de metalen en een kleine weerstand van het elektrolyt (zeewater heeft een zeer kleine weerstand) zullen aanleiding geven tot een snellere en hevigere galvanische reactie.

5 Concretieproblematiek

Hoewel het niet tot de kern van onze thesis behoort, bespreken we in dit onderdeel kort het concretieverschijnsel aangezien dit een aanzienlijke invloed heeft op het verloop van het corrosieproces van metalen in zeewater (North & MacLeod, 1987). Concretie is een natuurlijke kalkafzetting op metalen oppervlaktes (North, 2021). In het zeewater vinden we immers een groot aantal ionen terug, waaronder chloriden (Cl^-), sulfaten (SO_4^{2-}), bromiden (Br^-), fluoriden (F^-), magnesium (Mg) en calcium (Ca). Wanneer magnesium en calcium verzadigd raken in het zeewater, wordt er calciumcarbonaat ($CaCO_3$), magnesiumcarbonaat ($MgCO_3$) en magnesiumhydroxide ($Mg(OH)_2$) gevormd en slaan neer. Deze kalkafzettingen gaan een semipermeabele barrière tussen het metaal en het zeewater vormen waardoor de corrosie snelheid op korte en lange termijn zal vertragen (R.E. Melchers, 2011).

Niet alleen op ijzeren materialen zal de vorming van concretie plaatsvinden, maar ook op koperen voorwerpen en koperlegeringen (MacLeod, 2021). De mate van concretievorming op koper hangt af van een aantal omgevingsfactoren. Zo zal er bijvoorbeeld geen concretie plaatsvinden op koperen onderdelen die zich in een zuurstofrijk milieu bevinden (MacLeod, 2021). Het vertragende effect van concretie op de corrosiesnelheid van metalen in zeewater wordt bevestigd door een onderzoek uit 2020 naar de invloed van concretie op de corrosiesnelheid van stalen scheepswrakken in de Belgische Noordzee (K. De Baere e.a., 2020). In dit onderzoek werd de corrosiesnelheid voorspeld door het model van Melchers vergeleken met de werkelijke corrosiesnelheid van de scheepswrakken (gebaseerd op in-situ plaatdiktemetingen en archieven). Op Figuur 21 is te zien dat de werkelijke corrosiesnelheid betrekkelijk lager is dan voorspeld door het model van Melchers. Dit is vermoedelijk te wijten aan de concretievorming die het corrosieproces zal afremmen. Bovendien werden er SEM-EDX en XRD metingen uitgevoerd op het natuurlijk cement afkomstig van de scheepswrakken en dit om de verschillende lagen te identificeren. Naast akaganeite werden er ook calciumcarbonaten, silicaten, sideriet en magnetiet teruggevonden in de verschillende concretielagen. Uiteindelijk bleek het mineraal magnetiet de oorzaak te zijn van de lagere corrosiesnelheid op langere termijn.

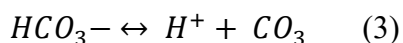
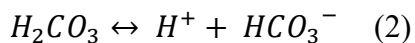
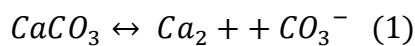


Figuur 21 Corrosiesnelheid bij invloed van concretie

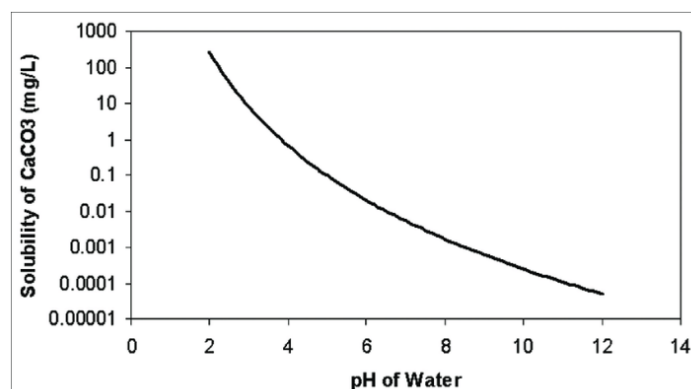
Bron: (K. De Baere e.a., 2020)

Kalkafzetting vindt plaats als de oplosbaarheid overschreden wordt. De oplosbaarheid van carbonaten in zeewater is afhankelijk van een aantal parameters die het vormingsproces van concretie beïnvloeden. Zo speelt het evenwichtspotentiaal van het metaal, de pH, de omgevingstemperatuur, en de omgeving zelf een aanzienlijke rol bij de vorming van de kalkneerslag (Loto, 2018).

Een verhoging van de pH zal ervoor zorgen dat de natuurlijke reacties van zeewater veranderen. Reactie 1 en 2 gaan verschuiven naar rechts, hierdoor komen er meer carbonaat-ionen vrij (Loto, 2018). Reactie 3 verschuift dan weer meer naar links, waardoor er meer kalkafzetting plaatsvindt (Loto, 2018). Hieronder worden de natuurlijke bufferreacties van zeewater weergegeven:



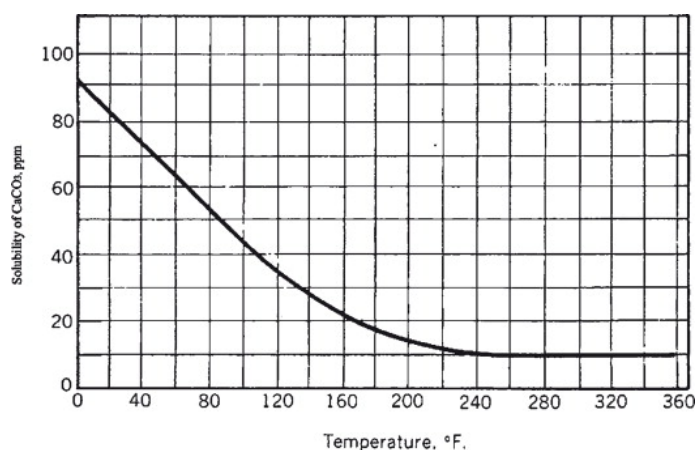
Met andere woorden, een stijging van pH zal ervoor zorgen dat calciumcarbonaat gemakkelijker gevormd wordt, de oplosbaarheidsgrens bereikt wordt en er dus concretie zal plaatsvinden. Zie Figuur 22.



Figuur 22 Oplosbaarheid van calciumcarbonaat in functie van de pH

Bron: Bewerkt van (Loto, 2018)

Naast de pH heeft ook de temperatuur een aanzienlijke rol in de vorming van concretie, zie Figuur 23. Zo zal een lagere watertemperatuur ervoor zorgen dat de oplosbaarheidslimiet van carbonaten in zeewater sneller wordt bereikt (Brown & LeMay, 1981).



Figuur 23 Oplosbaarheid van calciumcarbonaat in functie van de temperatuur

Bron: (Brown & LeMay, 1981)

Vervolgens is het in het kader van het onderzoek naar het corrosieproces van de munitie op de Paardenmarkt ook van belang om de mate van concretievorming in de Belgische Noordzee te bestuderen. Zo zijn er een aantal kenmerkende omgevingsfactoren die een invloed hebben op de concretievorming.

Een eerste factor die kenmerkend is aan de Noordzee is de vermenging van zoet water, rijk aan calcium, met het reeds verzadigde zeewater. Zeewater is verzadigd bij ongeveer 400ppm calcium, zoet water bij 100ppm. Indien er een vermenging van zee- en zoetwater plaatsvindt, wordt er brak water verkregen, waarvan de maximale calcium concentratie kleiner is dan 400ppm (De Baere, persoonlijke communicatie, 2022) . De oplosbaarheidslimiet wordt

overschreden en resulteert in kalkafzetting (Winther & Johannessen, 2006). Vervolgens is er ook sprake van een continue ontbinding van calciumrijke rotsen in het Kanaal (White cliffs of Dover), waardoor er veel calcium in het zeewater terecht komt en opnieuw kalkafzetting veroorzaakt op stalen scheepswrakken nabij de Belgische kust (Wartel e.a., 1991). Een laatste fenomeen dat wordt teruggevonden aan de Belgische Kust en een invloed heeft op de concretievorming, is de zogenaamde ‘submarine ground-water discharge’ (SGD) (Vandenbohede & Lebbe, 2006).

Omwille van de voorgaande kenmerkende factoren kunnen we besluiten dat er aan de Belgische Kust en in de Noordzee een grotere mate van kalkafzetting plaatsvindt en er zich waarschijnlijk ook concretie zal vormen op de stalen granaatlichamen en de hulzen uit messing (koperlegering) op de Paardenmarkt met een aanzienlijke vertraging van de corrosiesnelheid tot gevolg.

6 De opbouw van de testopstelling

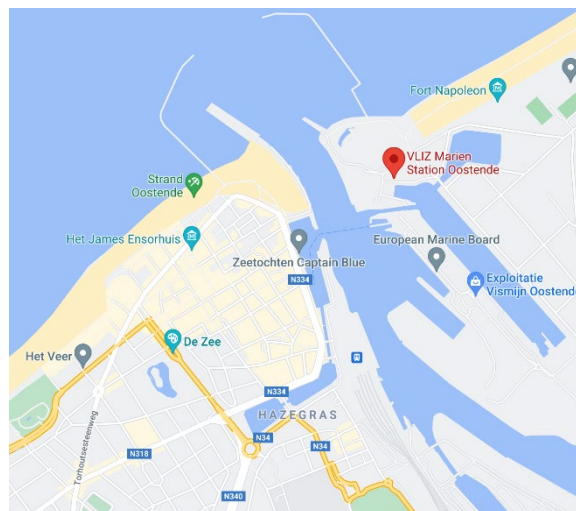
Dit hoofdstuk geeft een beeld over het initiële plan en de uitvoering van de testopstelling. Eerst en vooral worden de gebruikte methodes en algemene opbouw van de opstelling besproken. Verder komen de gekozen materialen, de afmetingen en hun functie uitgebreid aan bod. Ten slotte wordt er aan de hand van een gedetailleerd verslag een beeld gegeven over de ervaringen en problemen die we ondervonden tijdens de opbouw van de testopstelling

Uiteraard is het van cruciaal belang dat een zo realistisch mogelijke simulatie wordt gemaakt van de situatie op de Paardenmarkt. Hierbij moeten we ervoor zorgen dat met alle factoren die een invloed hebben op de corrosie van de gifgasmunitie ook rekening gehouden in de testopstelling.

6.1 Locatie

De testopstelling bevindt zich op de site van het Marien Station Oostende (MSO), zie Figuur 25 en Figuur 26. Het MSO is een satellietlaboratorium van het Vlaams Instituut voor de Zee (VLIZ), dit is een coördinatieplatform dat instaat voor de versterking van de mariene kennisopbouw en de excellentie van het marien onderzoek in Vlaanderen.

Het MSO zelf is uitgerust met multifunctionele laboratoria, opslagplaatsen en allerhande wetenschappelijke apparatuur. Zoals aangegeven op Figuur 24 hieronder is de site gelegen tegenover de oude slipwaykaai in de haven van Oostende.



Figuur 24 Locatie van het MSO

Bron: bewerkt van Google Maps



Figuur 25 De oudere loodsen van het MSO en de slipwaykaai

Bron: eigen werk



Figuur 26 Het binnenplein van het MSO met de nieuwe loodsen

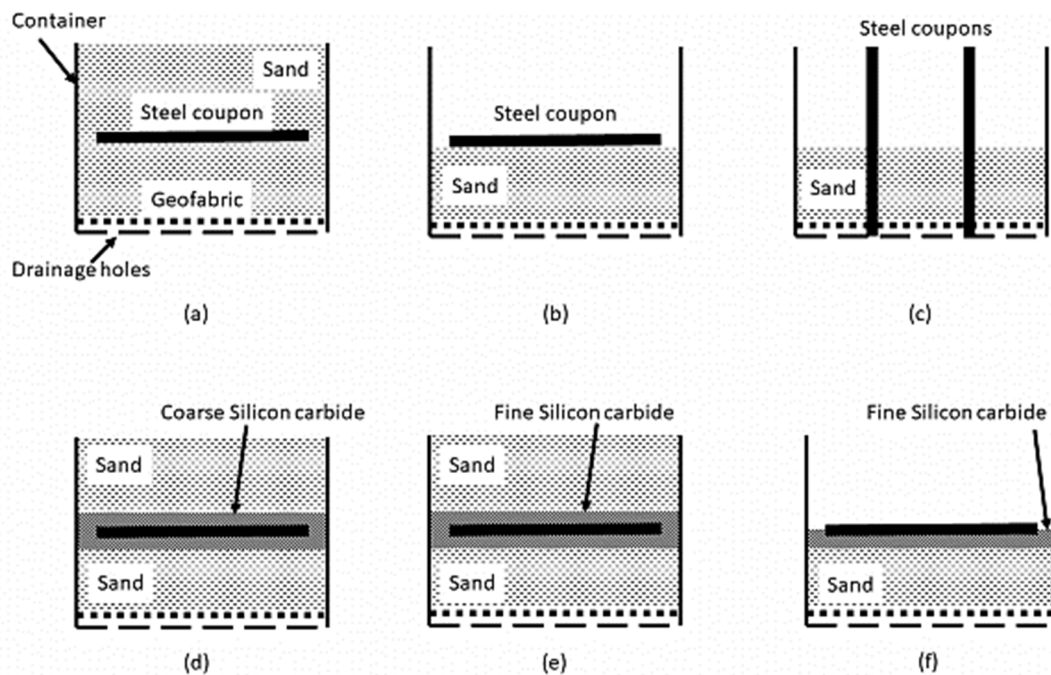
Bron: eigen werk

Het feit dat AMACORT, het corrosie-onderzoeksteam van de Hogere Zeevaartschool in Antwerpen, de kans krijgt om dit onderzoek te verrichten op het MSO, zal eventuele verdere samenwerking tussen het VLIZ en de Hogere Zeevaartschool alleen maar bevorderen.

6.2 Werkingsmethode van Petersen

Onze opstelling is geënt op van een onderzoek uit 2019 opgesteld en uitgevoerd door Petersen et al. Aan de universiteit in Newcastle, Australië (R.B. Petersen, Melchers, Hossain, & Chaves, 2019a). In het experiment werd gewerkt met zacht staal in de vorm van coupons van 60 mm x 50 mm x 3 mm waarin gaten geboord werden als identificatiemiddel. In totaal werd gebruik gemaakt van 132 coupons plus enkele extra als reserve. De coupons werden gekuist voor de proef door ze 1 minuut onder te dompelen in een zoutzuuroplossing, waarna ze gewassen werden met zoet water en vervolgens in een oven gestockeerd werden van 60°C voor 1 uur. Eenmaal gedroogd werden alle coupons gewogen en gestockeerd tot de start van de corrosietest. PVC testcontainers met 3 mm gaten aan de onderkant werden gebruikt om de coupons in te steken en om de beweging van water te bevorderen zonder de media te verstoren. Als media

werden drie verschillende materialen gebruikt: zand en siliciumcarbide met twee verschillende korrelgroottes. Op Figuur 27 zien we dat er zes permutaties van containers gebruikt werden.



Figuur 27 Schematische voorstelling van de verschillende posities waarin de coupons liggen in het experiment van Petersen

Bron: (Petersen, Melchers, Hossain, & Chaves, 2019)

Enkel de resultaten van (a), (b) en (c) werden gepubliceerd in de paper van Petersen (R.B. Petersen e.a., 2019a).

De testcontainers werden ondergedompeld in 2 soorten tanks: een gewone zeewater tank die niet behandeld is en een vervuilde zeewatertank waarin calciumnitraat-tetrahydraat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) werd toegevoegd. De coupons werden vervolgens voor een bepaalde tijd ondergedompeld om ze daarna opnieuw te wegen zodat we hieruit conclusies kunnen trekken. De blootstellingsperiodes waren 0,5, 2, 8, 12, 18 en 24 maanden.

In onze proefopstelling vinden we een aantal elementen van het experiment van Petersen et al. terug maar er toch ook een aantal belangrijke verschillen zijn. We lichten deze dan ook toe in hoofdstuk 6.5 waarin onze opstelling verder besproken wordt.

6.3 Gewichtsverliesmethode

Om de corrosiesnelheid te bepalen, kan gebruik gemaakt worden van verschillende methodes. Elektrochemische methodes werden uitvoerig besproken in de masterthesis van Dylan Aneca (Bepalen van de corrosiesnelheid van de gifgasbommen op de Paardenmarkt) (Aneca, 2019).

Voor ons experiment hebben we gekozen voor de gewichtsverliesmethode aan de hand van de ASTM G1-03 standaard (Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens) waarbij we voor elke coupon 2 metingen gebruiken, namelijk het gewicht voor en het gewicht na onderdompeling in het water. Het meten en berekenen van corrosiesnelheden met behulp van een gewichtsverliesmethode is trager maar veel eenvoudiger uit te voeren dan met elektrochemische methodes. We gebruiken hiervoor een precisiebalans met 0.01g nauwkeurigheid waarmee we het gewicht van de metalen coupons meten voor we ze in de testbassins steken en opnieuw meten nadat ze uit de testbassins worden gehaald en behandeld. De gemiddelde corrosiesnelheid per jaar wordt berekend aan de hand van volgende formule:

$$\text{Corrosiesnelheid} = \frac{(W \times K)}{(A \times T \times D)}$$

Waarbij:

W = gewichtsverlies in gram

K = constante

A = oppervlakte in cm²

T = blootstellingsduur in uren

D = dichtheid in g/cm³

De constante K hangt af van de eenheid waarin we de corrosiesnelheid wensen te weten. Voor ons experiment willen we de corrosiesnelheid kennen in mm/jaar en hiervoor is $K = 8,76 \cdot 10^4$. We kunnen dus onze formule herschrijven als:

$$\text{Corrosiesnelheid} \left(\frac{\text{mm}}{\text{j}} \right) = \frac{(\text{gewichtsverlies coupon (g)} \times 8,76 \cdot 10^4)}{(\text{oppervlakte (cm}^2\text{)} \times \text{duur (h)} \times \text{dichtheid} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right))}$$

6.4 Doel van de opstelling

Aan de hand van de resultaten die we bekomen 2 maanden, 6 maanden, 12 maanden, 24 maanden en 36 maanden na het starten van onze proefopstelling zullen we uit de gevonden data een corrosie model opstellen dat de huidige situatie en staat van de begraven granaat stukken op de Paardenmarkt met een zo klein mogelijke foutenmarge kan voorspellen. De resultaten van het model zullen op hun beurt dienen als invoer voor risicobeoordeling en mogelijke oplossingen betreffende de Paardenmarkt.

Om dit te verwezenlijken haalden we voor de opstelling onze inspiratie uit het onderzoek: “The corrosion of mild steel in contact with seawater and sand” (Petersen e.a., 2019). Deze methode werd uitvoerig besproken in hoofdstuk 6.2. We gebruikten hetzelfde principe maar aangepast aan de situatie op de Paardenmarkt. Het doel van onze test is om aan de hand van 7 opstellingen de corrosiesnelheid na 2,6, 12, 24 en 36 maand op de Paardenmarkt te simuleren en vervolgens de werkelijke corrosiesnelheid na meer dan 100 jaar te berekenen door middel van de gewichtsverliesmethode.

6.5 Algemene opbouw van de testopstelling

Dit onderdeel geeft een idee over de algemene opbouw van testopstelling in het MSO. Aan de hand van schema's en figuren wordt beschreven hoe de opstelling ruimtelijk in elkaar zit. Zoals eerder vermeld is de opbouw van de testopstelling deels gebaseerd op de opstelling die gebruikt werd door Petersen e.a. in zijn onderzoek naar de corrosie van zacht staal in zeewater (Petersen e.a., 2019). Uiteraard is de opstelling aangepast naar de aanbevelingen en ideeën van doctoraatsstudente Katrijn Verhasselt en Kapt. dr. De Baere die haar begeleidt (Aneca, 2019).

6.5.1 Algemene setup

De testopstelling bestaat uit 7 identieke systemen, bestaande uit een waterreservoir, een pompje en een testbassin. Zoals we kunnen zien op Figuur 28 is voor elk systeem het testbassin bovenop het waterreservoir geplaatst. Beide zijn met elkaar verbonden met waterslangen en een pompje, dat het water vanuit het waterreservoir naar het testbassin pompt. De overloop in het testbassin op Figuur 29 zorgt er vervolgens voor dat het water terug kan vloeien naar het waterreservoir. Zo ontstaat er een constante circulatie van water.



Figuur 28 Afgewerkte testopstellingen VLIZ

Bron: (Aneca, 2019)

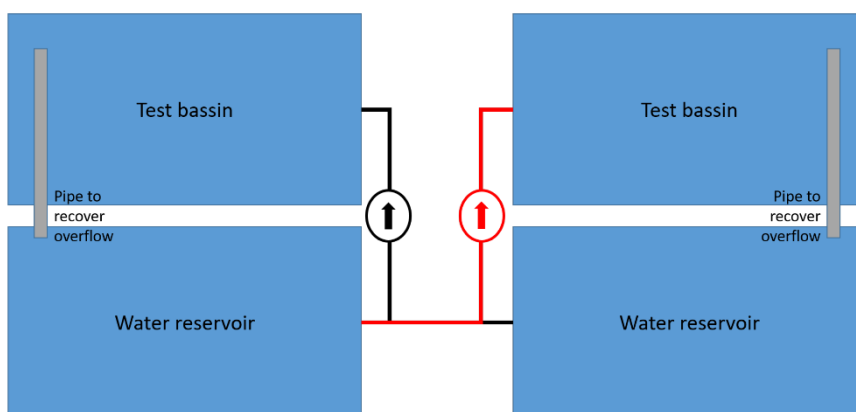


Figuur 29 Overloop

Bron: (Aneca, 2019)

Van de 7 installaties op het MSO zijn er elk 2 systemen voor respectievelijk zoet water, zout water en brak water. In het 7^{de} systeem voegen we regelmatig nutriënten (natriumacetaat) toe om zo microbiële activiteit te stimuleren. Verdere informatie hierover is terug te vinden in hoofdstuk 8 over de MIC-opstelling.

Figuur 30 toont het oorspronkelijke idee om met een cross-over setup te werken. Zo gaat het zee-, zoet-, of brak water uit het waterreservoir van het ene systeem via de pomp naar het testbassin van het andere systeem en omgekeerd. We hebben echter uiteindelijk besloten om zonder cross-over te werken om het systeem zo eenvoudig mogelijk te houden.



Figuur 30 De cross-over setup

Bron: persoonlijke communicatie met K. Verhasselt

6.5.2 Inhoud testbassin

Op Figuur 31 kunnen we zien dat er op de bodem van het testbassin een dikke laag met zand en slib ligt (ongeveer 20 à 25 cm) met daarin een aantal fragmenten van echte gifgasgranaten die geborgen zijn in de Westhoek door DOVO. Elk fragment is gewogen en voorzien van een label. Het is de bedoeling om na bepaalde tijd de fragmenten opnieuw te wegen en het materiaalverlies door het anaerobe corrosieproces mee in kaart te brengen.



Figuur 31 Het testbassin met de granaatfragmenten en steunblokken

Bron: eigen werk

Vervolgens werd er gebruikt gemaakt van een rooster dat rust op de betonblokken. Dit rooster wordt gebruikt ter ondersteuning van de testcontainers. Op Figuur 32 is te zien dat er een gat is gemaakt in het rooster voor de overloop.



Figuur 32 Het testbassin met het plastic rooster en overflow

Bron: eigen werk

Ten slotte werden de metalen coupons ook gewogen en voorzien van een wit label. Deze werden op hun beurt in de testcontainers gestoken met zand, voorzien van een gekleurd label met de

kleur afhankelijk van de onderdompelingsperiode. Coupons met een blauw etiket worden na 6 maand opnieuw gewogen, coupons met een geel etiket na 24 maand en coupons met een groen etiket na 36 maand.

Merk op dat de coupons op 3 verschillende manieren georiënteerd worden, namelijk: begraven in het zand (a) , liggend op zand (b) en rechtopstaand (c). Figuur 27 verduidelijkt. De reden hiervoor is dat men na de magnetische surveys 2013 tot de vaststelling is gekomen dat de munitie voornamelijk begraven lag, al wist men niet zeker op welke diepte (Aneca, 2019). Ook wist men niet zeker of de munitie altijd begraven geweest is, want door de jaren heen zijn er afwisselend periodes van verzanding en erosie geweest (Van Halbeek, 2019). Het is waarschijnlijk dat vlak na het storten de munitie een aantal jaren aan de oppervlakte gelegen heeft vooraleer weg te zinken in de “banc absorbant”. De corrosiesnelheid tijdens de periodes aan de oppervlakte is fundamenteel verschillend van de corrosiesnelheid in het anaerobe slib. Het rekenmodel zal hier dan ook rekening moeten mee houden.

De testcontainers hebben we op het rooster geplaatst en het gehele systeem werd met behulp van een heftruck in een scheepscontainer gezet, zie Figuur 33.



Figuur 33 Plaatsen van systeem in de scheepscontainer

Bron: eigen werk



Figuur 34 De afgewerkte systemen met de testcoupons

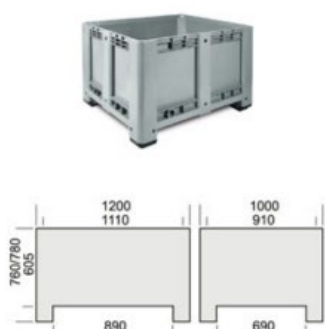
Bron: eigen werk

Op basis van de DOVO database en de literatuurstudie van werd beslist om vijf types testcoupons te onderzoeken in de testopstelling, namelijk: messing, zamak, ijzer en 2 galvanische combinaties zijnde ijzer/koper en ijzer/zamak. De keuze voor deze materialen wordt uitgebreider besproken in hoofdstuk 6.7.3.

6.6 De gebruikte materialen

6.6.1 Het Waterreservoir en Testbassin

Zoals reeds aangehaald is voor één enkel systeem het waterreservoir bovenop het testbassin geplaatst. Zowel het testbassin als het waterreservoir zijn high density polyethylene (PE-HD) containers die onderling verbonden zullen worden met een pomp. Op Figuur 35 zijn de verschillende afmetingen en afbeelding te zien.



Capacity (litres)	610
Weight 2 skids (kg)	38,5
Unit capacity (kg)	510
Type	closed
External dimensions (mm) with feet	1200x1000x780
External dimensions (mm) with crosspieces	1200x1000x780
Internal dimensions (mm)	1110x910x605
Weight 4 feet (kg)	35,5
Weight 3 skids (kg)	41,5
Static capacity (kg)	4800
Stackable items n.	8
Standard colour	grey

Figuur 35 De afmetingen van de PE-HD container

Bron: (Engelslogistiek, z.d.)

Deze specifieke opstelling waarbij we gebruik maken van een testbassin bovenop een waterreservoir is een opstelling die reeds een vijftal jaar gebruikt wordt in verschillende experimenten en onderzoeken van het VLIZ (Aneca, 2019).

6.6.2 Het rooster

Voor onze testopstelling maken we gebruik van een rooster vervaardigd uit plastic met een dikte van 3,8cm. Op Figuur 32 is te zien hoe het rooster exact in het testbassin past.

6.6.3 De pomp

De pompjes die gebruikt worden in de testopstelling zijn van het model Oase Optimax 2000. Zoals aangegeven op Figuur 36 hebben de pompjes aan de uitgang een diameter van 17mm en een maximaal debiet van 2000 liter/uur.

Dimensions (L x W x H)	mm	140 x 95 x 136
Rated voltage		230 V / 50 Hz
Power consumption	W	32
Power cable length	m	1.50
Net weight	kg	1.01
Guarantee	Years	3
Max. flow rate	l/h	2000
Max. head height, metres	m	2.40
Pressure-side connection		G 1"
Pressure-side connection	mm	17
Suction-side connection		G 1"
Suction-side connection	mm	17

Figuur 36 Technische informatie Oase Optimax 2000

Bron: (Oase, z.d.)

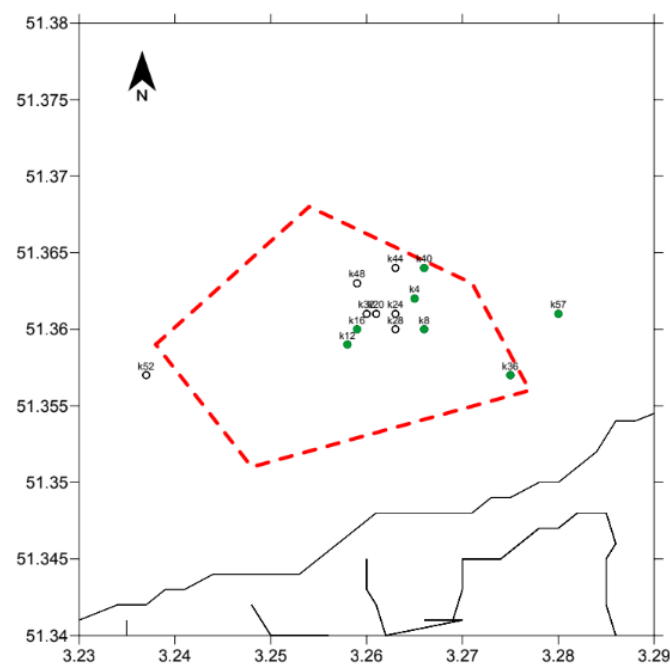
6.6.4 De betonblokken

De betonblokken hebben als functie het rooster in het testbassin te ondersteunen en hebben een hoogte van ongeveer 30cm. In Figuur 31 zijn deze duidelijk te zien.

6.6.5 De bodem

6.6.5.1 Samenstelling

Voor de relevantie van onze testopstelling is het noodzakelijk om te werken met een bodemsamenstelling die ongeveer hetzelfde is als de bodem op de Paardenmarkt. Aanvankelijk was het de bedoeling om 10m³ zand te verzamelen afkomstig van een site nabij de Paardenmarkt, maar dit bleek niet mogelijk te zijn gezien de grote hoeveelheid en de problemen bij de overdracht van schip naar wal (AMACORT, 2021a). Om die reden werd er beslist om een benadering te maken aan de hand van granulometrische resultaten voor site K16 in een onderzoek naar het creëren van een mathematisch model van de Noordzee (F. Francken, 2006). Op Figuur 37 kunnen we vaststellen dat site K16 ongeveer in het midden ligt van de Paardenmarkt. Daarnaast werden de stalen genomen op een diepte van ongeveer 4,2m, een diepte die gelijkaardig is aan diepte tot waar de gifgasgranaten begraven zijn.



Figuur 37 Ligging site K16 in het granulometrie onderzoek van Francken

Bron: (F. Francken, 2006)

Het doel was om een samenstelling te creëren die ongeveer hetzelfde was als die op site K16. In samenwerking met Groep De Cloedt en de heer F. Nollet werd er 5m³ zand verkregen, afkomstig van een locatie vlak bij de Paardenmarkt. Bovendien voorzag NV De Cloedt ook 2m³ slib. Uiteindelijk zou een verhouding van 15 eenheden zand (rechts op Figuur 38) en 1 eenheid slib (links op Figuur 38) voor een samenstelling zorgen die de ondergrond op de Paardenmarkt voldoende benadert (AMACORT, 2021a).

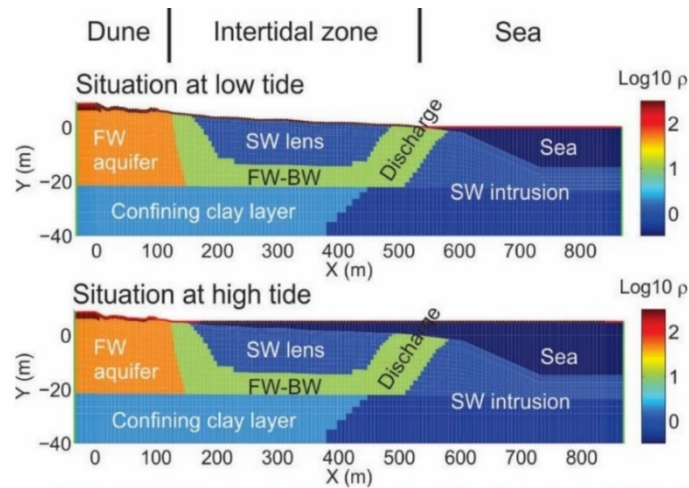


Figuur 38 Weergave van het zand & slib

Bron: (AMACORT, 2021a)

6.6.5.2 Zoetwaterinstroom

Uit recent onderzoek in het kader van het SBO DISARM project van de Universiteit Gent is gebleken dat er zich een grote hoeveelheid zoet- en brak water bevindt in de omgeving van de Paardenmarkt (Paepen, Lopez-Alvis, & Hermans, 2021). Dit zoet water dat zich in de bodem bevindt, is voornamelijk afkomstig van onder de duinen aan land die fungeren als een groot zoet water reservoir. Het is mogelijk dat dit zoete water tot onder het gifgasbommenstort doorsijpelt en aldaar de samenstelling van het zeewater beïnvloedt. Op Figuur 39 is te zien dat er zich boven de bodem met zoet- en brak water er zich wel nog een dikke laag met zeewater bevindt. Volgens een rapport van het SBO DISARM project zou het gebied met zoet water in de bodem lopen vanaf de laagwaterlijn tot aan het meest zuidelijkste punt van de Paardenmarkt site. Op de Paardenmarkt zelf is er dus voornamelijk zeewater in de bodem aanwezig (Paepen e.a., 2021). Desalniettemin hebben we voor de volledigheid van ons onderzoek naar de corrosie van de gifgasgranaten op de Paardenmarkt naast twee zeewatersystemen, respectievelijk ook twee zoet- en twee brak water systemen ontwikkeld.



Figuur 39 Voorstelling van de aanwezigheid van een zoetwaterbassin nabij de Paardenmarkt

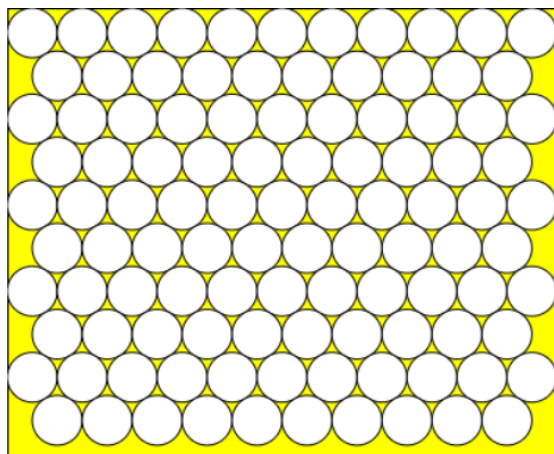
Bron: Paepen e.a. (2021)

6.6.6 De testcontainers

De testcontainers, gemaakt uit *high-density polyethylene PE-HD*, hebben een cilindrische vorm. In het bepalen van de dimensies van de testbassins en de testcontainers is er gekeken naar de volgende criteria: nodige hoeveelheid testbassins, hoeveel herhalingen er nodig waren en hoe groot de scheepscontainer is waarin de testopstelling staat (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 21 februari 2020).

Om een statistisch significant resultaat te verkrijgen, dienen we per test 8 herhalingen te voorzien (AMACORT, 2021b). Als we die 8 herhalingen per setup mogelijk willen maken, hebben we ongeveer 200 testcontainers nodig. Vandaar dat we twee systemen nodig hebben voor respectievelijk zeewater, zoet water en brak water. Hoe we aan 8 herhalingen per opzet komen, wordt in onderdeel 6.7 verder uitgeklaard.

Rekening houdende met het voorgaande, dienen we dus met testcontainers te werken met een diameter die kleiner is dan 10cm. Voor een testcontainer met een cilindrische vorm waarvan de diameter van het grondvlak 10cm bedraagt, is het volgens de berekeningen van K. Verhasselt mogelijk om 105 testcontainers te plaatsen in het test bassin (Aneca, 2019). Dit getal wordt bekomen door de testbassins te vullen zoals op Figuur 40. Om die reden zijn testcontainers besteld met een diameter van 93mm en de hoogte 75.3mm (AMACORT, 2021b).



Figuur 40 Plaatsing van testcontainers in testbassin

Bron: (Aneca, 2019)

Op Figuur 41 merken we op dat er onderaan drainagegaten van ongeveer 5 mm zijn gemaakt. Deze hebben als functie de circulatie van het water te helpen garanderen. De bedoeling is dat het water in de testcontainers stroomt met een snelheid lager dan 1 m/s, om zo te voorkomen dat de oriëntatie van de coupons en de ligging van het zand verstoord worden (Aneca, 2019).



Figuur 41 De testcontainer

Bron: eigen werk

Ten slotte werd in de voorbereidingen voor het maken van de opstelling elke testcontainer voorzien van een wit gekleurd uniek label.

6.7 De testcoupons

Nu de afmetingen van de testcontainers gekend zijn, kan nagedacht worden over de afmetingen van de testcoupons zelf. In dit onderdeel worden de gekozen afmetingen voor de testcoupons alsook het voorbereiden van de coupons besproken. Verder wordt ook de methode uitgeklaard

die gebruikt werd voor het bepalen van het minimum aantal herhalingen per opzet om een statistisch betekenisvol resultaat te bekomen. Ten slotte wordt verduidelijkt waarom we kozen voor testcoupons gemaakt uit ijzer, messing, zamak en de galvanische koppels ijzer/zamak en ijzer/messing.

6.7.1 Maken van de testcoupons

De metalen testcoupons zijn vierkante plaatjes met een afmeting van 60x60x3mm (AMACORT, 2021a). Deze afmetingen is zo gekozen dat deze perfect in de testcontainers passen zonder dat de testcontainer het corrosieproces van de coupon kan beïnvloeden. In elke coupon is er een gat van 6mm geboord die het mogelijk maakt een wit label te bevestigen. Dit label dient als identificatiemiddel eens de coupons uit het water worden gehaald.

Zoals reeds vermeld is er in ons onderzoek sprake van een vijf soorten coupons, namelijk deze gemaakt uit ijzer, messing of zamak en de coupons gemaakt uit de galvanische koppels ijzer/zamak en ijzer/messing. Op Figuur 42 zijn de verschillende soorten testcoupons te zien.



Figuur 42 De verschillende soorten testcoupons

Bron: eigen werk

- 1 = ijzer/messing
- 2 = ijzer/staal
- 3 = zamak
- 4 = messing
- 5 = ijzer

6.7.2 Bepaling van het minimum aantal testcoupons per opzet

Om ervoor te zorgen dat de proef die we uitvoeren statistisch significant is moeten we onze steekproef voldoende groot nemen. Deze steekproefomvang kunnen we berekenen en hangt af van drie grootheden: Het onderscheidingsvermogen (statistical power), de significantie (alpha-level, P-value) en de effectgrootte (effect size). Eens we deze grootheden kennen, kunnen we de sample size bepalen. Om te kunnen spreken over deze grootheden moeten we eerst definiëren wat in onze opstelling de nulhypothese en wat de alternatieve hypothese is. In ons geval zegt de nulhypothese dat het massaverschil dat we meten op de coupons niet veroorzaakt is door de testopstelling. De alternatieve hypothese zegt dus dat onze proefopstelling wel degelijk massaverlies veroorzaakt (in de vorm van corrosie). Het kan natuurlijk zijn dat er een massaverschil gemeten wordt dat er in realiteit niet is, dit noemen we dan een fout van type I waarbij we de nulhypothese verwerpen terwijl ze waar is. Het kan ook dat er geen massaverschil gemeten is terwijl die er in realiteit wel is, dit is dan een fout van type II. Hierbij aanvaarden we de nulhypothese terwijl ze niet waar is. Tabel 2 geeft een overzicht van deze situaties.

Tabel 2 Overzicht type 1 en 2 fouten

Bron: <https://statistiekbegeleider.nl/type-1-en-type-2-fout/>

	<i>H0 Niet Verwerpen</i>	<i>H0 Verwerpen</i>
<i>H0 Waar</i>	<i>= Juiste beslissing</i>	Type 1 fout
<i>H0 Niet Waar</i>	Type 2 fout	<i>= Juiste beslissing= Power</i>

Om deze fouten niet te maken moeten we een voldoende grote sample size kiezen. Dit doen we aan de hand van het onderscheidingsvermogen, de significantie en de effectgrootte.

Het onderscheidingsvermogen of statistical power kunnen we definiëren als de kans dat een fout van type II voorkomen wordt. We nemen in onze opstelling een power van 0,90, dit wil dan zeggen dat we met 90% zekerheid kunnen zeggen dat er geen fout van type II zal zijn. Dus bij 10 herhalingen zal 9 keer geen type-II fout gemaakt worden.

De significantie is een maatstaf om uit te sluiten dat de resultaten door toeval bekomen zijn. Om deze significantie te weten, vergelijken we het “alpha-level” die vooraf bepaald wordt met de “P-value” die na de proef berekend wordt. Deze P-waarde is de kans dat onze meetresultaten toevallig zijn (waarde tussen 0 en 1, hoe kleiner de P-waarde hoe significanter de resultaten) en het alpha-level is de foutenmarge die we bereid zijn te accepteren. Voor deze waarde kiezen

wij 0,05 wat wil zeggen dat we accepteren dat er een kans van 5% bestaat dat de resultaten willekeurig zijn.

De laatste grootte die van belang is om de steekproefomvang te vinden is de effectgrootte. Dit geeft weer of de opstelling een groot of klein effect heeft op de bekomen resultaten. Doctoraatstudente Katrijn Verhasselt bepaalde reeds de effectgrootte voor ons experiment zijnde een effectgrootte van 2.0 (Aneca, 2019). Dit wil zeggen, zie Tabel 3, dat onze opstelling een groot effect heeft op de corrosiesnelheid van de coupons.

Tabel 3 Overzicht effectgroottes

Bron: (Aneca, 2019)

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

Verder werd aan de hand van een sample size calculator met de waarden voor onderscheidingsvermogen, significantie en effectgrootte die nu gekend zijn berekend hoeveel herhalingen we minimum moeten doen per opzet, zie Tabel 4.

Tabel 4 Steekproefomvang voor alpha = 0.05s

Bron: (Aneca, 2019)

Tabel A. $r = 0,4$ met $\alpha = 0,05$																	
Power	Veronderstelde ES																
	0.20	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
0.80	238	107	80	62	49	40	34	29	25	22	20	18	12	9	7	6	5
0.90	318	143	106	82	65	53	44	38	33	29	25	23	15	11	9	7	6

We zien dat het minimum aantal herhalingen per opzet die we moeten uitvoeren 6 is. Ons uiteindelijk experimenteel design is complexer dan hetgeen waarvoor de tabel is opgesteld. Er werd dus gekozen voor 7 herhalingen. Er was na de keuze van testcontainers echter genoeg ruimte voor 8 herhalingen dus hebben we uiteindelijk voor 8 herhalingen gekozen.

6.7.3 Relatie gekozen materialen en constructiematerialen obussen

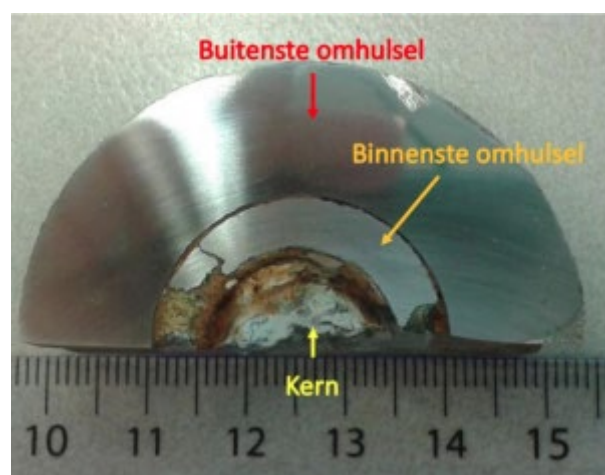
In 2017 kreeg AMACORT een aantal stalen van gebruikte artilleriegranaten uit het munitiedepot van DOVO. Deze granaten zijn vervolgens geanalyseerd door het OCAS (Onderzoeks-Centrum voor de Aanwending van Staal). In totaal werden 8 stalen onderzocht waarvan 4 stalen van het ontstekingsmechanisme (sample 1-4), 2 stalen van het granaatlichaam (sample 5-6) en nog 2 stalen van de huls (sample 7-8), te zien op Figuur 43.



Figuur 43 Geanalyseerde samples door OCAS

Bron: (Aneca, 2019)

Voor de analyse van de ontstekingsmechanismen werd de detonator verdeeld in drie delen: de buitenste schaal, de binnenste schaal en de kern, zie Figuur 44. De analysemethode zelf was een SEM-EDX analyse (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray spectroscopy) die gebruik maakt van röntgenstralen om een chemische analyse van een sample uit te voeren. SEM levert een afbeelding van een sample in hoge resolutie door een elektronenstraal over het oppervlak te zenden en de teruggekaatste stralen op te vangen. Met de EDX krijgen we een elementaire analyse van het gemeten sample. Hierdoor krijgen we informatie over de samenstelling (lucideon, z.d.).



Figuur 44 Onderdelen van detonator

Bron: (Aneca, 2019)

De buitenste laag van de detonator bestaat uit 95-96% ijzer (Fe), 4% koolstof (C) en kleine onzuiverheden <1% mangaan (Mn). De binnenste laag, zie Tabel 5, bestaat vooral uit aluminium (Al) en zink (Zn). Ook een kleine hoeveelheid koolstof (C) is overal aanwezig. Spectrum 4 en 5 zijn gekozen op locaties van onzuiverheden, die uit ijzer (Fe) en nikkel (Ni) bestaan.

Tabel 5 Resultaten spectrumanalyse binnenste laag detonator in procent

Bron: (Aneca, 2019)

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

De kern van de detonator, zie Tabel 6, bestaat voornamelijk uit een combinatie van koper (Cu) en zink (Zn). Spectrum 4 en 5 zijn gekozen op locaties van onzuiverheden, die uit lood (Pb), molybdeen (Mo) en tin (Sn) bestaan.

Tabel 6 Resultaten spectrumanalyse kern detonator in procent

Bron: (Aneca, 2019)

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

Op de granaatlichamen (sample 5-6) werd een XRD-analyse (X-ray Diffraction) uitgevoerd om een gedetailleerd overzicht te krijgen van de samenstelling van de obussen op de Paardenmarkt. De resultaten van deze analyse bevinden zich in bijlage A. Het granaatlichaam bestaat bijna uitsluitend uit ijzer en ijzerverbindingen, namelijk: ijzer, goethiet, akageneite, wustiet, ijzer hydroxide, natrium ijzerchloride, natrium ijzeroxide, lepidocrociet, feroxyhyte, chloryl chloraat en ijzer sulfide.

De hulzen (sample 7-8), zie Tabel 7, zijn zoals verwacht vooral samengesteld uit een messinglegering van koper (Cu) en zink (Zn). Verder bestaan de hulzen die we geanalyseerd hebben uit 19% ijzer (Fe) en enkel onzuiverheden (nikkel, fosfor, lood, silicium).

Tabel 7 Bestanddelen hulzen AMACORT*Bron: (Aneca, 2019)*

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

De analyses uitgevoerd door OCAS waren bepalend voor de selectie van de gebruikte materialen in onze opstelling. Voor de huls gebruiken we een messinglegering omdat koper en zink de materialen zijn waaruit hulzen gemaakt werden in WOI, zie hoofdstuk 3.2.3. Voor het granaatlichaam kiezen we voor grade A steel, een zacht staal met hoofdbestanddeel ijzer en voor de ontstekingsmechanismen hebben we gekozen voor zamak II. Uit onderzoek vinden we dat voor de gif granaten de detonators in 61% van de gevallen zamak bevat en in 60% van de gevallen staal (Aneca, 2019).

6.8 De obussen

Naast de metalen testcoupons zijn er ook fragmenten van echte gifgasgranaten begraven in het zand en slib van het testbassin. Het volgend onderdeel schept duidelijkheid over het voorbereiden van de granaatfragmenten alvorens ze in het testbassin te leggen. Daarnaast wordt er ook een woordje uitleg gegeven over de uitgevoerde wanddiktemetingen op de granaatfragmenten.

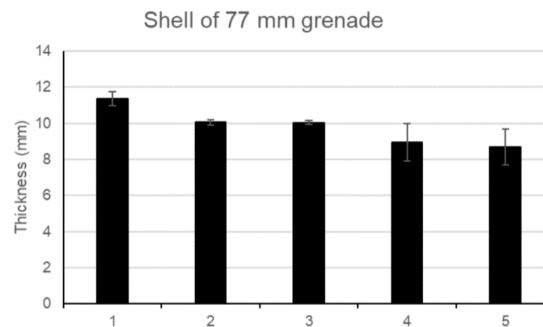
6.8.1 Het prepareren van de obussen

De granaatfragmenten die we gebruiken in ons experiment zijn afkomstig van echte geborgen gifgasgranaten die gerecupereerd zijn de Westhoek. We kregen 12 hulzen ter beschikking van DOVO. Deze werden dwars doorgeslepen op respectievelijk 6, 12 en 18cm van de bodem (K. De Baere, 2021). De fragmenten werden vervolgens grondig afgebraamd, ontroest en gewogen alvorens ze in het testbassin gelegd werden. Hierna werden de fragmenten ook voorzien van een rood etiket. Op Figuur 31 zijn de verschillende fragmenten in het slib en zand op de bodem van het testbassin te zien.

6.8.2 De wanddiktemetingen

Er zijn vervolgens ook wanddiktemetingen uitgevoerd door DOVO op een Duitse 77mm gifgasgranaat (K. De Baere & Verhasselt, 2020). Hierbij werd gebruik gemaakt van

ultrasonisch meetapparatuur. Over de hele lengte van de granaat zijn een vijftal metingen uitgevoerd. Uit de metingen bleek dat het uniform doorrekenen van een wanddikte van 10 mm over de volledige lengte niet opgaat (K. De Baere, 2021). Men kwam tot de vaststelling dat de gemiddelde wanddikte van de granaat ongeveer 9.8 ± 0.3 mm bedroeg (K. De Baere & Verhasselt, 2020). Bovendien is er sprake van een verschillende dikte tussen de onderkant en de bovenkant van de granaat. Zo kunnen we op Figuur 45 zien dat de dikte aan de basis (1) duidelijk groter is dan die aan de bovenkant van de granaat (5).



Figuur 45 Ultrasonische wanddiktemeting op een Duitse 77mm gifgasgranaat

Bron: De Baere & Verhasselt (2020)

7 Verslag van de opstelling

In dit hoofdstuk zullen we kort bespreken wat onze eigen inbreng is in dit project en welk werk we hebben uitgevoerd om de opstelling te realiseren.

Het idee van het project was al bestaande voor ons, dus er waren al een aantal zaken die klaar waren toen wij voor het eerst in het MSO in Oostende toekwamen. De testbassins, te zien op Figuur 46, stonden al ter plaatse. We moesten echter wel de bassins nog vullen en de pompjes die het water circuleren, aansluiten. De eerste stap was om een juiste zandsamenstelling te creëren die de grond op de paardenmarkt nabootst. Hiervoor gebruikten we een betonmolen waarin we 15 eenheden zand afkomstig van op de Paardenmarkt zelf en 1 eenheid slib mengden tot een correct mengsel, zie Figuur 47. De eerste betonmolen is jammer genoeg stuk gegaan na het mengen van ongeveer 1m³ zand en we hebben deze dan vervangen door een groter model, bezorgd door het MSO, om de rest van het zand en slib te mengen.

Het grootste voorbereidend werk voor onze opstelling was het wegen en labelen van de testcoupons, zie Figuur 48, alsook het voorzien van drainagegaten in de testcontainers en het vullen met een kleine hoeveelheid zand zodat we de coupons met de juiste configuratie in de opstelling konden steken, zie Figuur 49. Hiervoor kregen we hulp van een groot deel van het AMACORT-team. Eens de voorbereidingen getroffen waren hebben we elke bak gevuld met 5 cm zand als bodem om de echte granaatstukken in te plaatsen, samen met 6 betonblokken om het rooster op te houden, zie Figuur 31. Hierna werden de granaatstukken verder begraven met 20 à 25 cm zand waarna het rooster op de betonblokken werd gelegd, zie Figuur 32. Op dit rooster hebben we vervolgens de testcontainers geplaatst volgens het schema in Figuur 40. In de praktijk stapelden we enkele testcontainers op elkaar door gebrek aan plaats. De volgende stap was om de waterreservoirs te vullen met respectievelijk zeewater, zoet water of brakwater en de testbassins, gevuld met testcontainers, hierop te stapelen volgens Figuur 50. Hiervoor kregen we hulp van de kraanoperator van het MSO. De laatste stap was het plaatsen van de volledige opstelling in een afgesloten container en het voorzien van elektriciteit aan de pompen zodat we op 05/02/2021 onze proef konden starten voor de volgende 3 jaar, zie Figuur 34.

Sindsdien hebben we elke week een aantal parameters gemonitord, zie hoofdstuk 9, en de MIC bak gevoed, zie hoofdstuk 8.

Zoals vermeld in hoofdstuk 6.4 worden er metingen uitgevoerd 2, 6, 12, 24 en 36 maanden na de start van de proef. Op 5 augustus 2021 werden voor de eerste maal 90 plaatjes geborgen en gewisseld en in februari en april van 2022 werd dit herhaald. We kregen opnieuw hulp van een

aantal leden van het AMACORT team om de plaatjes te kuisen en op te bergen in silicagel om vervolgens de plaatjes te wegen en analyseren in het labo, zie Figuur 51. Er werden ook telkens samples genomen van het zand en het corrosiemateriaal op de plaatjes voor analyse door de afdeling microbiologie van UGent.

De plaatjes werden vervoerd van Oostende naar een campus van de Hogere Zeevaartschool waar we de plaatjes visueel hebben geanalyseerd en trends gezocht hebben voor elke configuratie in elke bak. De resultaten van de optische analyse zijn te vinden in hoofdstuk 13. Nu de optische analyse gebeurd is, kunnen de plaatjes geëetst worden in citroenzuur, gedroogd en gewogen om het gewichtsverlies door weging te kunnen waarnemen. We meten ook de putdiepte als duidelijke putjes te zien zijn. Met behulp van een rekenmodule ontwikkeld door doctoraatstudente Katrijn Verhasselt kunnen we de exacte corrosiesnelheid van elk plaatje kunnen berekenen en een statistische analyse van de resultaten aanvangen. Door een te late levering van de benodigde software (VMVision) buiten onze controle zullen de resultaten van de gewichtsverliesmethode zullen worden behaald door onze opvolgers van de zeevaartschool in het DISARM project.



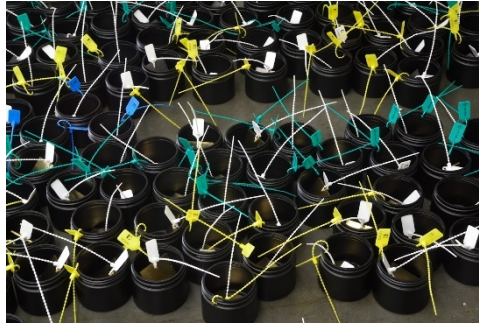
Figuur 46 De plasticen testbassins in het MSO

Bron: eigen werk



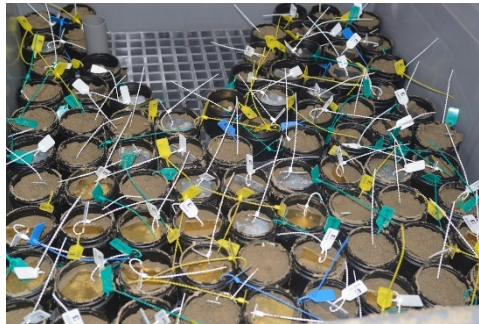
Figuur 47 Maken van een zand en slib mengsel

Bron: eigen werk



Figuur 48 Testcontainers en coupons gelabeld

Bron: eigen werk



Figuur 49 Testcontainers gevuld met zand

Bron: eigen werk



Figuur 50 Testbassin gestapeld op een waterbassin

Bron: eigen werk



Figuur 51 Uithalen en opbergen van de plaatjes

Bron: eigen werk

8 De MIC testopstelling

Zoals vermeld in 6.5.1 hebben we zes testbassins waarvan er telkens 2 gevuld zijn met respectievelijk zeewater, zoet water en brak water. Een 7^{de} opstellingsbak wordt ook gevuld met zeewater maar met als extra aanvulling dat we in deze bassin zullen trachten microbieel leven te stimuleren met behulp van natriumacetaat (CH_3COONa).

“Everything is everywhere but the environment selects”, dit idee werd geformuleerd door de Nederlander Baas-Becking in 1934. Bacteriën zijn universeel verspreid, maar alleen meetbaar waar de omstandigheden hun groei bevorderen. Wij gaan er nu van uit is dat het natriumacetaat ook de corrosie versnellende bacteriën zal stimuleren en alzo MIC zal meetbaar maken.

Natriumacetaat is een zout dat dient als voedsel voor de bacteriën die zich in het slib van de Paardenmarkt zouden kunnen bevinden. Gedurende de volledige looptijd van het experiment wordt elke week 50g natriumacetaat toegevoegd aan de MIC bak. Aanvullend bij het wekelijks meten van de parameters (zie hoofdstuk 9) worden elke week 3 bodemstalen genomen en bewaard bij een temperatuur van -20°C. Deze bodemstalen zullen dan ook geanalyseerd worden door de afdeling microbiologie van Universiteit Gent en vergeleken worden met controlestalen genomen uit de andere 6 bakken. We kunnen dan hopelijk vaststellen of de factor MIC mee in het rekenmodel moet opgenomen worden.

.

9 De parameters in het corrosieproces

De corrosiesnelheid in zeewater hangt af van al de omgevingsfactoren in het water. Daarin spelen onder andere mee: temperatuur, aanwezige zuurstof (DO) die in functie staat van onder meer de waterdiepte en temperatuur, zoutgehalte, pH, stroomsnelheid en biologische activiteit (Revie, 2008). Deze parameters worden uitgebreider besproken in hoofdstuk 11.2. De belangrijkste parameters voor onze opstelling zijn echter de watertemperatuur, de pH en de opgeloste zuurstof.

In het kader van ons onderzoek naar de corrosiesnelheid van de gifgasgranaten op de Paardenmarkt is het van belang om de omgevingsparameters in de testopstelling zo gelijkaardig mogelijk te houden aan de werkelijke situatie op de Paardenmarkt (Aneca, 2019). Het is daarom vanzelfsprekend om de belangrijkste parameters die een invloed hebben op het corrosieproces nauwlettend in het oog te houden en te anticiperen op eventuele wijzigingen die zich voordoen. Er zijn drie parameters die we in ons onderzoek wekelijks opvolgen, namelijk de temperatuur, de pH-waarde en de opgeloste zuurstof van de verschillende testbassins. Hieronder wordt kort besproken welke invloed deze parameters hebben op het corrosieproces alsook de meetinstrumenten die gebruikt worden bij het bepalen van de parameterwaarden. We tonen ook de grafiek die weergeeft wat het verloop van de verschillende parameters was voor het verloop van de proef tot nu toe, zie Figuur 55. De meetinstrumenten die we gebruiken zijn van het merk Vernier, een bedrijf dat gespecialiseerd is in het maken van kwaliteitsvolle meetinstrumenten en software ('Vernier', 2021).

9.1 De temperatuur

Een eerste en waarschijnlijk belangrijkste factor die we tijdens dit onderzoek in het oog willen houden is de temperatuur. Een verhoging van de temperatuur zal de lokale & pitting (verdubbeling elke Δt van 10°C) corrosie op een stalen plaatje in water aanzienlijk versnellen (Pan, Guo, & Wang, 2020). Voor ons onderzoek gebruiken we de Vernier Temperature Probe, zie Figuur 52. De temperatuurwaarde wordt uitgedrukt in graden Celsius.



Figuur 52 Vernier Temperature Probe

Bron: ('Vernier', 2021)

9.2 De pH-waarde

Ook de pH-waarde zal een effect hebben op het corrosieproces. Zo zal de corrosiesnelheid van staal maximaal zijn in een marien milieu met een pH waarde van 4 en minimaal zijn in een marien milieu met een pH van 9 (Malik, Mayan Kutty, Siddiqi, Andijani, & Ahmed, 1992). Met andere woorden, hoe lager de pH, hoe sneller het corrosieproces verloopt. De pH-waarde in de testbassins worden in ons onderzoek gemeten met een Vernier pH sensor, zie Figuur 53.



Figuur 53 Vernier pH sensor

Bron ('Vernier', 2021)

9.3 De opgeloste zuurstof (DO)

Een laatste parameter die een invloed heeft op het corrosieverloop, is de opgeloste zuurstof in het testbassin. Zoals te zien in de kathode half cel-reactie in hoofdstuk 4.6, speelt zuurstof - beter gezegd opgelost zuurstof - een grote rol. Hoe meer DO (dissolved oxygen of opgelost zuurstof) er zich in het water bevindt, hoe sneller corrosie zal plaatsvinden. We meten de DO in het water maar verwachten ook een mindere hoeveelheid corrosie bij de plaatjes die deels of volledig begraven zijn in het zand. Dit komt omdat het zuurstof minder toegang heeft tot de plaatjes als deze begraven zijn. Bovendien is er kans op kalkafzetting op de plaatjes waardoor deze nog verder zouden worden beschermd. De pH regelt onder meer de afzetting van het calcium, bij lagere pH slaat minder calcium neer en is de afscherming van het substraat dus kleiner. Op Figuur 54 zien we de Vernier DO-probe waarmee de opgeloste zuurstof gemeten wordt. De opgeloste zuurstof wordt uitgedrukt in mg/liter.



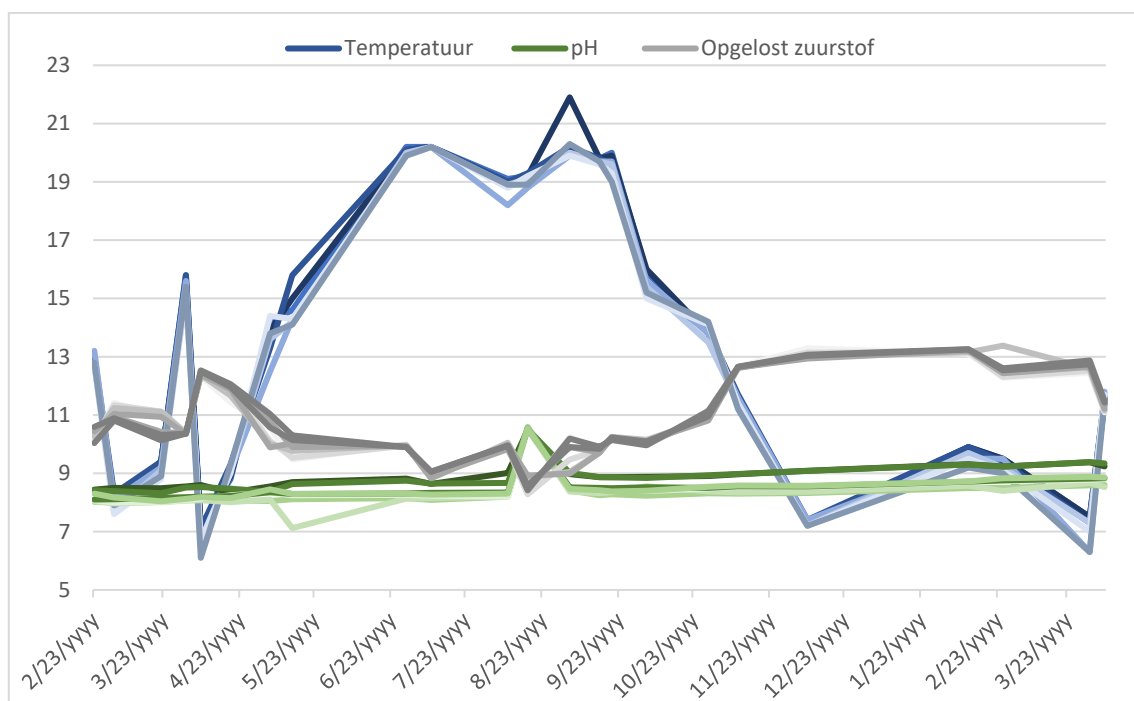
Figuur 54 Vernier DO sensor

9.4 Het TI-Nspire CX CAS Grafisch Rekenmachine

Bij het meten van de temperatuur, de pH-waarde en de opgeloste zuurstof in de verschillende testbassins worden de eerder aangehaalde Vernier probes aangesloten op een grafisch rekentoestel die de exacte meetwaarden zal aangeven. Wij maken bij het opmeten van de parameters gebruik van het Texas Instruments-Nspire CX CAS grafisch rekenmachine. Naast de typische algebraïsche functionaliteiten van het rekentoestel is het ook mogelijk om via de Vernier DataQuest applicatie en de aangesloten probes de exacte opgeloste zuurstof-, pH-, en temperatuurwaarde te bekomen (Texas Instruments, 2022).

9.5 Verloop parameters

Tijdens het jaar door hebben we de besproken parameters wekelijks gemeten. Deze metingen kunnen we grafisch voorstellen door volgende grafiek:



Figuur 55 Verloop van de gemeten parameters

Bron: eigen werk

De temperatuur wordt weergegeven door de blauwtinten, de pH door de groentinten en de opgeloste zuurstof door de grijsinten. De grafiek toont het verloop van de parameters voor de zeven testbassins. Specifieke waardes zijn terug te vinden in bijlage B.

10 Testopstelling in Poelkapelle

Naast onze testopstelling in het MSO had ons team de ambitie om een achtste en laatste opstelling te maken. Deze keer met echte gifgasmunitie. We kregen hiervoor hulp van de ontruimingsdienst DOVO, een afdeling van het Belgische leger. Op de DOVO site in Poelkapelle hadden we vrije keuze uit verschillende ontstekers van WO-I gifgasgranaten om te gebruiken in de opstelling, zie Figuur 56.



Figuur 56 Echte WO-I ontstekers in DOVO

Bron: eigen werk

Het bassin bestaat uit een laag zand met daarboven containers met de ontstekers, zie Figuur 57. Deze werden gewogen, gelabeld en gefotografeerd, zie Figuur 58.



Figuur 57 Testcontainers gevuld met ontstekers

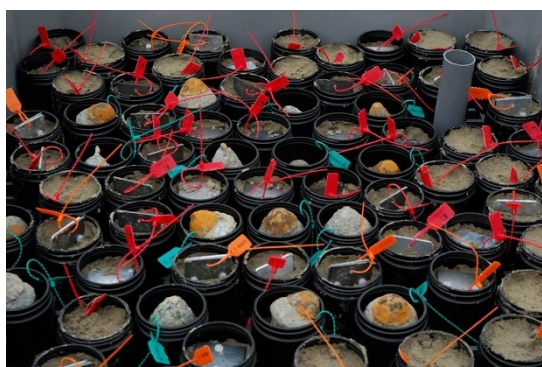
Bron: eigen werk



Figuur 58 Wegen en fotograferen van de ontstekers

Bron: eigen werk

Hierboven werd een rooster gezet, net zoals bij de opstelling in het MSO. Op het rooster hebben we nog containers met granaten gezet, maar ook met controleplaatjes, zie Figuur 59. De testopstelling werd gevuld met zeewater en opgestart, zie Figuur 60. Resultaten van de opstelling in Poelkapelle zullen we niet bespreken omdat we maar beperkt toegang hebben tot de DOVO-site.



Figuur 59 Testcontainers met ontstekers en controleplaatjes

Bron: eigen werk



Figuur 60 Opstarten opstelling DOVO

Bron: eigen werk

11 Het multimodaal corrosiemodel van Melchers

Het opstellen van een model dat de corrosiesnelheid op de Paardenmarkt in kaart brengt is een complex gegeven gezien de verschillende types corrosie die er plaatsvinden. Zo hebben we het in hoofdstuk 4 over erosiecorrosie, uniforme corrosie, spleetcorrosie, pitting en galvanische corrosie. Daarnaast is er eventueel ook sprake van microbieel geïnduceerde corrosie of MIC en aerobe/anaerobe corrosie. Al deze types corrosie worden vervolgens beïnvloed door verschillende omgevingsfactoren, namelijk de watertemperatuur, de watersnelheid, saliniteit van het water, pH, opgeloste zuurstof (DO), oxidatie reductie potentiaal (ORP) en meer. Bij het construeren van het corrosiemodel wordt gestart vanuit het multimodaal model van Robert Melchers. In dit hoofdstuk gaan we dieper in op het model van Melchers en zijn bevindingen. Het is van belang te weten dat Melchers, bij het opstellen van zijn multimodaal model, vertrok van het idee dat zowel uniforme corrosie als “pitting” corrosie aan dezelfde wetmatigheden voldoen. Hij beschouwd “pitting” zelfs niet als een aparte vorm van corrosie, maar als geconcentreerde uniforme corrosie die zich op een bepaalde plaats voordoet. Ten slotte worden ook de verschillende parameters die het model van Melchers beïnvloeden, besproken.

11.1 Algemeen

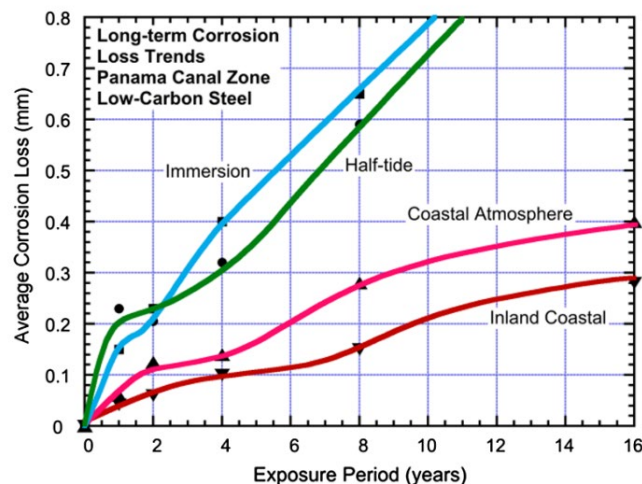
Het corrosiemodel van Melchers is gecreëerd met het oog op het voorzien van een betrouwbaar en kwaliteitsvol model dat zowel voor bouwtechnieken als voor verder wetenschappelijk onderzoek toepasbaar is. Het spreekt voor zich dat het opstellen van zo een model veel kennis en begrip van fysische en chemische processen vereist. Het model biedt verder ook de mogelijkheid om de waarschijnlijkheid tot falen van de structuur (p_f) in een gegeven tijdspanne (t_L) en de outcrossing rate v (moment wanneer het ladingsproces van een veilig naar een onveilig domein gaat) te berekenen (Robert E. Melchers, 2018). Uit de integraal hieronder kunnen we afleiden dat de uitkruisingspercentage afhankelijk is van de tijd.

$$v = \int_0^t v(\tau) d\tau$$

We weten inmiddels dat ijzer in een marien milieu zal corroderen op een gelijkmatige en uniforme manier. Daarnaast zal er door roest en afzetting van organisch materiaal op het oppervlak een agressievere en lokale vorm van corrosie optreden, namelijk pitting corrosie. In het geval van pitting corrosie wordt het oppervlak onderverdeeld in een groot kathodisch gebied en een klein anodisch gebied. In het anodisch gebied zal er pitting optreden. Voor gesloten systemen zoals pijpleidingen en ballasttanks van schepen is pitting corrosie van zéér groot

belang (Robert E. Melchers, 2018). Om die redenen worden deze structuren vaak voorzien van beschermende coatings of kathodische bescherming door opofferingsanodes of opgedrukte stroom. In de praktijk worden deze beschermende maatregelen slechts periodiek en ongelijkmatig aangebracht. Bovendien is geen coating beter dan een slecht aangebrachte of beschadigde coating. Daarom zijn corrosiemodellen belangrijk om de structurele veiligheid te bepalen en te waarborgen.

Vooraleer er sprake was van het multimodaal model van Melchers, werd er gewerkt met een eenvoudig model dat uitging van een ‘gemiddelde corrosieverlies’ per tijdseenheid (Robert E. Melchers, 2018). Deze waarde werd gevonden door een gemiddelde te nemen van het uniforme verlies door corrosie. Op Figuur 61 geeft de y-as het gemiddelde dikteverliesverlies weer ten gevolge van corrosie, terwijl de x-as het tijdsverloop aanduidt. Dit eenvoudige model hield geen rekening met onzekerheden en variabiliteit.

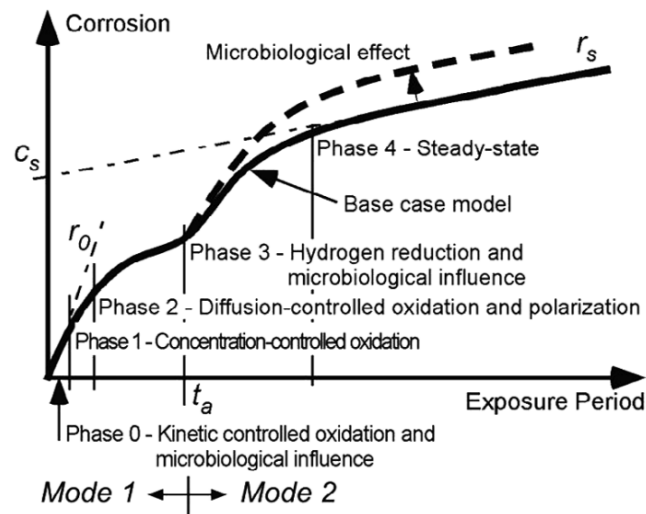


Figuur 61 Simpel model corrosieverlies per tijdseenheid

Bron: (Robert E. Melchers, 2012)

Hier kwam verandering in met het multimodaal model van Melchers, waarbij de parameters van het model gekalibreerd zijn op basis van werkelijke data en waarbij onzekerheden en variabiliteit in rekening worden gebracht (Robert E. Melchers, 2018). Het multimodaal model van Melchers is gevormd uit beschikbaar gestelde langetermijndata over 16 jaar zoals getoond op Figuur 61, alsook andere verkregen betrouwbare datasets (Robert E. Melchers, 2018). Het is met het oog op onze testopstelling in het MSO van belang te weten dat dit multimodaal model van Melchers van toepassing is op staal en koperlegeringen ondergedompeld in zeewater en

begraven in natte ondergronden. Figuur 62 geeft het multimodaal model weer met de verschillende fases en parameters.



Figuur 62 Multimodaal corrosiemodel van Melchers

Bron: (Robert E. Melchers, 2018)

We stellen vast dat de y-as het dikteverlies ten gevolge van de corrosie aangeeft, terwijl de blootstellingsperiode te zien is op de x-as. Verder zien we de stippellijn C_s die de lineaire trend weergeeft op een langere termijn met helling r_s . Deze lineaire trend geeft aan dat van zodra de corrosielaag een bepaalde dikte bereikt, de verdere corrosie eerder lineair verloopt, wat de extrapolatie makkelijker maakt. Ten slotte kunnen we op Figuur 62 twee modes van elkaar onderscheiden. Mode 1, die loopt van fase 0 tot en met fase 2, geeft de periode aan waarbij de corrosiesnelheid afhangt van de zuurstof aanwezig in het water (oxygenated conditions dominant). Fase 1 stopt bij de verandering t_a . De verandering t_a is een functie van de temperatuur T en de opgeloste zuurstof in het water (Robert E. Melchers, 2018). De waarde van t_a voor de Noordzee bij $12,5^\circ\text{C}$ bedraagt ongeveer 2,2 jaar (K. De Baere e.a., 2022). In Mode 2, gaande van fase 3 tot fase 4, is er sprake van anaerobe omstandigheden gevormd door roest en andere corrosieproducten (anoxic conditions dominant). Het type corrosie dat plaatsvindt in mode 2 is voornamelijk diepgaande pitting corrosie met zéér weinig tot geen aanwezigheid van zuurstof in de 'pits' (Robert E. Melchers, 2018).

Zoals reeds aangehaald bestaat het multimodaal model uit een opeenvolgend aantal fases. Elke fase is geassocieerd met een specifiek mechanisme dat de corrosiesnelheid zal bepalen.

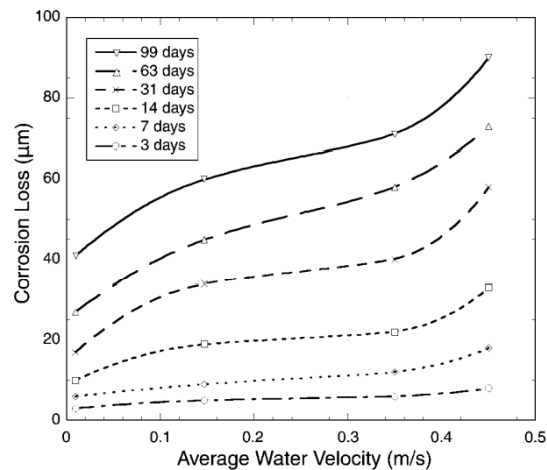
- Fase 0: Deze fase begint vanaf het moment dat het metaal is blootgesteld aan het mariene milieu. De anodische reactie $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ verloopt onder normale omstandigheden zeer snel, toch is de snelheid afhankelijk van de mate waarbij elektronen geabsorbeerd kunnen worden door de kathodische reactie. Bovendien is er in deze fase ook mogelijke microbiële activiteit (Robert B. Petersen & Melchers, 2018).
- Fase 1: Deze lineaire fase heet de concentratie-gecontroleerde oxidatie aangezien de corrosiesnelheid afhankelijk is van de mate van verspreiding van zuurstof in het omliggende water (Robert B. Petersen & Melchers, 2018).
- Fase 2: Deze fase kenmerkt zich door de afnemende mate van zuurstofdiffusie doorheen de roestlagen. Hoe meer roestvorming er optreedt, hoe minder zuurstof er beschikbaar zal zijn (Robert B. Petersen & Melchers, 2018).
- Fase 3: In deze fase er is sprake van een plotse stijging door de reductie van waterstof (in plaats van zuurstof) en mogelijke invloed van bacteriën. (Robert B. Petersen & Melchers, 2018)
- Fase 4: Hier begint een geleidelijke, lineaire vorming van corrosie over een langere termijn (Robert B. Petersen & Melchers, 2018).

11.2 Parameters die het model beïnvloeden

11.2.1 Watersnelheid

De corrosiesnelheid van een metaal ondergedompeld in water is afhankelijk van de watersnelheid. Uit een onderzoek uitgevoerd in 2004 is gebleken dat een grotere watersnelheid ervoor zal zorgen dat de corrosiesnelheid stijgt gedurende de blootstellingsperiode (R.E. Melchers & Jeffrey, 2004). Figuur 63 geeft een grafische voorstelling weer van de resultaten gevonden uit observaties nabij Swansea Channel en Lake Macquarie, gelegen op ongeveer 20km van Newcastle, Australië. Hier zien we het effect van de watersnelheid op het verlies door corrosie voor een bepaalde blootstellingsperiode (R.E. Melchers & Jeffrey, 2004). Het is van belang te weten dat de watersnelheid geen rol meer zal spelen op de corrosiesnelheid van zodra er sprake is van een zekere passivatie van het materiaal (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 21 april 2022). Deze passivatie treedt spontaan op na verloop van tijd, waardoor de watersnelheid enkel van belang is in het begin van het corrosieproces. Bovendien werden er op bijna alle coupons grote hoeveelheden biofouling aangetroffen na enkele weken blootstelling. Enerzijds geeft deze aangroei de neiging om het oppervlak te beschermen tegen erosiecorrosie. Anderzijds zal het de microbiel geïnduceerde corrosie (MIC) bevorderen

aangezien biofouling het zuurstofniveau, de pH en de buffercapaciteit van het onderliggende materiaal gaat wijzigen (R.E. Melchers & Jeffrey, 2004).

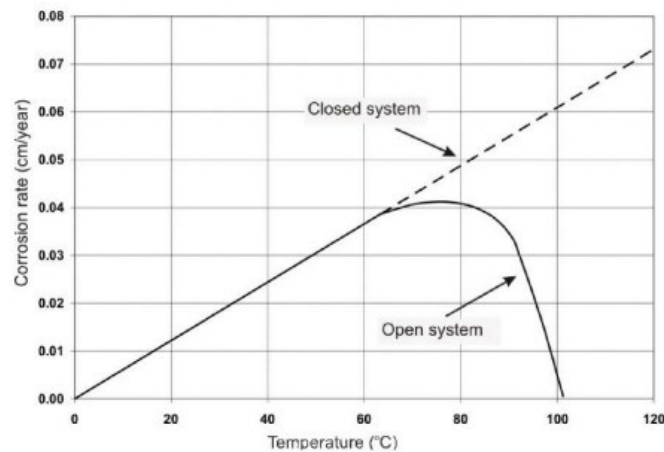


Figuur 63 Corrosie in functie van watersnelheid in Newcastle

Bron: (R.E. Melchers & Jeffrey, 2004)

11.2.2 Watertemperatuur

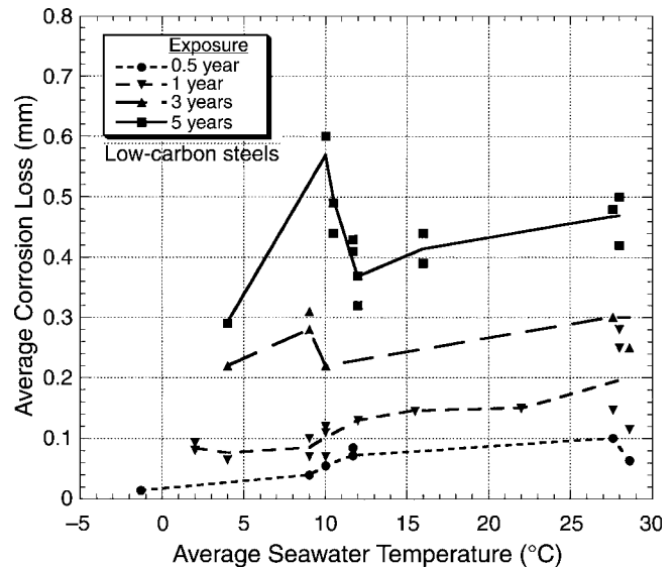
De watertemperatuur is de belangrijkste factor die het corrosieproces beïnvloedt. Zo gaat de watertemperatuur een invloed hebben op de zuurstofconcentratie en verspreiding ervan (R. E. Melchers, 2002). Daarnaast heeft de watertemperatuur ook een belangrijke invloed op de biologische activiteit (R. E. Melchers, 2002). We bespraken reeds dat de zuurstofconcentratie het verloop van het corrosieproces mee gaat bepalen, en dus zal de watertemperatuur het corrosieproces direct gaan beïnvloeden. Figuur 64 geeft een grafische voorstelling van de corrosiesnelheid in functie van de watertemperatuur. We merken op dat de corrosiesnelheid stijgt bij een stijgende watertemperatuur volgens een lineaire rechte. Echter, als er sprake is van een open systeem, krijgen we een plotse daling van corrosiesnelheid rond ongeveer 80° C. Deze plotse daling is te wijten aan een daling van opgeloste zuurstof in het water (Kris De Baere, 2011).



Figuur 64 Corrosiesnelheid in functie van watertemperatuur

Bron: bewerkt van (Kris De Baere, 2011)

Bovendien is op Figuur 61 vast te stellen dat voor een kortere blootstellingsperiode de lijnen die de corrosiesnelheid bij een stijgende temperatuur aangeven, platter zijn. Terwijl voor een langere blootstellingsperiode ze een steiler patroon vertonen. Dit komt omdat in een kortere blootstellingsperiode de corrosiesnelheid afhangt van de zuurstof aanwezig in het water en de diffusie (verspreiding) ervan. Deze vaststelling is enkel geldig bij zeewatertemperaturen tot 10°C, waar we een piek opmerken. We zien echter op Figuur 61 dat bij zeewatertemperaturen boven 10°C (na de piek) de lijnen eerder parallel lopen. Voor een langere periode is er sprake van anaerobe condities en de eventuele invloed van MIC. Dit is een kinetisch proces dat afhangt van de watertemperatuur, vandaar de steilere curves (R. E. Melchers, 2002). Echter, na recente communicatie met R. Melchers blijkt Figuur 61 irrelevant te zijn. Deze figuur gebruikt voor de resultaten op 10°C data van een testsite in de Noordzee niet ver van de Schotse kust, waar corrosieverliezen aanzienlijk beïnvloed worden door MIC (R.E. Melchers, 2022). Bovendien is er volgens Melchers op die site sprake van een hoge DIN-concentratie (anorganisch opgelost stikstof). Dit is een nutriënt die MIC gaat stimuleren. Dit verklaart waarom we op Figuur 61 een piekwaarde op 10°C vaststellen. Ten slotte gaf Melchers ook aan dat, voor kortere blootstellingsperiodes (periodes tot ongeveer 3 jaar), er geen piek op 10°C op te merken is omdat we nog in Mode 1 zitten (R.E. Melchers, 2022). We weten inmiddels dat de corrosie in Mode 1 voornamelijk gevolg is van oxidatie, waar MIC en DIN geen grote rol in hebben. Het is pas voor langere blootstellingsperiodes (in Mode 2) dat MIC en DIN een aanzienlijke rol gaan spelen en dus voor een piekwaarde gaan zorgen (R.E. Melchers, 2022).

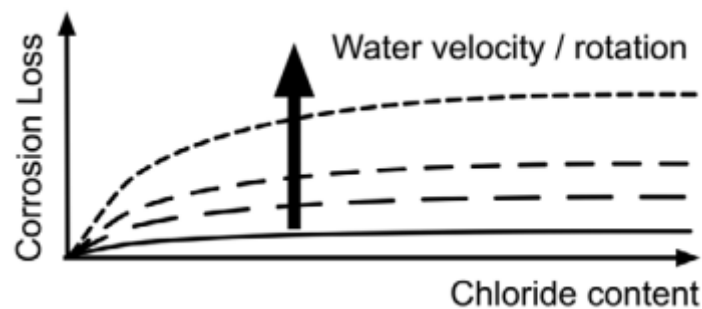


Figuur 65 Dikteverlies ten gevolge van corrosie in functie van de watertemperatuur

Bron: (R. E. Melchers, 2002)

11.2.3 Chloriden

Ook de aanwezigheid van chloriden hebben een invloed op het corrosieverloop, op voorwaarde dat de snelheid van het omliggende water voldoende groot is (Robert E. Melchers, 2018). Figuur 66 geeft dit grafisch ook aan. Chloriden zijn echter sterk hygroscopisch. Dit kenmerk zal ervoor zorgen dat het staal sneller zal corroderen.



Figuur 66 Dikteverlies ten gevolge van corrosie in functie van hoeveelheid chloriden

Bron: (Robert E. Melchers, 2018)

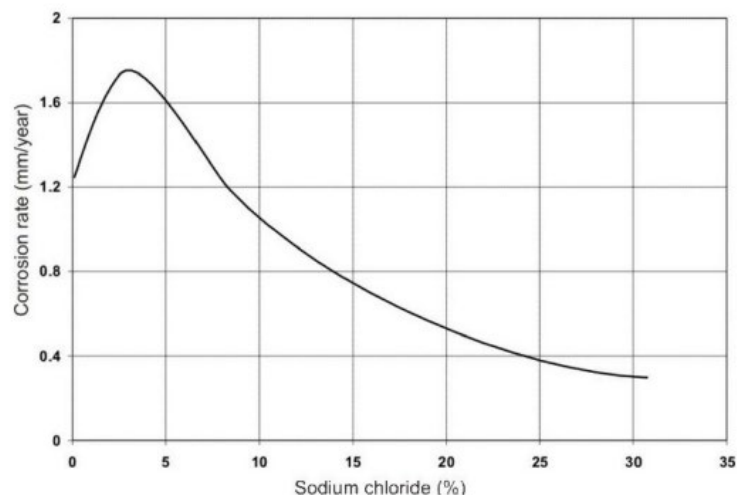
Daarnaast zullen chloriden een aanzienlijke rol spelen in de vorming van pittingcorrosie. Zo is er in een onderdompeling met een lage concentratie aan chloriden slechts een lineaire groei in pitvorming, terwijl er bij hogere concentraties chloriden sprake is van een forse, non-lineaire groei volgens de formule $d(t) = A \times t^B$ met pitdiepte $d(t)$, de tijd t en constanten A en B (R. E. Melchers, 2005).

11.2.4 MIC

Zoals uitgebreid besproken in hoofdstuk 4.5 heeft MIC een aanzienlijke invloed op het corrosieproces.

11.2.5 Zoutgehalte

Zeewater bevat in normale omstandigheden rond 3,5% zout (NaCl), al kan dit percentage meer bedragen door verdamping of minder zijn door verdunning met zoet- of brakwater. Omwille van de hogere geleidbaarheid door het zoutgehalte in het zeewater, is zeewater corrosiever dan zoetwater. Op Figuur 67 zien we de verhouding tussen de corrosiesnelheid (y-as) en het zoutgehalte (x-as) in %. We merken een maximale corrosiesnelheid bij een zoutgehalte van ongeveer 3,5%, het zoutgehalte van zeewater.



Figuur 67 Corrosiesnelheid in functie van het zoutgehalte

Bron: Bewerkt van (Kris De Baere, 2011)

11.2.6 Andere

Naast de voorgaande factoren zijn er uiteraard nog andere parameters die de corrosiesnelheid zullen beïnvloeden maar deze hebben een veel kleiner effect en worden dus niet in detail besproken. Enkele voorbeelden hiervan zijn de eventuele aanwezigheid van een beschermende coating, corrosievermoeidheid, spanningen in het materiaal etc.

12 Methodiek bij het opstellen van het corrosiemodel

Om een empirisch model te kunnen opstellen op een wetenschappelijke manier, moeten we gebruik maken van enkele wetenschappelijke methodes. In dit hoofdstuk geven we uitleg over de verschillende methodes die we gebruikt hebben of zullen gebruiken in de toekomst om het model op te stellen. We bespreken ANOVA, foutenregressie en Monte Carlo simulaties.

12.1 ANOVA

Analysis of variance (ANOVA) is een statistische methode om na te gaan of twee of meer groepen significant verschillen van elkaar. Met ANOVA kunnen we de impact van verschillende factoren samen nagaan en kijken of er interactietermen zijn door het vergelijken van de gemiddelden van de groepen. We vergelijken enerzijds de binnenvariantie (binnen een bepaalde groep) en anderzijds de tussenvariantie (tussen verschillende groepen) (Singh, 2018). De reden waarom we ANOVA toepassen en niet een standaard t-toets is omdat deze laatste enkel mag toegepast worden bij twee groepen. Mochten we de t-toets op meerdere groepen samen toepassen dan zou de samengestelde foutenmarge op het resultaat te groot zijn (Van Der Zee, 2004).

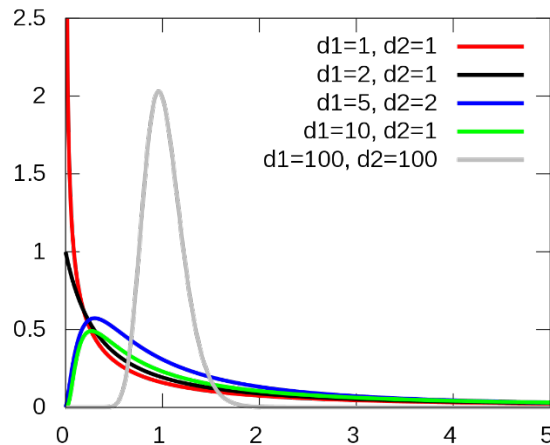
Een variabele X volgt een F-verdeling als het geschreven kan worden als volgt:

$$X = \frac{Y_1/d_1}{Y_2/d_2}$$

Waarin Y_1 en Y_2 twee onafhankelijke stochastische variabelen zijn die beiden een chi-kwadratische verdeling volgen met respectievelijk d_1 en d_2 vrijheidsgraden (Taboga, 2021). De variabele X volgt nu een F-verdeling als zijn kansdichtheidsfunctie gegeven wordt door:

$$f_X(x) = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{d_1/2} \frac{1}{B\left(\frac{d_1}{2}, \frac{d_2}{2}\right)} x^{d_1/2-1} \left(1 + \frac{d_1}{d_2}x\right)^{-(d_1+d_2)/2}$$

Waarbij $B(\cdot)$ de beta functie is (Taboga, 2021). Deze kansdichtheidsfunctie kunnen we grafisch voorstellen in Figuur 68 voor verschillende vrijheidsgraden d_1 en d_2 waarbij de x-as de verhouding van de standaarddeviaties voorstelt en de y-as de kans dat dit voorkomt voorstelt:



Figuur 68 Kansdichtheidsfunctie voor verschillende vrijheidsgraden d1 en d2

Bron: (Analystprep, z.d.)

De nulhypothese van een ANOVA is dat de gemiddelden van de verschillende groepen gelijk zijn. Hoe groter de F-waarden, hoe kleiner de p-waarden (overschrijdingskansen) en dus hoe groter de kans dat we de nulhypothese moeten verwerpen. Dit wil dan zeggen dat de verschillen tussen de groepen en eventuele onderverdelingen significant zijn (Van den Berg, z.d.).

Voor de toepassing van ANOVA op onze resultaten gaan we als volgt te werk. We hebben 3 verschillende groepen, namelijk watersoort met 3 onderverdelingen (brak, zout en zoet water), metaalsoort met 7 onderverdelingen (ijzer op zichzelf, zamak op zichzelf, messing op zichzelf, ijzer in combinatie met zamak, zamak in combinatie met ijzer, ijzer in combinatie met messing en messing in combinatie met ijzer) en configuratie met 3 onderverdelingen (rechtopstaand, liggend en begraven). We spreken hier dus over een 3-way ANOVA. Hierbij gaan we na of de verschillende groepen een cumulatief effect hebben op de corrosiesnelheid en of er eventueel interactietermen zijn tussen de verschillende groepen. De corrosiesnelheid zal onderling verschillen binnen een groep en we kunnen dus een gemiddelde en variantie berekenen binnen een bepaalde steekproef van de totale groep, dit is de binnenvariantie. De vraag is nu of er tussen de verschillende groepen ook een verschil zit, aan de hand van de tussenvariantie.

De kans p dat de nulhypothese correct is, kunnen we berekenen aan de hand van F-distributietabellen. Indien we aan de hand van de F-distributie een p-waarde verkrijgen die kleiner is dan 0.05 dan zullen we de nulhypothese van ANOVA verwerpen en is er dus een significant verschil tussen de verschillende watersoorten die we hebben gebruikt. 0.05 slaat op $\alpha = 0.05$, dit wil zeggen dat we 5% kans hebben dat we de nulhypothese verwerpen terwijl ze toch correct is.

12.2 Foutenregressie

Als we berekeningen maken op basis van metingen of observaties, dan zit op elk van deze waarnemingen een welbepaalde fout, afkomstig van de fout op het gebruikte meettoestel. Deze fouten moeten worden doorgerekend op een correcte manier zodat we op het eindresultaat van de becijfering een juiste foutenvlag kunnen toepassen. Dit noemen we foutenregressie.

We hebben een foutenregressie toegepast op de berekeningen van de blootgestelde oppervlakte alsook op de dichtheid van de metalen coupons van onze opstelling. Voor de gewichtsverliesmethode maken we metingen in gram en deze zetten we dan om in een corrosiesnelheid uitgedrukt in mm/jaar. Hierdoor zullen we ook foutenregressie toepassen op de bepaling van de corrosiesnelheid.

Foutenregressie laat ons toe om voor een gewenst resultaat, in dit geval de dichtheid en de blootgestelde oppervlakte van de coupons, de totale onzekerheid te berekenen. Hiervoor hebben we de formule van het gewenste resultaat nodig.

Ter illustratie een voorbeeld van de oppervlakte van een rechthoek:

$$A = l \cdot b$$

De formule voor de oppervlakte van een rechthoek heeft twee termen. Het kwadraat van de totale fout op de oppervlakte is de som van het kwadraat van de partiële afgeleiden van de termen vermenigvuldigd met het kwadraat van de onzekerheid op de meting van de termen (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 10 mei 2022), namelijk:

$$S^2_{<A>} = \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)^2 \cdot S^2_{<l>} + \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)^2 \cdot S^2_{}$$

Waar S staat voor de onzekerheid. Als we dit uitwerken bekomen we:

$$S^2_{<A>} = b^2 \cdot S^2_{<l>} + l^2 \cdot S^2_{}$$

De vierkantswortel is dan gelijk aan de totale fout op de oppervlakte.

Voor de metalen coupons gaan we op dezelfde manier te werk, alleen werken we met meer termen doordat we niet met een 2D object werken maar met 3D coupons, en wordt de formule ook complexer door onder andere de gaten voor de labels en de afgeronde hoeken bij de zamak plaatjes. De uitwerking van de formules voor blootgestelde oppervlakte en de dichtheid van de plaatjes met onzekerheid is te vinden in bijlage C. We geven de resultaten in Tabel 8 en Tabel 9 waarbij δ de dichtheid voorstelt:

Tabel 8 Oppervlakte en dichtheid van de enkele plaatjes*Bron: eigen werk*

	$A \pm S_{<A>} [mm^2]$	$\delta \pm S_{<\delta>} [g/mm^3]$
Zamak	7872 ± 19	0.006533 ± 0.000051
Messing	7953.4 ± 6.0	0.008346 ± 0.000030
Ijzer	7983.6 ± 6.5	0.007769 ± 0.000034

Tabel 9 Oppervlakte en dichtheid van de galvanische koppels*Bron: eigen werk*

	$A \pm S_{<A>} [mm^2]$ (ijzer)	$A \pm S_{<A>} [mm^2]$ (koppelmetaal)
ijzer/messing	4237 ± 13	4211.8 ± 8.2
Ijzer/zamak	4260 ± 13	4181 ± 22

12.3 Monte Carlo simulaties

Na het opstellen van een betrouwbaar corrosiemodel dat gebaseerd is op het multimodaal model van Melchers, is het van belang kennis te hebben van de onzekerheden van alle parameters die een invloed hebben op de corrosiesnelheden van de gifgasgranaten op de Paardenmarkt. We weten uit het voorgaande onderdeel over het model van Melchers reeds dat omgevingsfactoren zoals de watertemperatuur, de watersnelheid, saliniteit van het water, pH, opgeloste zuurstof (DO), oxidatie reductie potentiaal (ORP), enzovoort een aanzienlijke invloed hebben op de corrosiesnelheid van de gifgasgranaten. De exacte waarden van die omgevingsfactoren op de Paardenmarkt hebben al heel wat schommelingen gekend over een periode van meer dan honderd jaar. Zo fluctueert de watertemperatuur in de Belgische Noordzee elk jaar door de seizoenen. Bovendien stijgt het zeewatertemperatuur sinds de jaren 70 continu door de opwarming van de aarde (klimaat, z.d.). Omwille van deze onzekerheden en variaties worden de resultaten van het corrosiemodel minder betrouwbaar en kunnen er foute conclusies getrokken worden. Aan de hand van de Monte Carlo simulaties kan er een waarschijnlijkheidsverdeling opgesteld worden die alle mogelijke uitkomsten gaat weergeven, wat de betrouwbaarheid van het model ten goede komt. In dit onderdeel wordt het werkingsprincipe en nut van de Monte Carlo Simulaties verder besproken.

De Monte Carlo Simulaties zijn in de jaren 40 uitgevonden door John von Neumann en Stanislaw Ulam om de besluitvorming in het kader van kernwapenprojecten verbeteren. Het is een simulatietechniek waarbij een proces met een aantal parameters meerdere keren herhaald wordt zodat er een verdelingsfunctie opgesteld kan worden. Deze verdelingsfunctie geeft een idee over de spreiding van de resultaten en laat een verantwoorde, meest waarschijnlijke keuze toe die gebruikt kan worden bij het opstellen van een corrosiemodel. Bij het uitvoeren van een Monte Carlo simulatie gaat men dus als volgt te werk (K. De Baere, persoonlijke communicatie, 21 april 2022) :

1. Voor elke parameter in het proces (watertemperatuur, saliniteit, opgeloste zuurstof (DO), oxidatie reductie potentiaal (ORP),...) wordt er een onder- en bovengrens (domein) bepaald. Ook de variatie van elke parameter wordt berekend.
2. Vervolgens worden er binnen het domein van elke parameter willekeurige waardes genomen die als input dienen in de simulatie.
3. Hierna wordt het model een aantal keren uitgerekend, telkens met andere waarden voor de parameters. Dit proces wordt vele keren herhaald.
4. Het resultaat van deze verzameling aan simulaties geeft een verdelingsfunctie die het toelaat om het meest waarschijnlijke resultaat voor elke parameter te bepalen.

In het kader van het opstellen van een corrosiemodel wordt het multimodaal model van Melchers gebruikt als functie. Deze functie zal verschillende keren berekend worden, telkens met nieuwe parameterinputs die binnen het afgebakende domein liggen. De uitgekomen resultaten van de herhaalde berekeningen zijn verschillende corrosiesnelheden die normaal verdeeld zullen zijn. Hieruit kan de meest waarschijnlijke corrosiesnelheid gehaald worden (K. Verhasselt, persoonlijke communicatie, 10 mei 2022). De verdeling van de parameters is reeds gekend. Voor het uitvoeren van de talloze berekeningen is er voor gekozen om met Python te werken, een programmeertaal die geschikt is voor data-analyse.

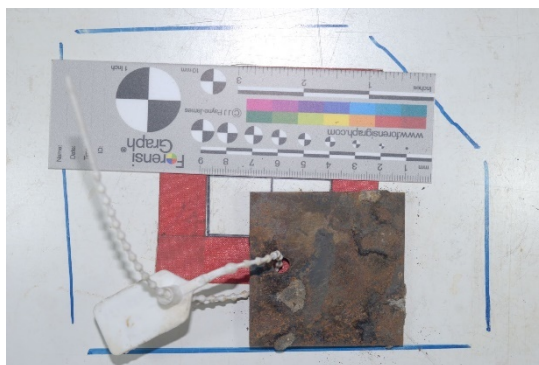
13 Optische analyse van de metalen coupons

Voor we de metalen coupons etsen en wegen, werd er een visuele analyse gedaan op de plaatjes die 6 maanden ondergedompeld waren. Dit houdt in dat we de plaatjes analyseerden wanneer ze net uit de testopstelling komen. Hieruit konden we de onderlinge verschillen vinden tussen de verschillende watersoorten (zoet, zout of brak water) en de verschillende configuraties (begraven in zand, liggend op zand of rechtopstaand) van de plaatjes. Tijdens de analyse hebben we gelet op een aantal karakteristieken die terug te vinden zijn in de plaatjes, namelijk: kleurverandering, soorten corrosie die te zien zijn, aantasting weergegeven in procenten en de textuur van de metalen plaatjes.

Bijlage D geeft ons het overzicht van deze karakteristieken voor 104 plaatjes in totaal. 90 plaatjes uit brak, zoet of zout en 14 plaatjes uit de MIC opstelling. We geven voor elke configuratie en watersoort de waar te nemen trends mee en een foto die representatief is voor de gekozen configuratie.

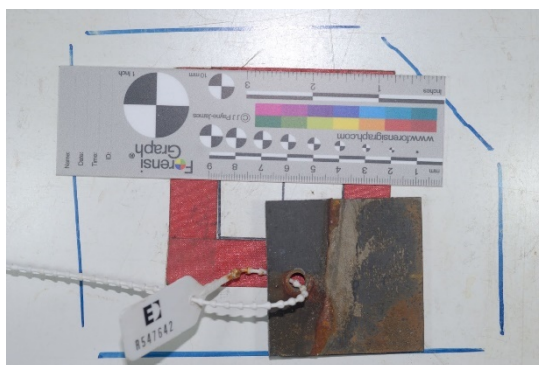
13.1 Ijzer

Bij ijzer zagen we een verkleuring die gaat van zwart tot bruin met vergrijsde spots en hadden we gemiddeld een aantasting van 10-30% met uitschieters van 50-60% aantasting. De plaatjes waren over het algemeen glad bij de zoetwater opstelling en vertoonden een ruwere textuur bij de brak- en zout water opstellingen. Bij MIC (zout water) zagen we geen verschil met de normale zout water opstelling. Roestschilfers en pitting zijn duidelijk aanwezig op de ijzeren plaatjes, zie Figuur 69. Bij de plaatjes rechtopstaand in zand is een duidelijke scheidingslijn te zien, zie Figuur 70. Voor de plaatjes liggend op zand is er telkens een kant waar een verharde zandlaag aanwezig is. Dit is de kant die niet is blootgesteld, zie Figuur 71. De corrosievormen die duidelijk aanwezig zijn, zijn uniforme corrosie en putcorrosie en we hebben gemiddeld een aantasting van 10-30% met uitschieters van 50-60% aantasting.



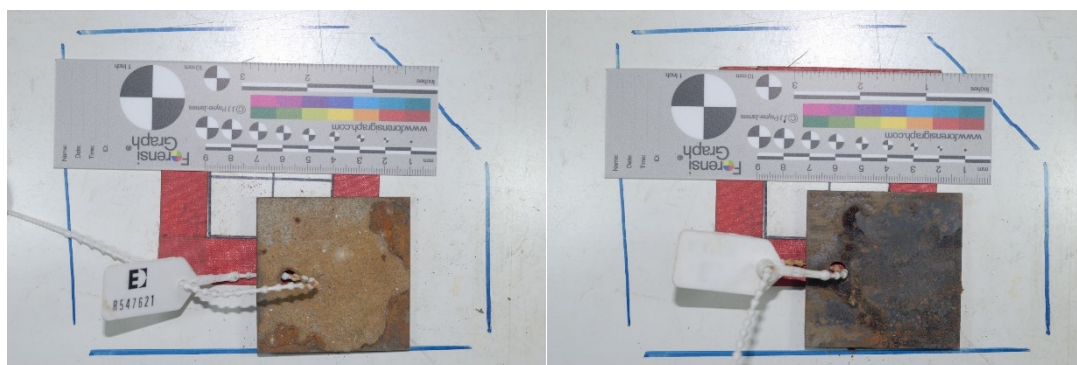
Figuur 69 Ijzer begraven in zand

Bron: eigen werk



Figuur 70 Ijzer rechtopstaand in zand

Bron: eigen werk



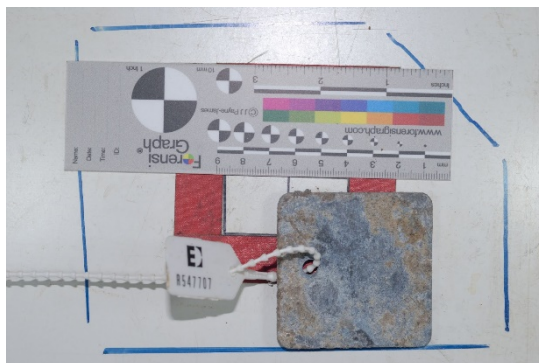
Figuur 71 Ijzer respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand

Bron: eigen werk

13.2 Zamak

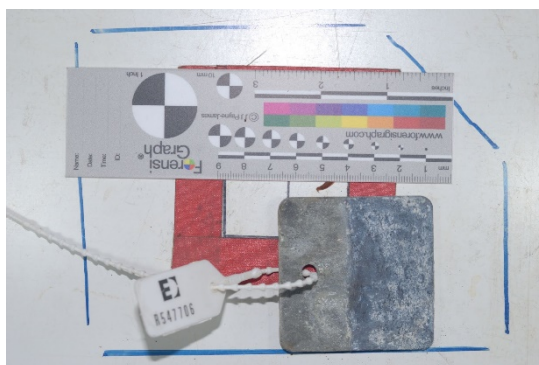
Bij zamak merkten we een zwart, grijs en witte verkleuring op en hadden we gemiddeld een aantasting van 5-15%. Op de plaatjes is telkens een ruwe zandlaag terug te vinden, onafhankelijk van de watersoort, zoals op Figuur 72. De scheidingslijn op de rechtopstaande plaatjes is ook bij zamak zeer duidelijk te zien, zie Figuur 73. De verharde zandlaag is enkel te

zien op de kant die niet is blootgesteld, zie Figuur 74. De corrosievorm die duidelijk aanwezig is, is uniforme corrosie. De verharde zandlaag zou kunnen concretie zijn maar verdere analyse van de plaatjes zal uitwijzen of er effectief kalk aanwezig is.



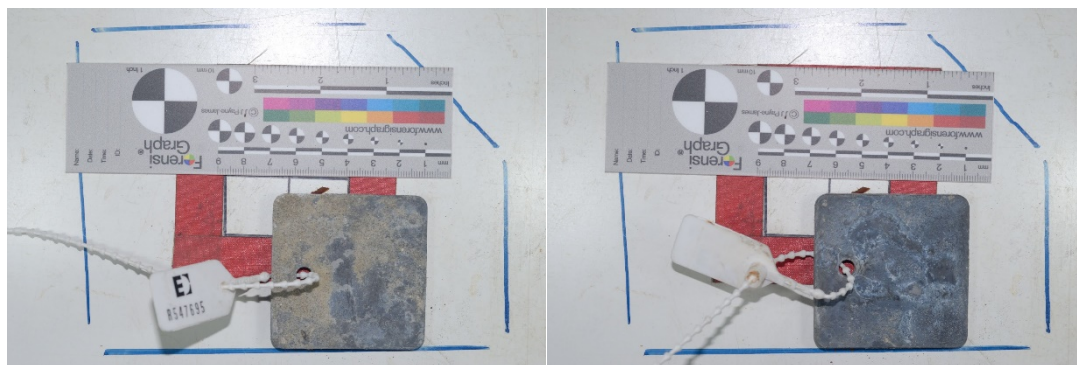
Figuur 72 Zamak begraven in zand

Bron: eigen werk



Figuur 73 Zamak rechtopstaand in zand

Bron: eigen werk

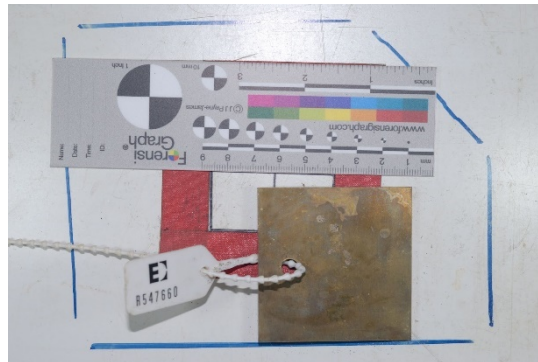


Figuur 74 Zamak respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand

Bron: eigen werk

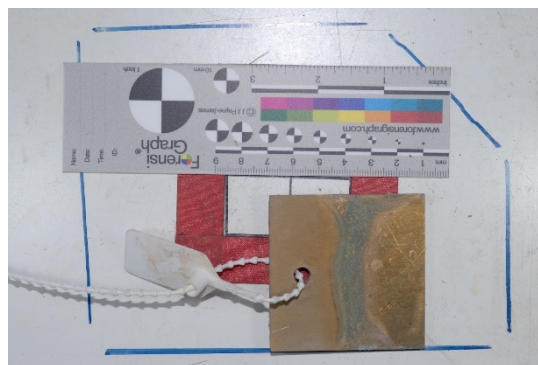
13.3 Messing

De messing plaatjes vertoonden quasi enkel een kleurverandering en een heel lichte aantasting van 5-10%. Bij de begraven plaatjes was deze kleurverandering bruinzwart tot oker, zie Figuur 75. Bij de rechtopstaande en liggende plaatjes zagen we een bruine en groene verkleuring, zie Figuur 76 en Figuur 77. Er is geen onderscheid tussen de verschillende watersoorten te zien en de coupons hadden een gladde textuur. De corrosievorm die aangetroffen werd, is uniforme corrosie maar enkel in heel lichte vorm.



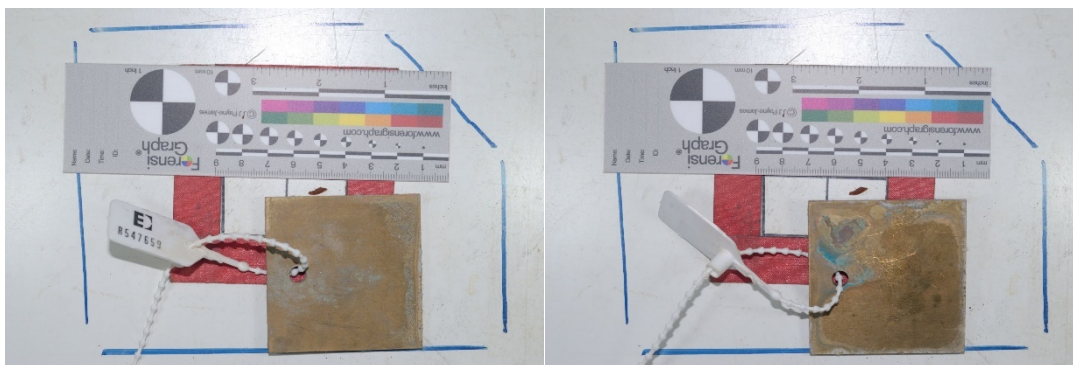
Figuur 75 Messing begraven in zand

Bron: eigen werk



Figuur 76 Messing rechtopstaand in zand

Bron: eigen werk

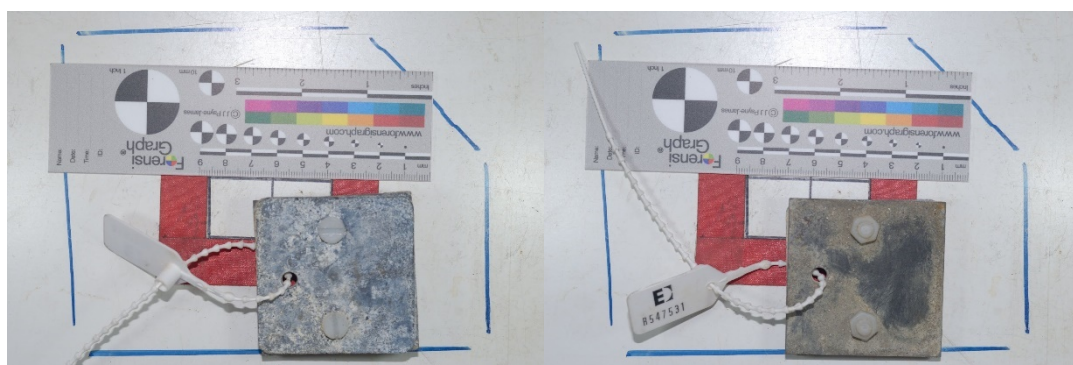


Figuur 77 Messing respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand

Bron: eigen werk

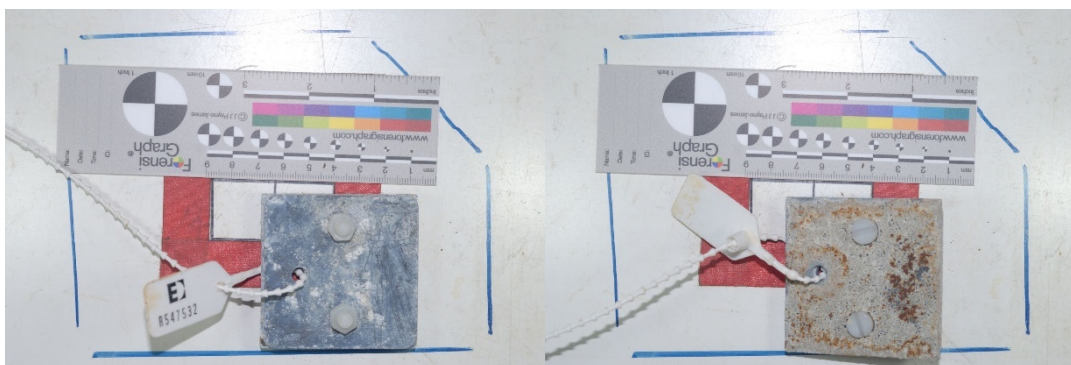
13.4 Combinatie ijzer/zamak

In het geval van de combinatie ijzer/zamak zagen we voornamelijk een bruine, zwarte en grijze verkleuring bij het ijzercoupon, terwijl de coupon uit zamak een grijze verkleuring met enkele lokale witte stippen aangaf. De oppervlakte-aantasting van deze combinatie liep van 10-35%. We stelden vast dat er een duidelijke galvanische corrosie was opgetreden, waarbij het zamak zich heeft opgeofferd voor het ijzer. Zo zagen we grote aangetaste delen zamak, terwijl het ijzer minder aangetast is. We zien ook op Figuur 78, Figuur 79 en Figuur 80 aan de voorkant duidelijke witte neerslag op het zamak. Vermoedelijk is dit kalkafzetting, maar wellicht kan het ook zinkhydroxide zijn. Verder onderzoek is vereist om hier uitsluitel over te geven. Ook op sommige ijzercoupons vonden we witte neerslag terug, weliswaar in minder grote hoeveelheden. Verder zien we op Figuur 78, Figuur 79 en Figuur 80 aan de achterkant ook een ruwe zandlaag op de ijzercoupons, ongeacht de configuratie of watersoort. Opmerkelijk was de zéér prominente aanwezigheid van witte neerslag en een zandlaag bij de combinaties afkomstig van het MIC testbassin.



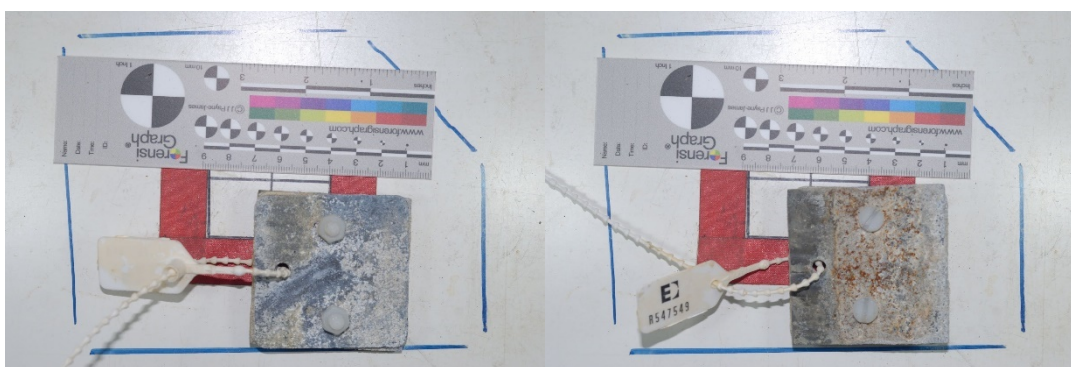
Figuur 78 Combinatie ijzer/zamak respectievelijk voor- en achterkant begraven in zand

Bron: eigen werk



Figuur 79 Combinatie ijzer/zamak respectievelijk voor- en achterkant rechtopstaand in zand

Bron: eigen werk



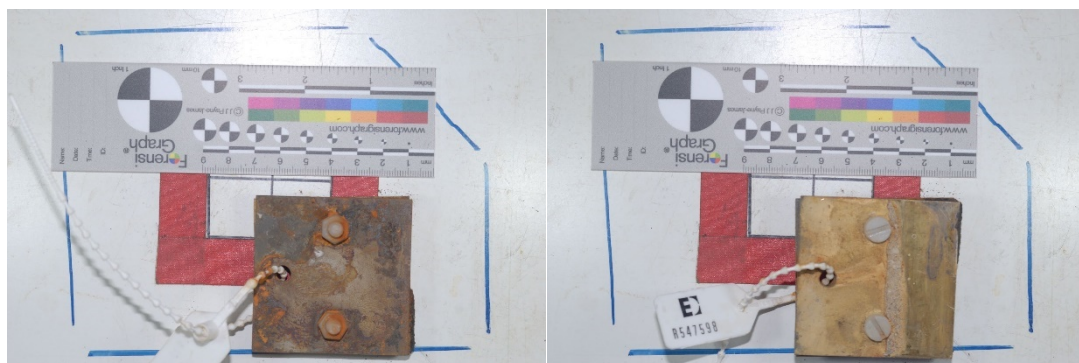
Figuur 80 Combinatie ijzer/zamak respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand

Bron: eigen werk

13.5 Combinatie ijzer/messing

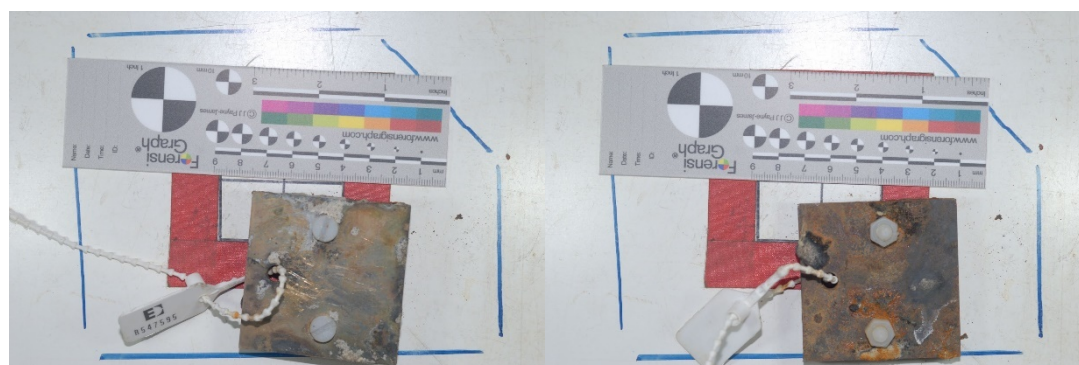
Bij de combinatie ijzer/messing merkten we over het algemeen een (bruin)zwarte en roestbruine verkleuring op bij het ijzer, terwijl we op de messingcoupon voornamelijk een okerkleurige tint vaststelden. Over de visueel geanalyseerde plaatjes van de combinatie ijzer/messing vonden we een oppervlakte-aantasting die gaat van 10 - 40%. We zien duidelijk op Figuur 81, Figuur 82 en Figuur 83 dat er sprake is van galvanische corrosie, waar het ijzer zich zal opofferen voor de messing. De messingcoupon is, op een verkleuring na, dan ook niet aangetast, terwijl we bij alle configuraties en verschillende watersoorten een grote aantasting van het ijzercoupon terugvonden, gekenmerkt door schilferige en ruwe roestplekken en agressieve lokale putcorrosie. Dit is te zien op de voorkant van Figuur 82. Verder merkten we, ongeacht de watersoort, terug een ruwe zandlaag terug op de ijzercoupons bij de configuratie liggend op

zand. Ten slotte vonden we uitzonderlijk ook vormen van witte neerslag in 2 gevallen bij de configuratie begraven in zand. Dit is vermoedelijk concretie, maar hiervoor is verder onderzoek vereist.



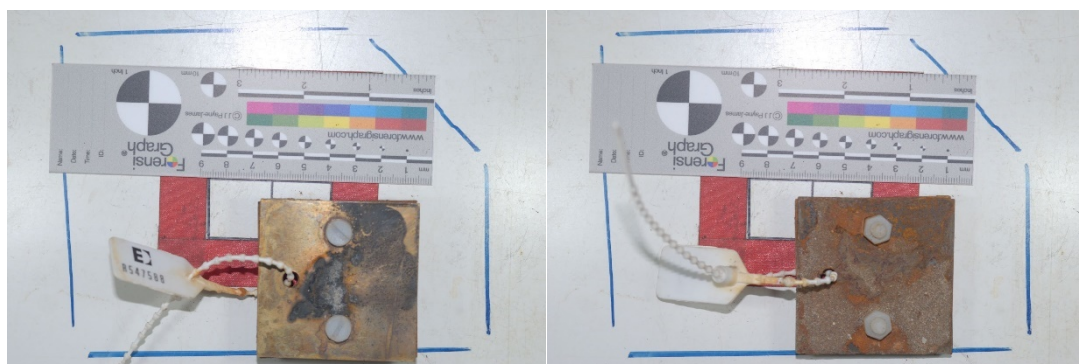
Figuur 81 Combinatie ijzer/messing respectievelijk voor- en achterkant begraven in zand

Bron: eigen werk



Figuur 82 Combinatie ijzer/messing respectievelijk voor- en achterkant rechtopstaand in zand

Bron: eigen werk



Figuur 83 Combinatie ijzer/messing respectievelijk voor- en achterkant liggend op zand

Bron: eigen werk

14 Conclusies

Op het einde van de Eerste Wereldoorlog werd er wereldwijd veel toxische en conventionele munitie achtergelaten in de opslagplaatsen en slagvelden. Ook in België was dit het geval. Aangezien het opruimen van de munitie vele ongevallen veroorzaakte bij burgers en leken, werden er veiligere en efficiëntere alternatieven bedacht om de munitie weg te werken. Voornamelijk de toxische gifgasgranaten vormden een groot probleem. Er werd uiteindelijk beslist om grote hoeveelheden (gifgas)munitie op de Paardenmarkt te dumpen, , een zogenaamde “banc absorbant” gelegen op 1,5 km van het strand van Knokke-Heist.

We stellen vast dat de situatie op de Paardenmarkt een complex gegeven is met tal van onduidelijkheden en onzekerheden. Zo is het speculeren naar de exacte hoeveelheid gedumpte munitie, maar naar schatting is er 35.000 ton aan granaten gedumpt, waarvan vrijwel alle granaten toxisch zijn. De granaten zijn voornamelijk van Duitse origine, maar wellicht liggen er in beperkte hoeveelheid ook Belgische en Engelse munitie.

Het bestaan van de dumpsite en de precieze ligging ervan werd door de jaren heen al snel in vergetelheid gebracht. In 1971, bij de herontdekking van de dumpsite, werd een rechthoekige perimeter op de dumpsite geïntroduceerd, maar na verschillende seismische en magnetische onderzoeken werd de zone verder uitgebreid. Tegenwoordig is de Paardenmarkt afgebakend door een vijfhoekige zone van 3 km². Bovendien geldt er een verstoringsverbod op de dumpplaats.

De munitie op de Paardenmarkt is reeds sinds de dumping onderhevig aan verschillende vormen van corrosie, waaronder uniforme corrosie, erosiecorrosie, spleet-en putcorrosie en galvanische corrosie. Deze laatste is zonder enige twijfel de belangrijkste vorm van corrosie met betrekking tot de munitie op de Paardenmarkt. Talrijke periodes van verzanding en erosie op de Paardenmarkt, alsook het schommelende zeewatertemperatuur, de pH waarde, de stroomsnelheid, het zoutgehalte, eventuele concretievorming, enz. hebben een aanzienlijke invloed op het corrosieproces van de gifgasgranaten op de Paardenmarkt.

Omwille van het verstoringsverbod op de Paardenmarkt, is het opstellen van een empirisch corrosiemodel de enige manier om de staat van de munitie in te schatten. De aanzet tot het bekomen van een empirisch corrosiemodel werd gegeven met het bouwen van de testopstelling in het MSO Oostende. De testopstelling bestaat uit 7 identieke systemen. Van de 7 installaties op het MSO zijn er elk 2 systemen voor respectievelijk zoet water, zout water en brak water. . In het 7^{de} systeem onderzoeken we de invloed van microbiële activiteit op het corrosieproces.

De metalen die getest worden zijn eveneens degene die we terugvinden in de munitie, zijnde ijzer, zamak en messing. Om de invloed van galvanische corrosie te kunnen inschatten worden ook de combinaties ijzer/messing en ijzer/zamak getest. Na 2, 6, 12, 24 en 36 maanden na de start van de proef worden er metingen uitgevoerd. Naast de opstelling in het MSO, werd er een tweede, gelijkaardige opstelling gebouwd in het ontmantelingscentrum DOVO, deze keer ook met echte opgegraven gifgasgranaten.

Vervolgens werd er een visuele analyse uitgevoerd op de metalen coupons die 6 maand ondergedompeld waren. Tijdens die analyse werd er gekeken naar de kleurverandering, het type corrosie, de mate van aantasting en de textuur van de metalen coupons na onderdompeling. Hierbij kwamen we tot de volgende conclusies:

- De mate van oppervlakte-aantasting bij de ijzercoupons is relatief groot (30%, met uitschieters van 50-60%). Roestschilfers en pitting zijn duidelijk aanwezig op de ijzeren plaatjes. Verder zien we ook een ruwere textuur bij de plaatjes afkomstig van de brak - en zoutwater opstellingen dan bij de plaatjes uit de zoetwateropstelling. De corrosievormen die we voornamelijk terugvinden bij de ijzercoupons zijn uniforme corrosie en putcorrosie.
- De mate van aantasting bij zamak bedraagt gemiddeld slechts 15%. Op de plaatjes uit zamak was er bovendien telkens een ruwe zandlaag terug te vinden, onafhankelijk van de watersoort. De verharde zandlaag zou kunnen concretie zijn maar verdere analyse van de plaatjes zal uitwijzen of er effectief kalk aanwezig is. Uniforme corrosie is de voornaamste vorm van corrosie.
- De plaatjes uit messing vertonen amper een oppervlakte-aantasting (gemiddeld 10%). Er is geen onderscheid tussen de verschillende watersoorten te zien en de coupons hebben een gladde textuur. Uniforme corrosie is de voornaamste vorm van corrosie, weliswaar in een heel lichte vorm.
- Bij de coupons met de combinatie ijzer/zamak loopt de oppervlakte-aantasting van 10-35%. We zien dat er een duidelijke galvanische corrosie heeft opgetreden, waarbij de zamak zich heeft opgeofferd voor het ijzer. Dit ligt in lijn met de verwachtingen en is conform de galvanische reeksen in zeewater. Het onedel metaal, de zink -en aluminiumlegering (zamak) offert zich op voor het edeler metaal, het ijzer. Bij vrijwel alle coupons coupons met de combinatie ijzer/zamak zien we op de zamak een witte neerslag. Vermoedelijk kalkafzetting, maar verder onderzoek is vereist om hier uitsluitsel over te geven. Bovendien stellen we vaak een ruwe zandlaag vast op de

ijzercoupons, ongeacht de configuratie of watersoort. Bovendien is het opmerkelijk dat de hoeveelheid witte neerslag en de zandlaag wel zéér prominent aanwezig zijn bij de combinaties afkomstig van het MIC testbassin.

- Bij de coupons met de combinatie ijzer/messing merken we een oppervlakte-aantasting van maar liefst 10-40%. Opnieuw is er duidelijk sprake van galvanische corrosie. Nu gaat het ijzer zich opofferen voor de messing. Opnieuw is dit in de lijn met de verwachting en conform met wat de galvanische reeksen aangeven. Het onedel metaal, het ijzer, zal zich opofferen voor het edel metaal, de koperlegering (messing). We stellen vast dat het ijzer wel erg zwaar is aangetast, met vele schilferige en ruwe roestplekken en agressieve lokale putcorrosie. Ten slotte vinden we, ongeacht de watersoort, een ruwe zandlaag terug op de ijzercoupons bij de configuratie liggend op zand.

We hadden voor de volledigheid van onze thesis graag nog de metalen coupons die 6 maanden ondergedompeld waren geëet en gewogen om ook hieruit conclusies te kunnen trekken, maar door omstandigheden liet de software (VMVision) om de gewichtsmetingen te kunnen uitvoeren op zich wachten. We vinden dit zeer jammer, maar dit lag buiten onze controle.

Ten slotte zal uit de metingen van de komende maanden en jaren een empirisch corrosiemodel kunnen worden opgesteld voor de munitie op de Paardenmarkt. Hierbij baseren we ons op het multimodaal corrosiemodel van Melchers. Doorheen de jaren zijn de gifgasgranaten onderhevig geweest aan de eerder besproken parameters (zeewatertemperatuur, pH waarde, stroomsnelheid, zoutgehalte, concretievorming). De exacte waarden van die omgevingsfactoren op de Paardenmarkt hebben al heel wat schommelingen gekend over een periode van meer dan honderd jaar, waardoor het corrosiemodel minder betrouwbaar kan worden. Het is daarom van belang om via Monte Carlo simulaties de meest waarschijnlijke waarde voor elke parameter te bepalen. Uiteindelijk kunnen we aan de hand van de statistische methode ANOVA significante verschillen in de resultaten opmerken bij het opstellen van het corrosiemodel.

Bibliografie

- alurvs. (z.d.). lokale corrosievormen: spleetcorrosie deel 1: het mechanisme. Geraadpleegd 21 mei 2022 van <https://www.alurvs.nl/roestvast-staal/artikellijst/3972/>
- AMACORT. (2021). *Science for Sailing—disarm wp 3.1 Progress report 2*. Antwerpen, België.
- Analystprep. (z.d.). Chi-square and F-Distributions. Geraadpleegd 22 mei 2022, van <https://analystprep.com/cfa-level-1-exam/quantitative-methods/chi-square-distribution-and-f-distribution/>
- Aneca, D. (2019). *Bepalen van de corrosiesnelheid van de gifgasbommen op de Paardenmarkt*. (Gepubliceerde master thesis). Hogere Zeevaartschool, Antwerpen, België.
- Arlt, N., Burkert, A., & Isecke, B. (2005). Edeldahl Rostfrei in Kontakt mit anderen Werkstoffen. Merkblatt 829, stahl.
- Bommen uit WOI lekken springstof vlak voor kust. (2019, 4 maart). *De Standaard*. Geraadpleegd 12 februari 2022 van https://www.standaard.be/cnt/dmf20190304_04229411
- Brown, T. L., & LeMay, H. E. (1981). Chemistry: The central science (2^{de} editie). Prentice-Hall.
- Chemical Book—Phosgene*. (2017). Geraadpleegd 4 februari 2022 van https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7123616_EN.htm
- Corrosion of zinc coatings. (z.d.). Geraadpleegd 16 januari 2022 van <https://nordicgalvanizers.com/corrosion-of-zinc-coatings/>
- Dawson, T. (2003). *corrosion and electromotive potential*. Annapolis, Maryland.
- De Baere, K. (2021, 23 februari). *De “Paardenmarkt” “New Insights”*. Antwerpen, België.
- De Baere, K., Chaves, I. A., Luyckx, D., Van Haelst, S., Van Den Bergh, K., & Verbeken, K. (2020). The influence of concretion on the long-term corrosion rate of steel shipwrecks

- in the Belgian North Sea. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 56(1), 71–80. doi:<https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1807163>
- De Baere, K., & Gunst, D. (2021, 24 februari). Info DOVO.
- De Baere, K., & Potters, G. (2020). De Paardenmarkt—Miljoenen bommen en granaten. Presentatie. Hogere Zeevaartschool.
- De Baere, K., Potters, G., & Verstraelen, H. (2010). Het schip gaat zolang te water tot het doorroest. *De Grote Rede*, 27, 12-19.
- De Baere, K., & Verhasselt, K. (2020, 30 december). sbo project disarm (s003719n) deliverable wp 3.1 & 3.2 assessment of the physicochemical state of the bomb casings. Antwerp Maritime Academy.
- De Baere, Kris. (2011). *Corrosie in ballasttanks van koopvaardij schepen*. (Doctoraatsthesis). Hogere Zeevaartschool, Antwerpen, België.
- De Geest, M., & Ouvry, J. (2017). Mosterdgas, een onmenselijk wapen. VRT NWS - Algemeen 1917. Geraadpleegd 21 mei 2022, van https://www.vrt.be/vrtnws/nl/2017/07/15/deze_week_100_jaargeledenmosterdgaseenonmenselijkwapen-1024214/#:~:text=Half%20juli%201917%20zetten%20de,wapen%20van%20de%20Eerste%20Wereldoorlog.
- DOVO. (2021). *Briefing Hogere Zeevaartschool*.
- Engelslogistiek. (z.d.). Engels. Geraadpleegd 21 mei 2022, van https://www.engelslogistiek.nl/producten/bakken-pallets-en-palletboxen/kunststof-palletboxen/uit-een-stuk/strongbox-palletboxen/191c3-7_1_stk.html
- Francken, F. (2006 februari). Granulometrie van bodemstalen genomen op de Paardenmarkt in september 2005. SUMO GROEP.

- Francken, F., & Ruddick, K. (2003). *Ontwikkeling van een dispersiemodel voor de evaluatie van de impact op het leefmilieu van toxische producten afkomstig van chemische wapens die zich bevinden op de bodem van de zee (Paardenmarkt site)*. Oostende: VLIZ.
- Francken, F., Ruddick, K., & Roose, P. (2006). *Studie naar de dispersie van CLARK I & II, afkomstig van chemische wapens die zich bevinden op de bodem van de zee (Paardenmarktsite)*. beheerseenheid van het mathematisch model van de noordzee. Rapport Paardenmarkt/2/FF/200612/N L/ER/1. Brussel, België.
- Francken, Fritz. (2019). Explosives leaked from munition dump of the coast of West Flanders.
- Grabke, H. J., Reese, E., & Spiegel, M. (1995). The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. *Corrosion Science*, 37(7), 1023–1043. doi:[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00011-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00011-8)
- Hubé, D. (z.d.). Industrial-scale destruction of old chemical ammunition near Verdun.
- Huebner, K. D. (2018, 16 oktober). Chloropicrin Poisoning. Geraadpleegd 21 november 2021 van <https://emedicine.medscape.com/article/832637-overview>
- Iverson, W. (1974). microbial corrosion of iron. *Microbial Iron Metabolism*. 475-513. Academic Press. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-515250-1.50024-2>
- klimaat. (z.d.). Impact op de oceanen. Geraadpleegd 13 maart 2022 van <https://klimaat.be/klimaatverandering/waargenomen-veranderingen/oceanen>
- Kniskern, L. A. (1927). The effect of certain chemical warfare gases on instruments and materials of warships. *Chemical Warfare*, 13(7), 144-150.
- Knokke-Heist. (z.d.). Paardenmarkt. Geraadpleegd van <https://www.knokke-heist.be/milieu-natuur-en-landbouw/leefmilieu/paardenmarkt>
- Kopeliovich, D. (2015). Galvanic corrosion. Geraadpleegd 21 mei 2021, van http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=galvanic_corrosion&s=galvanic%20corrosion

- Le Journal de Bruges. (1922, 8 oktober). *La destruction des obus abandonnés*.
- Lheureux, V. (1990). *L" utilisation du gaz de combat sur le front Belge pendant la guerre 1914-1918*. (Royal Military Academy).
- Loto, C. A. (2018). Calcareous Deposits and Effects on Steels Surfaces in Seawater – (A Review and Experimental study). *ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY*, 34(5). doi:<http://dx.doi.org/10.13005/ojc/340514>
- lucideon. (z.d.). Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX). Geraadpleegd 22 mei 2022, van <https://www.lucideon.com/testing-characterization/techniques/sem-edx>
- MacLeod, I. D. (2021). Formation of marine concretions on copper and its alloys. *International Journal of Nautical Archaeology*, 11(4), 267–275.
- Malik, A. U., Mayan Kutty, P. C., Siddiqi, N. A., Andijani, I. N., & Ahmed, S. (1992). The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions. *Corrosion Science*, 33(11), 1809–1827.
- Martens, R. (2005). *Monitoring van de Paardenmarkt, een munitiestortplaats uit W.O.-I voor onze kust*. (Master thesis, Vrije Universiteit Brussel, Brussel, België).
- Melchers, R. E. (2002). Effect of Temperature on the Marine Immersion Corrosion of Carbon Steels. *corrosion*, 58(9), 768–782. doi:10.5006/1.3277660
- Melchers, R. E. (2005). Statistical Characterization of Pitting Corrosion—Part 2: Probabilistic Modeling for Maximum Pit Depth. *corrosion*, 61(8), 766–777. doi:10.5006/1.3278211
- Melchers, R.E. (2011). Long-Term Immersion Corrosion of Irons and Steel in Seawaters with Calcareous Deposition, 77(5), 526–539. doi:<https://doi.org/10.5006/3685>
- Melchers, R.E., & Jeffrey, R. (2004). Influence of Water Velocity on Marine Immersion Corrosion of Mild Steel. *Corrosion*, 60(1), 84-94. doi:<https://doi.org/10.5006/1.3299235>

- Melchers, R.E. (2012). Modeling And Prediction of Long-Term Corrosion of Steel In Marine Environments. *International Journal of Offshore and Polar Engineering*, 22(4), 257-263.
- Melchers, Robert E. (2018). Progress in developing realistic corrosion models. *Structure and Infrastructure Engineering*, 14(7), 843–853. doi:10.1080/15732479.2018.1436570
- Microbiologisch geïnduceerde corrosie (MIC). (2016). Geraadpleegd 15 maart 2022 van <https://www.corrosie.info/documents/2016/06/fiche-4-microbiologische-geinduceerde-corrosie.pdf/>
- Missiaen, T. (2013). De Paardenmarkt, een WOI-mumtiestortplaats vóór de Belgische Kust. *De Grote Rede*, (36). Geraadpleegd 10 maart 2021 van <https://www.marineatugent.be/sites/marineatugent.be/files/public/PDFs/252324.pdf>
- Missiaen, T. (2019, 1 april). *Environmental risks related to munition dumped at sea: Case study from the Paardenmarkt dumpsite off the Belgian coast*. Gepresenteerd bij 2nd International symposium on fouling & corrosion, Antwerp,.
- Missiaen, T., & Henriët, J.-P. (2001). paardenmarkt site evaluation. Renard Centre of Marine Geology, Universiteit Gent.
- Missiaen, T., & Henriët, J.-P. (2022 mei). Chemical munitions off the Belgian coast: An evaluation study.
- Missiaen, T., & Moerkerke, G. (2002). De Paardenmarkt, een oude munitiestortplaats voor de Belgische kust. *De Grote Rede*.
- North, N. A. (2021). Formation of coral concretions on marine iron. *International Journal of Nautical Archaeology*, 5(3), 253–258.
- North, N. A., & MacLeod, I. D. (1987). *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Utterworth Einemann. Geraadpleegd van <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408106689500101#!>

- Oase. (z.d.). Oase. Geraadpleegd 22 mei 2022, van <https://www.oase.com/en/products-a-z/family/product/p/42657-optimax-2000-int.html>
- Paepen, M., Lopez-Alvis, J., & Hermans, T. (2021). *SBO project DISARM Deliverable 2.2A Report freshwater discharge Deliverable 2.2B Methodology for combined used of onshore and marine ERT*. Gent, Ghent University.
- Palermo, E. (2013). What Is Mustard Gas? Geraadpleegd 4 mei 2022 van <https://www.livescience.com/39248-what-is-mustard-gas.html>
- Pan, C., Guo, M., & Wang, Z. (2020). Effect of Temperature on Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel Exposed to a Simulated Marine Atmospheric Environment. *Journal of Materials Engineering and Performance* volume, 29, 1400–1409.
- Pechura, M., & Rall, D. P. (1993). *Veterans at Risk: The Health Effects of Mustard Gas and Lewisite*.
- Petersen, R.B., Melchers, R. E., Hossain, M. M., & Chaves, I. A. (2019). The corrosion of mild steel in contact with seawater and sand. Centre for Infrastructure Performance and Reliability, The University of Newcastle, Australia. Australasian Corrosion Association. Identifier: <http://hdl.handle.net/1959.13/1415770>
- Petersen, Robert B., & Melchers, R. E. (2018). Bi-modal trending for corrosion loss of steels buried in soils. *Corrosion Science*, 137, 194–203. doi:10.1016/j.corsci.2018.03.048
- Phillips, A. J. (1943, 28 juni). Technical report—AD629884. Picatinny Arsenal - technical group chemical department. Geraadpleegd 22 mei 2022 van <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD0629884.pdf>
- Pitting corrosion. (z.d.). Geraadpleegd 6 augustus 2021 van [https://www.materials.sandvik/en/materials-center/corrosion/wet-corrosion/pitting/#:~:text=Pitting%20corrosion%20is%20a%20form,%2D\)%2C%20such%20as%20seawater.](https://www.materials.sandvik/en/materials-center/corrosion/wet-corrosion/pitting/#:~:text=Pitting%20corrosion%20is%20a%20form,%2D)%2C%20such%20as%20seawater.)

- Rega, P. P. (2018). Phosgene Toxicity. *Phosgene Toxicity—Medscape*. Geraadpleegd van <https://emedicine.medscape.com/article/832454-overview>
- Revie, R. W. (2008). *Corrosion and corrosion control: An introduction to Corrosion Science and Engineering*. John Wiley & Sons.
- Singh, G. (2018). A Simple Introduction to ANOVA. *Analytics vidhya*.
- Somerday, B. P., San Marchi, C., & Gordon. (z.d.). *EFFECTS OF HYDROGEN GAS ON STEEL VESSELS AND PIPELINES*. Livermore CA, Sandia National Laboratories.
- Starckx, Senne. (2019, 5 maart). Munitiekerkhof op zee. *Eoswetenschap*. Geraadpleegd van <https://www.eoswetenschap.eu/natuur-milieu/munitiekerkhof-op-zee>
- Stringfixer. (2022). TNT. Geraadpleegd 1 juni 2022 van <https://stringfixer.com/nl/TNT>
- Taboga, M. (2021). F-distribution. *Statlect*. Geraadpleegd 22 mei 2022, van <https://www.statlect.com/probability-distributions/F-distribution>
- Texas Instruments. (z.d.). TI-Nspire™ CX CAS grafische rekenmachine. Geraadpleegd 4 september 2022 van <https://education.ti.com/nl/producten/rekenmachines/graphische-rekenmachines/ti-nspire-cx-cas>
- TØRNES, J. A., LJØNES, M., & VOIE, Ø. (2002). *INVESTIGATION AND RISK ASSESSMENT OF SHIPS LOADED WITH CHEMICAL AMMUNITION SCUTTLED IN SKAGERRAK*. Kjeller Norway, Norwegian Defence Research Establishment. Geraadpleegd 20 mei 2022 van <https://ffipublikasjoner.archive.knowledgegearc.net/bitstream/handle/20.500.12242/1584/02-04951.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Tulp, J. (2010). *Corrosie van metalen*. Utrecht, Nederland. Hogeschool Utrecht.
- Ul-Hamid, A. (2010). Average corrosion rates of copper and brass samples measured in three different exposure conditions.

- Van den Berg, R. G. (z.d.). Anova-super simple introduction. Geraadpleegd 22 mei 2022, van <https://www.spss-tutorials.com/anova-what-is-it/>
- Van Der Zee, F. (2004). *Kennisverwerving in de Empirische Wetenschappen, de methodologie van wetenschappelijk onderzoek*. Groningen: GMOOO.
- Van Halbeek, S. (2019). *Onderzoek naar de toestand van de 'Paardenmarkt' anno 2019*. (Hogere Zeevaartschool Antwerpen, Antwerpen, België). Geraadpleegd 1 januari 2021 van http://scripties.hzs.be/Repository/Eindwerk_Definitief_284_1568304814.pdf
- Vandenbohede, A. & Lebbe. (2006). Occurrence of salt water above freshwater in dynamic equilibrium in a coastal groundwater flow system near De Panne, Belgium. *Hydrogeology Journal*, 14, 462–472.
- Vandeweyer, L. (2013). *Het ontstaan van het gasgranatenstort op de Paardenmarkt*. Aspekt.
- Vernier. (2021). Geraadpleegd van <https://www.vernier.com/about-us/>
- Volckaert, S. (2021, 7 januari). *Oorlogsagentia WO I*. DOVO Poelkapelle.
- Waleu, A., Ahlberg, M., Berglind, R., Muribi, M., & Eriksson, J. (z.d.). *Ecotoxicity of mustard gas, Clark I, Clark II and the metabolite tetraphenyldiarsine oxide occurring in sea-dumped chemical munition*. Umea Sweden, Swedish Defence Research Agency.
- Wartel, M., Skikker, M., Auger, Y., Boughriet, A., Puskaric, E., & Guegueniat, P. (1991). Seasonal variation of Mn²⁺ adsorption on to calcareous surfaces in the English Channel, and its implications on the manganese distribution coefficient. *Marine Chemistry*, 36, 85–105.
- Wiest, A. (z.d.). *The Illustrated History of WW I*. London, U.K.: Amber Books Ltd.
- Winther, N. G., & Johannessen, J. A. (2006). North Sea circulation: Atlantic inflow and its destination. *Oceans*, 111, c12018. doi:10.1029/2005JC003310.
- Zanders, J.-P. (2018). *The destruction of old chemical munitions in Belgium*.

Lijst van bijlagen

Bijlage A: OCAS-analyse obussen

Bijlage B: De metingen van de parameters in de testopstelling

Bijlage C: Uitwerking formules foutenregressie

Bijlage D: Optische analyse van de metalen coupons

Bijlage A: OCAS-analyse obussen

Sample m%	Shell - part 5 204302		Shell - part 6 204303		Shell - part 1 204306	Shell - part 2 204307	Shell - part 3 204308	Shell - part 4* Value	Shell - part 7 204304	Shell - part 8 204305
	Value	*St Dev./MU	Value	*St Dev./MU	Value	Value	Value	Value	Value	Value
C	0.556	*0.0203	0.5322	*0.0045	8.5		0.0594	5		
Mn	1.151	*0.0260	1.1376	*0.0164	0.35		0.5391			
Si	0.2092	*0.0022	0.2091	*0.0038	1.09		0.0006		0.034	
P	0.0784	*0.0087	0.0787	*0.0038	0.58		0.0964			0.0180
S	0.0241	*0.0066	0.0205	*0.0049			0.1458			
Al	0.0011	*0.0001	0.0011	*0.0001		2.57	0.0072	75		
Ti	0.0015	*0.0003	0.0016	*0.0002	0.063	0.07	0.0004			
Nb	0.0002	*0.0002	0.0001	*0.0001			0.0001			
Cu	0.0666	*0.0015	0.0661	*0.0007	0.089	5.59	0.0462	3	>54.000000	>54.000000
Cr	0.0148	*0.0004	0.0147	*0.0002	0.022		0.0156			
Ni	0.0348	*0.0002	0.0346	*0.0002	0.01		0.0465	1	0.032	0.0350
Co	0.0169	*0.0001	0.0168	*0.0001			0.0188			
Sn	0.0027	*0.0003	0.0027	*0.0002			0.0035			
B	0.0001	*0.0000	0.0001	*0.0000			0.0002			
Mo	0.0022	*0.0001	0.0021	*0.0001	0.018		0.002			
V	0.0046	*0.0003	0.0045	*0.0002	0.033		0.0008			
Pb					0.048				0.028	0.0240
Zn								12	27.6	26.9000
As	0.0335	*0.0030	0.0328	*0.0017			0.0342			
Total additional elements (except					10.803	8.23		* by EDX-SEM	> 81.0	> 81.0
	2.1977		2.1553				1.0168			

Bijlage B: De metingen van de parameters in de testopstelling

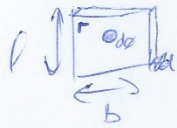
Temperatuur bak 1-7										pH bak 1-7										Opgelost zuurstof bak 1-7									
23/02/2021	12.9	12.8	13	13.2	12.8	12.7	12.8	8.44	8.42	8.02	8.04	8.07	8.1	8.3	10.05	10.11	10.28	10.44	10.53	10.59	10.04								
03/03/2021	8.2	8	8.3	8.1	7.7	7.6	7.9	8.5	8.39	8.01	7.97	8	8.11	8.17	11.42	11.34	11.24	11.04	10.94	10.89	10.81								
22/03/2021	9.4	9.4	9.4	9.2	9.1	8.8	8.9	8.49	8.32	8.04	8.01	8.02	8.16	8.04	10.95	11.12	11.11	10.94	10.42	10.32	10.13								
01/04/2021	15.8	15.6	15.8	15.6	15.1	15.2	15.4	8.55	8.51	8.08	8.06	8.07	8.18	8.12	10.43	10.4	10.36	10.35	10.37	10.36	10.36								
07/04/2021	7.2	7.1	7.1	6.5	6.7	6.7	6.1	8.5	8.53	8.1	8.08	8.13	8.2	8.18	12.33	12.37	12.37	12.37	12.4	12.5	12.53								
19/04/2021	8.8	8.9	9.3	9.1	9.1	9	9.3	8.34	8.47	8.07	8.01	8.25	8.22	8.15	11.44	11.91	11.67	12.01	11.89	11.96	12.06								
05/05/2021	14.2	13.9	13.3	12.5	13.6	14.4	13.8	8.55	8.37	8.05	8.1	8.33	8.35	8.45	10.56	10.11	10.01	10.78	9.89	10.57	11.03								
14/05/2021	14.6	15	15.8	14.3	14.2	14.3	14.1	8.7	8.63	8.11	7.12	8.25	8.29	8.29	9.47	9.53	9.77	9.9	10.03	10.14	10.3								
29/06/2021	20.2	20.1	20.1	19.9	20	19.9	19.9	8.82	8.75	8.15	8.13	8.26	8.31	8.3	10	9.95	9.96	9.94	9.92	9.9	9.9								
09/07/2021	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	8.64	8.65	8.09	8.15	8.23	8.33	8.27	9	8.94	8.85	8.83	8.9	9.05	9.06								
09/08/2021	19.1	19	19	18.2	18.9	18.8	18.9	9.01	8.67	8.2	8.21	8.2	8.34	8.3	9.92	9.86	10.05	9.98	9.83	9.95	9.95								
17/08/2021	19.2	19.2	19.3	18.8	19.1	19.2	18.9	10.48	10.52	10.59	10.53	10.48	10.54	10.54	8.37	8.279	8.857	8.924	8.507	8.58	8.416								
03/09/2021	20.1	21.9	20.2	19.9	20	19.9	20.3	8.974	9.014	8.412	8.374	8.518	8.518	8.465	10.24	9.47	9.05	8.99	9.9	10.19									
15/09/2021	19.8	19.8	19.8	19.7	19.7	19.6	19.7	8.87	8.87	8.25	8.32	8.41	8.5	8.42	9.86	9.79	9.71	9.71	9.72	9.84	9.91								
20/09/2021	20	19.9	19.6	19.7	19.6	19.3	19	8.87	8.86	8.28	8.35	8.44	8.49	8.38	10.17	10.18	10.25	10.21	10.23	10.23	10.14								
04/10/2021	15.9	16	15.3	15.6	15.4	15	15.2	8.88	8.84	8.23	8.56	8.39	8.52	8.4	10.01	9.98	10.15	10.11	10.04	10.09	9.96								
29/10/2021	13.8	13.8	13.9	13.8	13.5	14.1	14.2	8.908	8.934	8.311	8.38	8.48	8.5	8.537	11.05	10.99	10.87	10.81	10.92	10.95	11.14								
10/11/2021	11.6	11.5	11.7	11.6	11.4	11.4	11.2	8.965	8.978	8.302	8.348	8.539	8.554	8.582	12.66	12.63	12.61	12.63	12.65	12.66									
08/12/2021	7.3	7.3	7.4	7.4	7.2	7.2	7.2	9.088	9.085	8.325	8.371	8.532	8.548	8.572	13.29	13.14	13.02	12.94	13	13.03	13.07								
11/02/2022	9.9	9.9	9.9	9.5	9.7	9.5	9.2	9.315	9.3	8.496	8.573	8.704	8.716	8.722	13.11	13.16	13.15	13.21	13.22	13.25	13.26								
25/02/2022	9.5	9.5	9.4	9.5	9.2	9.1	9	9.229	9.231	8.494	8.397	8.72	8.761	8.831	12.28	12.31	13.38	12.43	12.46	12.53	12.6								
01/04/2022	7.5	7.5	7.3	6.3	7.3		6.3	9.378	9.386	8.589	8.67	8.783	8.821	8.878	12.45	12.52	12.59	12.65	12.69	12.74	12.87								
07/04/2022	11.6	11.6	11.4	11.8	11.7	11.7	11.5	9.238	9.341	8.604	8.526	8.799	8.833	8.858	11.09	11.13	11.17	11.22	11.33	11.43	11.48								

Bijlage C: Uitwerking formules foutenregressie

1. enkelvoudige plaatjes

1.1 gaten of messing

1.1.1 oppervlak



$$A = 2 \cdot \left(l \cdot b - r \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right) + 2l \cdot d + 2 \cdot b \cdot d + r \cdot d \cdot d$$

$$= 2lb - r \frac{d^2}{2} + 2ld + 2bd + r d \cdot d$$

$$S_{CA}^2 = [2(b+d)]^2 \cdot S_{CB}^2 + (2l+2d)^2 S_{CD}^2 + (2l+2b+r d)^2 S_{CA}^2 + (r d - r d)^2 S_{CD}^2$$

1.1.2 dichtheid

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\left(l \cdot b - r \frac{d^2}{4} \right) d}$$

$$S_{\rho}^2 = \frac{S_{m}^2}{\left(l \cdot b - r \frac{d^2}{4} \right) d^2} + \frac{(b \cdot m \cdot S_{CB}^2)^2}{d^2 \left(l \cdot b - r \frac{d^2}{4} \right)^4} + \frac{(l \cdot m \cdot S_{CD}^2)^2}{d^2 \left(l \cdot b - r \frac{d^2}{4} \right)^4} + \frac{(m \cdot S_{CA}^2)^2}{d^4 \left(l \cdot b - r \frac{d^2}{4} \right)^4} + \left[\frac{8 r m d}{d \left(l \cdot b - r \frac{d^2}{4} \right)^4} \right]^2 \cdot S_{CA}^2$$

1.2 zama



$$x = \frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2 \cdot (\sqrt{2} - 1)}$$

1.2.1 oppervlak

$$A = 2(l \cdot b + (r-4) \left[\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right] - \frac{r d^2}{4}) + 2l \cdot d + 2b \cdot d + d((r-2) \frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{\sqrt{2} - 1} + r d \cdot d$$

$$S_{CA}^2 = \left[2 \left(\frac{(r-4) \cdot b \cdot \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right) + l}{\frac{(\sqrt{2} - 1) \sqrt{r^2 + b^2}}{2}} + 1 \right) + 2d + \frac{(r-2)d \cdot b}{(\sqrt{2} - 1) \sqrt{r^2 + b^2}} \right]^2 \cdot S_{CB}^2$$

$$+ \left[2 \left(\frac{(r-4) \cdot l \cdot \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right) + b}{\frac{(\sqrt{2} - 1) \sqrt{r^2 + b^2}}{2}} + 1 \right) + 2d + \frac{(r-2)d \cdot l}{(\sqrt{2} - 1) \sqrt{r^2 + b^2}} \right]^2 \cdot S_{CD}^2 + \left[\frac{(r-4) \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{\sqrt{2} - 1} \right) + \frac{r-2}{\sqrt{2} - 1}}{\sqrt{2} - 1} \right]^2 \cdot S_{CA}^2$$

$$+ \left[\frac{(r-2) \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{\sqrt{2} - 1} \right) + 2b + 2l + r d}{\sqrt{2} - 1} \right]^2 \cdot S_{CA}^2 + [r(d-d)]^2 S_{CD}^2$$

1.2.2 Dichtheid

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\left(l \cdot b + (r-4) \left[\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right] - \frac{r d^2}{4} \right) d}$$

$$S_{\rho}^2 = \frac{S_{m}^2}{d^2 \left(l \cdot b + (r-4) \left[\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right] - \frac{r d^2}{4} \right)^2} + \frac{m^2 \left(\frac{(r-4) \cdot b \cdot \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right) + l}{\frac{(\sqrt{2} - 1) \sqrt{r^2 + b^2}}{2}} + 1 \right)^2}{d^2 \left(l \cdot b + (r-4) \left[\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right] - \frac{r d^2}{4} \right)^4} + \frac{m^2 \left(\frac{(r-4) \cdot l \cdot \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right) + b}{\frac{(\sqrt{2} - 1) \sqrt{r^2 + b^2}}{2}} + 1 \right)^2}{d^2 \left(l \cdot b + (r-4) \left[\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right] - \frac{r d^2}{4} \right)^4} + \frac{m^2 \cdot S_{CA}^2}{d^4 \left(l \cdot b + (r-4) \left[\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right] - \frac{r d^2}{4} \right)^4} + \frac{m^2 \cdot S_{CD}^2}{d^4 \left(l \cdot b + (r-4) \left[\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right] - \frac{r d^2}{4} \right)^4}$$

$$+ \frac{[(r-4)m \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{\sqrt{2} - 1} \right) + (r-2)m]^2 \cdot S_{CA}^2}{\left[2(\sqrt{2} - 1) \left(l \cdot b + (r-4) \left[\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right] - \frac{r d^2}{4} \right) + 2b + 2l + r d \right]^2} + \frac{m^2 \cdot S_{CD}^2}{d^4 \left[\frac{(r-4) \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right) + l}{\frac{(\sqrt{2} - 1) \sqrt{r^2 + b^2}}{2}} + 1 \right]^2} + \frac{(r m d)^2}{(2d)^2 \left[\frac{(r-4) \left(\frac{\sqrt{r^2 + b^2} - z}{2(\sqrt{2} - 1)} \right) + l}{\frac{(\sqrt{2} - 1) \sqrt{r^2 + b^2}}{2}} + 1 \right]^2}$$

2 Geleefde plaatjes

2.1 ijzer + messing (dichtheid van afbolvondige plaatjes gebruiken)

$$S_{KA} = \left[(b+2d)^2 S_{Kb}^2 + (l+2d)^2 S_{Kl}^2 + (2l+2b+rd)^2 S_{Kd}^2 + \left(\pi d - \frac{\pi rd}{2} \right)^2 S_{Kd}^2 + S_{KA0} + A_0 \right] \cdot 2$$

2.2 ijzer + zand (idem)

$$S_{KA} = \left[b+2d + \frac{(\pi-4)l(\sqrt{b^2+b^2}-2)}{2(\sqrt{2}-1)\sqrt{b^2+b^2}} + \frac{(\pi-2)d}{(\sqrt{2}-1)\sqrt{b^2+b^2}} \right]^2 S_{Kb}^2 + \left[l+2d + \frac{(\pi-4)b(\sqrt{b^2+b^2}-2)}{2(\sqrt{2}-1)\sqrt{b^2+b^2}} + \frac{(\pi-2)d}{(\sqrt{2}-1)\sqrt{b^2+b^2}} \right]^2 S_{Kl}^2 + \left[\frac{(\pi-4)(\sqrt{b^2+b^2}-2)}{2(\sqrt{2}-1)} + \frac{(\pi-2)d}{(\sqrt{2}-1)} \right]^2 S_{Kd}^2 + \left(\pi d - \frac{\pi rd}{2} \right)^2 S_{Kd}^2 + S_{KA0} + A_0 + (b+2d)^2 S_{Kb}^2 + (l+2d)^2 S_{Kl}^2 + (2l+2b+rd)^2 S_{Kd}^2 + \left(\pi d - \frac{\pi rd}{2} \right)^2 S_{Kd}^2 + S_{KA0} + A_0 + \left[\frac{(\pi-4)l(\sqrt{b^2+b^2}-2)}{2(\sqrt{2}-1)\sqrt{b^2+b^2}} \right]^2 S_{Kb}^2 + \left[\frac{(\pi-4)b(\sqrt{b^2+b^2}-2)}{2(\sqrt{2}-1)\sqrt{b^2+b^2}} \right]^2 S_{Kl}^2 + \left[\frac{(\pi-4)(\sqrt{b^2+b^2}-2)}{2(\sqrt{2}-1)} + \frac{(\pi-2)d}{(\sqrt{2}-1)} \right]^2 S_{Kd}^2$$

3 Berekenen

3.1 Python Programmeren

3.2 Resultaten opschrijven

Eenheid:		$S \pm S_{KA} [\text{g/mm}^3]$	$A \pm S_{KA} [\text{mm}^2]$
Zand	ijzer	$0,006533 \pm 0,00051$	$7872 \pm 19,0$
	messing	$0,008346 \pm 0,00030$	$7953,4 \pm 6,0$
	ijzer	$0,007769 \pm 0,00034$	$7983,6 \pm 6,5$
Keppel		ijzer $A \pm S_{KA} [\text{mm}^2]$	zand $A \pm S_{KA} [\text{mm}^2]$
ijzer + messing	ijzer	4237 ± 13	$4217,8 \pm 8,2$
	zand	4260 ± 13	$4181 \pm 2,2$

Bijlage D: Optische analyse van de metalen

Parameters												Periodic safety assessment												Confidence												Machine												New machine / part												Breakdown												Reschedule												Order												Status												Comment												Withdraw												VMI												Configuration												Calculated cost												Availability												Block maintenance												Year												Duration												Machine												Toolset												Operator type																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1												2												3												4												5												6												7												8												9												10												11												12												13												14												15												16												17												18												19												20												21												22												23												24												25												26												27												28												29												30												31												32												33												34												35												36												37												38												39												40												41												42												43												44												45												46												47												48												49												50												51												52												53												54												55												56												57												58												59												60												61												62												63												64												65												66												67												68												69												70												71												72												73												74												75												76												77												78												79												80												81												82												83												84												85												86												87												88												89												90												91												92												93												94												95												96												97												98												99												100												101												102												103												104												105												106												107												108												109												110												111												112												113												114												115												116												117												118												119												120												121												122												123												124												125												126												127												128												129												130												131												132												133												134												135												136												137												138												139												140												141												142												143												144												145												146												147												148												149												150												151												152												153												154												155												156												157												158												159												160												161												162												163												164												165												166												167												168												169												170												171												172												173												174												175												176												177												178												179												180												181												182												183												184												185												186												187												188												189												190												191												192												193												194												195												196												197												198												199												200												201												202												203												204												205												206												207												208												209												210												211												212												213												214												215												216												217												218												219												220												221												222												223												224												225												226												227												228												229												230												231												232												233												234												235												236												237												238												239												240												241												242												243												244												245												246												247												248												249												250												251												252												253												254												255												256												257												258												259												260												261												262												263												264												265												266												267												268												269												270												271												272												273												274												275												276												277												278												279												280												281												282												283												284												285												286												287												288												289												290												291												292												293												294												295												296												297												298												299												300												301												302												303												304												305												306												307												308												309												310												311																							

