

Artificiële veroudering van metaal

Rosseel Thomas

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

Promotor: Katrijn Verhasselt
Copromotor: Geert Potters

Academiejaar 2022-2023

Woord vooraf

Tijdens een gesprek met dr. Geert Potters over een mogelijk onderwerp voor een thesis vertelde hij me dat er een onderzoek bezig was over een stortplaats met munitie uit de Eerste Wereldoorlog in de Noordzee. Hij bracht me in contact met doctoraat studente Katrijn Verhasselt. Zij doet onderzoek naar de toestand van de gifgasbommen op de Paardenmarkt-zandbank. De bommen op de Paardenmarkt liggen daar langer dan 100 jaar. Wanneer men het corrosiegedrag op lange termijn wil bestuderen, moet men zeer langdurige experimenten uitvoeren. Een experiment dat 100 jaar duurt, is niet praktisch, vandaar de vraag naar de mogelijkheid om metalen artificieel te verouderen. Mijn interesse was al snel gewekt en ik besloot mij verder te verdiepen in deze materie.

Graag zou ik mijn promotor Katrijn Verhasselt en co-promotor dr. Geert Potters willen bedanken voor hun tijd, inbreng en begeleiding bij het realiseren van mijn thesis. Ik zou ook graag het voltallige personeel van de Antwerp Maritime Academy willen bedanken om deze opleiding mogelijk te maken. Tot slot zou ik graag mijn ouders bedanken voor hun steun doorheen mijn studies.

Samenvatting

In deze thesis wordt onderzocht of metaal artificieel verouderd kan worden. Er worden hiervoor twee methoden aangehaald, de Impressed Current Technique en de Artificial Climate Environment methode. De Artificial Climate Environment methode wordt via 3 protocollen getest, waarbij telkens 24 grade-A plaatjes gedurende twee weken in een zoutnevelkast geplaatst worden. Na elk protocol wordt de leeftijd van de plaatjes geschat. Ter referentie wordt er een literatuurstudie gedaan naar de samenstelling van een oude corrosielaag. De plaatjes die protocol 1 (constante verneveling bij 35°C) doorlopen hebben, zijn 6 tot 11 jaar oud. De corrosieproducten zijn ongelijkmatig verdeeld tussen de voor- en achterkant. De plaatjes die protocol 2 (vernevelfase bij 35°C, droge fase bij 50°C) doorlopen hebben, zijn 6 tot 11 jaar oud. De corrosieproducten zijn gelijkmatiger verdeeld tussen de voor-en achterkant in vergelijking met protocol 1 en 3. De plaatjes die protocol 3 (vernevelfase bij 45°C, droge fase bij 50°C) doorlopen hebben, zijn ouder dan 11 jaar. De corrosieproducten zijn ongelijkmatig verdeeld tussen de voor- en achterkant. Metaal kan artificieel verouderd worden. Op een periode van twee weken kan een corrosielaag ouder dan 11 jaar bereikt worden. Het effect van protocol 2 en 3 voor langere perioden moeten nog verder onderzocht worden.

Abstract

This dissertation investigates the possibility of artificially aging metals. Two methods are described for this purpose, the Impressed Current Technique and the Artificial Climate Environment method. The Artificial Climate Environment method is tested with 3 protocols. During each protocol 24 grade-A samples are placed in the Q-Fog installation for a period of two weeks. After each protocol the samples are assigned an age. As reference a literature review is made, describing the composition of an old corrosion layer. The samples from protocol 1 (constant fog at 35°C) are 6 to 11 years old. The corrosion products are unevenly distributed between the frontside and backside. The samples from protocol 2 (fog phase at 35°C, dry phase at 50°C) are 6 to 11 years old. The distribution of the corrosion products between the frontside and backside are more evenly distributed in comparison with protocol 1 and 3. The samples from protocol 3 (fog phase at 45°C, dry phase at 50°C) are older than 11 years. The corrosion products are unevenly distributed between the frontside and backside. Artificially aging metals is possible. During a period of two weeks it is possible to make a corrosion layer which is older than 11 years. The effects of protocol 2 and 3 for longer test periods is subject to further investigation.

Inhoudsopgave

Lijst van figuren	vii
Lijst van tabellen.....	ix
Lijst van afkortingen	x
Inleiding	1
1 De verschillende corrosieprocessen	3
1.1 Elektrochemische corrosie	3
1.1.1 Principe.....	3
1.1.2 Situatie op de zandbank de Paardenmarkt.....	5
1.2 Galvanische corrosie.....	5
1.2.1 Redoxpotentiaal	5
1.2.2 Werkingsprincipe galvanische corrosie.....	7
1.2.3 Galvanische reeks.....	8
1.2.4 Selectieve corrosie	9
1.2.5 Situatie op de zandbank de Paardenmarkt.....	10
1.3 Microbieel geïnduceerde corrosie (MIC).....	14
1.3.1 Ijzer reducerende bacteriën	15
1.3.2 Ijzer oxiderende bacteriën	16
1.3.3 Sulfaat reducerende bacteriën.....	16
1.3.4 Zuur producerende bacteriën: organische zuur producenten	16
1.3.5 Zuur producerende bacteriën: niet organische zuur producenten	17
1.3.6 Situatie op de zandbank de Paardenmarkt.....	17
1.4 Chemische corrosie	17
1.4.1 Corrosie door een reactie met zuurstof.....	18
1.4.2 Corrosie door een reactie met een gas.....	18

1.4.3	Situatie op de zandbank de Paardenmarkt	19
1.5	Mechanische corrosie	19
1.5.1	Corrosie beïnvloed door mechanische spanningen	19
1.5.2	Tribocorrosie.....	21
1.5.3	Zandbank de Paardenmarkt	22
2	Factoren die de corrosiesnelheid beïnvloeden in zeewater	23
2.1.1	Zuurstof	23
2.1.2	Chloorconcentratie.....	25
2.1.3	pH.....	26
2.1.4	Temperatuur.....	30
2.1.5	Stroomsnelheid	32
2.1.6	Concreetie	34
3	Melchers' model: de bi-modale trend en fasen van corrosieverlies in functie van de tijd	37
4	Analyse van een oude corrosielaag.....	41
4.1	Corrosielaag 6-11 jaar van carbon steel in zeewater	41
4.2	Corrosielaag 16 jaar van carbon steel in zeewater.....	42
4.3	Analyse van oude corrosie lagen van ijzer en staal in zeewater met kalkafzettingen	44
4.4	Analyse van twee scheepswrakken uit 1805	47
4.5	Synthese van de analyse van een oude corrosielaag	49
5	Impressed Current Technique.....	51
5.1.1	Anodische polarisatie	51
5.1.2	Wet van Faraday.....	52
5.1.3	Proefopstelling.....	53
5.1.4	Experiment: Impressed Current Technique	55

6	Artificial Climate Environment (ACE)	56
6.1	Experiment: Artificial Climate Environment.....	57
6.1.1	Q-Fog zoutnevelkast van Q-Lab	58
6.1.2	Protocol 1	60
6.1.3	Protocol 2	70
6.1.4	Protocol 3	75
7	Discussie.....	80
8	Conclusie	83
	Bibliografie	84
	Lijst van bijlagen	93

Lijst van figuren

Figuur 1	Corrosiecel bestaande uit een waterdruppel op een ijzeroppervlak	4
Figuur 2	Redoxpotential van enkele chemische deeltjes, uitgedrukt in Volt	7
Figuur 3	Galvanische reeks welke de corrosiepotential geeft van materialen in stromend zeewater bij temperaturen van 10°C tot 26°C	9
Figuur 4	Effect van zuurstofconcentratie op de corrosiesnelheid van zacht staal in traag bewegend gedistilleerd water	23
Figuur 5	Invloed NaCl op de corrosiesnelheid	26
Figuur 6	Relatie corrosiesnelheid en pH van Fe, Cr en Mn	28
Figuur 7	Relatie corrosiesnelheid en pH van Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag, Au, Hg, Nb, Ta ..	28
Figuur 8	Relatie corrosiesnelheid en pH van Be, Al, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Co, Ni, Zr, Ga, In	29
Figuur 9	Relatie corrosiesnelheid en pH van Mg, Ti, Hf, V, Bi	29
Figuur 10	Relatie corrosiesnelheid en pH van Mo, W, Re	30
Figuur 11	Relatie tussen de corrosiesnelheid en temperatuur voor een metaal in een waterige oplossing (open systeem en gesloten systeem).....	31
Figuur 12	Invloed van de stroomsnelheid op de corrosiesnelheid, waarbij erosie optreed	32
Figuur 13	Invloed van de stroomsnelheid op de corrosiesnelheid, waarbij een passiveringslaag gevormd wordt.....	33
Figuur 14	Invloed stroomsnelheid op corrosiesnelheid	34
Figuur 15	Model van Neff	35
Figuur 16	Bi-modale trend en fasen van corrosieverlies in functie van de tijd.....	37
Figuur 17	Impressed current technique proefopstelling.....	54
Figuur 18	Q-Fog Cyclic Corrosion Tester	57
Figuur 19	Nozzle voor de verneveling	58
Figuur 20	Positie maatbekers tijdens testrun.....	60
Figuur 21	Plaatsing van plaatjes in de zoutnevelkast	62
Figuur 22	Locatie plaatjes in zoutnevelkast	62
Figuur 23	XRF toestel.....	63

Figuur 24	Tijd in citroenzuur, test 1	64
Figuur 25	Na etsen Plaatje 1, links = voorkant, rechts = achterkant.....	65
Figuur 26	Plaatje 1: links = voorkant, rechts = achterkant.....	67
Figuur 27	Samenstelling corrosielaag, test 1	68
Figuur 28	Tijd in citroenzuur, test 2	71
Figuur 29	Plaatje 4, links = voorkant, rechts = achterkant.....	72
Figuur 30	Samenstelling corrosielaag, test 2	73
Figuur 31	Tijd in citroenzuur, test 3	76
Figuur 32	Plaatje 3, links = voorkant, rechts = achterkant.....	77
Figuur 33	Samenstelling corrosielaag, test 3	77

Lijst van tabellen

Tabel 1	Oplosbaarheid van zuurstof in zeewater (cm ³ /L)	24
Tabel 2	Data Q235 in de full immersion zone voor de 4 locaties	43
Tabel 3	Sites die gebruikt werden voor Melchers onderzoek	45
Tabel 4	Resultaten onderzoek van de Bucentaure en de Fougueux	48
Tabel 5	Synthese van de analyse van een oude corrosielaag.....	49
Tabel 6	Resultaat Testrun	61
Tabel 7	Resultaat t-test: verschil in samenstelling (voorkant en achterkant).....	68
Tabel 8	Resultaat t-test: verschil in samenstelling (meest en minst vernevelde zone)	69
Tabel 9	Resultaat t-test: verschil in samenstelling (voorkant en achterkant).....	73
Tabel 10	Resultaat t-test: verschil in samenstelling (meest en minst vernevelde zone)	74
Tabel 11	Resultaat t-test: verschil in samenstelling (voorkant en achterkant).....	78
Tabel 12	Resultaat t-test: verschil in samenstelling (meest en minst vernevelde zone)	78
Tabel 13	Resultaten experiment zoutnevelkast	81

Lijst van afkortingen

ACE	Artificial Climate Environment
AMACORT	Antwerp Maritime Academy CORrosion Team
ASTM	American Society for Testing and Materials
DISARM	Dumpsites of munitions: Integrated Science Approach to Risk and Management
DOVO	Dienst voor Opruiming en Vernietiging van Ontploffingstuigen
DPL	Dense Product Layer
EAC	Environmentally Assisted Cracking
EMIC	Electrical Microbiologically Influenced Corrosion
MIC	Microbieel geïnduceerde corrosie
pH	Zuurtegraad
SCC	Stress Corrosion Cracking
SRB	Sulfaat Reducerende Bacteriën
TM	Transformed Medium
XRF	X-Ray Fluorescence

Inleiding

Na de Eerste en Tweede Wereldoorlog bleven veel landen met een grote hoeveelheid explosieven achter (FOD Volksgezondheid, 2022). Omdat het ontmantelen van explosieven gevaarlijk en tijdrovend is, werd ervoor gekozen om ze in zee te dumpen. Deze immense hoeveelheden munitie liggen sindsdien te corroderen op verschillende sites wereldwijd. In België is in 1919 een dergelijke lading gedumpt op de Paardenmarkt, een zandbank gelegen voor de kustgemeente Knokke-Heist. De munitie bestaat voornamelijk uit Duitse gifgasbommen. Hun gezamenlijk gewicht wordt geschat op 35 000 ton (Missiaen, 2020).

Er zijn veel onbeantwoorde vragen over dergelijke sites (Missiaen, 2020). In welke staat verkeert de munitie ondertussen? Wat zal de impact zijn op de volksgezondheid en het milieu indien de stoffen uit deze bommen vrijkomen? Om dit van naderbij te onderzoeken werd het DISARM project opgericht: *“Dumpsites of munitions: Integrated Science Approach to Risk and Management”*. Met dit onderzoek wil men de kennis rond deze problematiek uitbreiden, zodat men het risico van dergelijke munitiestortplaatsen op een wetenschappelijke manier kan inschatten. Men zal in dit onderzoek de Paardenmarkt als casestudy gebruiken. Het is de bedoeling dat de resultaten van dit onderzoek gebruikt kunnen worden voor soortgelijke munitiestortplaatsen wereldwijd. Binnen het DISARM project zal er, onder andere, onderzoek gedaan worden naar de fysiochemische staat van de behuizing van de bommen op de Paardenmarkt. Dit zal gebeuren door middel van een experiment. Verder zal ook onderzoek gebeuren voor het opstellen van een theoretisch model dat het corrosieverloop op de Paardenmarkt beschrijft.

De bommen op de Paardenmarkt liggen daar reeds langer dan 100 jaar. Wanneer men het corrosiegedrag op lange termijn wil bestuderen, moet men zeer langdurige experimenten uitvoeren. Een experiment dat 100 jaar duurt, is echter niet praktisch, daarom rijst de vraag of het mogelijk is om metalen kunstmatig te verouderen. In deze thesis zal er onderzocht worden of er een procedure bestaat om metaal kunstmatig te

verouderen en nadien te bepalen hoeveel ouder het metaal geworden is. Men zou dan eerst deze procedure kunnen doorlopen om nadien een experiment op te starten met metaalplaatjes die, bijvoorbeeld, reeds 25 jaar oud zijn.

Om deze onderzoeksvraag te beantwoorden zal in hoofdstuk 1 gestart worden met een literatuurstudie over de verschillende corrosieprocessen. In hoofdstuk 2 zullen de verschillende factoren onderzocht worden die een invloed hebben op de corrosiesnelheid in zeewater. In hoofdstuk 3 wordt het corrosieproces over een lange periode besproken. Dit zal gebeuren aan de hand van het bi-modaal model van Melchers. In hoofdstuk 4 zal er een analyse gemaakt worden van een oude corrosielaag. Hiervoor zal er in de literatuur gezocht worden naar artikels over lang lopende corrosie experimenten en artikels over oude scheepswrakken. Er zullen in deze thesis twee methoden besproken worden om metaal kunstmatig te verouderen. In hoofdstuk 6 wordt de eerste methode besproken, de Impressed Current Technique. In hoofdstuk 7 wordt de tweede methode besproken, de Artificial Climate Environment methode. Laatstgenoemde methode zal ook getest worden met behulp van een zoutnevelkast. Er zullen drie protocollen getest worden door telkens 24 grade-A metaalplaatjes voor een periode van twee weken in de zoutnevelkast te plaatsen. Na afloop van elk protocol zal er een analyse gebeuren van de plaatjes om de corrosiesnelheid en samenstelling van de buitenste corrosielaag te bepalen. Vervolgens zal hoofdstuk 4 (analyse van een oude corrosielaag) gebruikt worden als referentie om de leeftijd van de plaatjes te schatten.

1 De verschillende corrosieprocessen

In de natuur vinden we metalen meestal terug in ertsen, in hun oxide- of sulfidevorm (Yongchang & Jianqi, 2018). Ze bevinden zich dus in een meer geoxideerde toestand (ze bezitten minder elektronen) dan het zuivere metaal. Om het zuivere metaal te bekomen moet dit geëxtraheerd worden uit het erts. Dit is een reductie van de metaalionen tot ongeladen metaalatomen (er is elektronenwinst). Hierdoor komt een zuiver metaal voor in een metastabiele toestand. Na verloop van tijd zal het spontaan terugkeren naar zijn geoxideerde toestand. Dit is zijn natuurlijke en meer stabiele toestand. Corrosie wordt dus gedreven door de drang van metalen om terug te keren naar hun stabiele toestand en dit doen ze door elektronen af te staan.

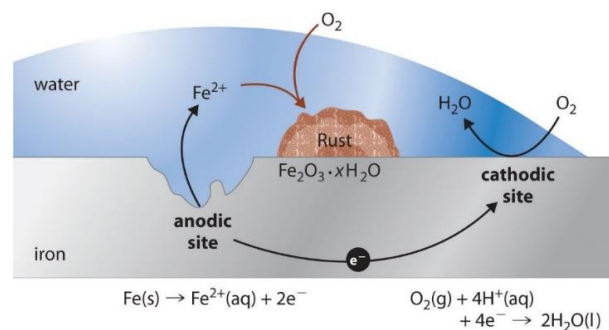
1.1 Elektrochemische corrosie

1.1.1 Principe

Bij elektrochemische corrosie vindt er een elektrochemische reactie plaats tussen een metaal en een elektrolyt (Yongchang & Jianqi, 2018). Dit laatste is het medium waarin ionen getransporteerd worden. Er zullen 2 reacties gelijktijdig plaatsvinden, een anodische en een kathodische reactie. Door beide reacties zal er een elektrische stroom ontstaan. Bij elektrochemische corrosie zullen elektronen van atomen aan de oppervlakte van het metaal zich verplaatsen naar een elektronenacceptor. De meest voorkomende elektronenacceptoren zijn zuurstof, zuren en kationen van minder actieve metalen. Aangezien de elektronen zich verplaatsen via het metalen oppervlak, kunnen de anode en kathode zich relatief ver van elkaar bevinden, op voorwaarde dat ze elektrisch in contact staan met elkaar.

Om een corrosiecel te vormen zijn er 4 elementen nodig: een anode, een kathode, een metallische verbinding tussen beide en een elektrolyt (Schwenk, 1997). De anode is de plaats waar de oxidatie gebeurt. De kathode is de plaats waar de reductie gebeurt. Een elektrolyt kan gedefinieerd worden als een stof die bij het oplossen of smelten geheel of gedeeltelijk in ionen splitst en daardoor de elektrische stroom geleidt.

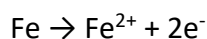
Dit kan geïllustreerd worden door een waterdruppel op een ijzeroppervlak te beschouwen (Yongchang & Jianqi, 2018). De waterdruppel vormt een dun, geleidend laagje met opgeloste zuurstof op het ijzeroppervlak, waardoor elektrochemische corrosie kan plaatsvinden. Dit is reeds een bijzonder voorbeeld omdat hier sprake is van differentiële aeratie, maar toch is het een goede illustratie van de anodische en kathodische reactie. Het water zal dienst doen als elektrolyt. Het metaaloppervlak in het midden van de waterdruppel is de anode en het metaaloppervlak aan de rand van de waterdruppel is de kathode. Deze corrosiecel wordt schematisch voorgesteld op Figuur 1.



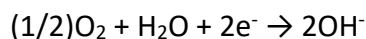
Figuur 1 Corrosiecel bestaande uit een waterdruppel op een ijzeroppervlak

Bron: Schmitz, 2012

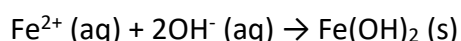
Aan de anode worden zuivere ijzer elementen geoxideerd. Hiervoor geldt volgende reactie (Schmitz, 2012):



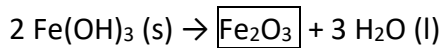
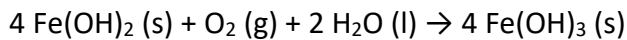
De ijzerionen gaan in oplossing en de elektronen zullen zich via het ijzeroppervlak naar de kathode verplaatsen. Daar zullen ze samen met water en zuurstofgas leiden tot de vorming van hydroxide-ionen. Hiervoor geldt volgende reactie:



De ijzerionen en de hydroxide-ionen zullen samen ijzer(II)hydroxide vormen. Dit is slecht oplosbaar en zal neerslaan. We vinden hiervoor onderstaande reactie:



De neerslag zal oxideren en ijzer(III)hydroxide wordt gevormd. Dit zal zich nadien opsplitsen in het eigenlijke roest, ijzer(III)oxide, en water. Hiervoor gelden volgende twee reacties:



Op deze wijze wordt roest (omkaderd in laatste reactie) gevormd met een waterdruppel op een ijzeroppervlak.

1.1.2 Situatie op de zandbank de Paardenmarkt

De gifgasbommen gelegen op de Paardenmarkt zijn onderhevig aan elektrochemische corrosie. Er zijn drie mogelijke posities waarin de gifgasbommen zich kunnen bevinden: volledig begraven, gedeeltelijk begraven of liggend op de bodem. De bodem bestaat uit slib. Het zeewater en het vocht in het slib doen dienst als elektrolyt en op de gifgasbommen ontstaan anodische en kathodische zones. Op deze wijze worden corrosiecellen gevormd en zal er elektrochemische corrosie optreden.

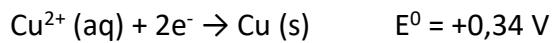
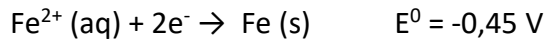
1.2 Galvanische corrosie

1.2.1 Redoxpotentiaal

De redoxpotentiaal is een maat voor de neiging van een chemisch deeltje om elektronen op te nemen (reductie) of af te staan (oxidatie) aan een referentie-elektrode (McCafferty, 2010). Deze referentie-elektrode is een waterstofelektrode bij 25°C en 1 bar H₂ druk (Van Vlijmen, 2002). De redoxpotentiaal wordt uitgedrukt in Volt. Hoe negatiever de standaard redoxpotentiaal, hoe groter de neiging is om elektronen af te staan en hoe sterker de reductor is. Hoe positiever de standaard redoxpotentiaal, hoe groter de neiging is om elektronen op te nemen en hoe sterker de oxidator. Op Figuur 2 wordt de redoxpotentiaal van enkele chemische deeltjes weergegeven.

Het gebruik van de redoxpotentiaal kan geïllustreerd worden met volgend voorbeeld. Een ijzeren spijker wordt in een oplossing van koper(II)sulfaat geplaatst (Van Vlijmen, 2002).

In eerste instantie zal de totale reactie opgesplitst worden in halfreacties, ook wel elektrodereacties genoemd. Nadien wordt in de tabel met redoxpotentialen gekeken naar de redoxpotentiaal voor elke halfreactie. Het volgende wordt uit Figuur 2 gehaald:

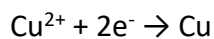


Koper heeft de hoogste redoxpotentiaal en zal dus de neiging hebben om elektronen op te nemen. Ijzer heeft de laagste redoxpotentiaal en zal dus de neiging hebben om elektronen af te staan.

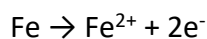
Volgende formule wordt gebruikt om te bepalen of de reactie spontaan kan verlopen:

Meest positieve redoxpotentiaal – meest negatieve redoxpotentiaal = redoxpotentiaal reactie

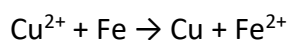
In het voorbeeld wordt dit: $+0,34 \text{ V} - (-0,45 \text{ V}) = +0,79 \text{ V}$. De redoxpotentiaal van de totale reactie is positief waardoor een spontane reactie mogelijk is. Koper heeft de grootste redoxpotentiaal en is hierdoor de sterkste oxidator. De reactie zal in volgende richting plaatsvinden:



De halfreactie voor ijzer zal dan in de omgekeerde richting plaatsvinden:



De volledige reactie wordt dan:



Er kan geconcludeerd worden dat het ijzer in deze reactie geoxideerd wordt en het koper gereduceerd. Vast koper zal neerslaan en vast ijzer zal in oplossing gaan.

Reduction Half-Reaction	E° (V)
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	- 0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	- 0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	- 0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	- 0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	- 0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	- 0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	- 1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	- 2.37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	- 2.71
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	- 3.04

Figuur 2 Redoxpotentiaal van enkele chemische deeltjes, uitgedrukt in Volt

Bron: Sharpe, 2018

1.2.2 Werkingsprincipe galvanische corrosie

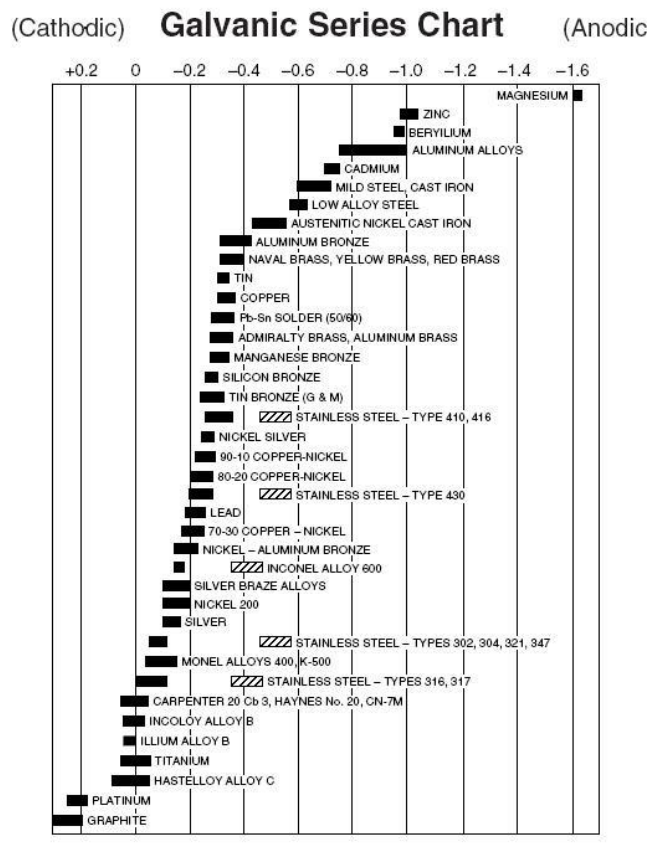
Galvanische corrosie kan voorkomen wanneer twee metalen met een verschillende redoxpotentiaal elektrisch met elkaar in contact staan in een corrosief elektrolyt (Ahmad, 2006). Het metaal met de hoogste redoxpotentiaal zal de neiging hebben om elektronen op te nemen (reductie). Dit metaal zal dienst doen als kathode. Het metaal met de laagste redoxpotentiaal zal de neiging hebben om elektronen af te staan (oxidatie). Dit metaal zal dienst doen als anode. Het verschil in redoxpotentiaal tussen de halfreacties aan beide elektroden is de drijvende kracht achter galvanische corrosie. Het resultaat is een versneld corrosieproces bij het anode-metaal. Deze zal oplossen in het elektrolyt. Het kathode-metaal zal een vertraagd corrosieproces ondergaan.

Hoe groter het potentiaalverschil tussen beide metalen, hoe sneller het corrosieproces zal plaatsvinden. Een andere parameter die een invloed heeft op de corrosiesnelheid is de grootte van de anode en kathode ten opzichte van elkaar. Het corrosieproces zal zich sneller afspelen wanneer er contact is tussen een kleine anode en een grote kathode. Wanneer er contact is tussen een grote anode en een kleine kathode zal het corrosieproces zich minder snel afspelen. Dit kan geïllustreerd worden aan de hand van een voorbeeld. Koper is een meer edel metaal dan staal. Wanneer koper in contact gebracht wordt met staal zal het staal normaliter een versneld corrosieproces ondergaan. Wanneer er een stalen nagel (klein oppervlak) in een koperen dakplaat (groot oppervlak) aangebracht wordt, zal de stalen nagel zeer snel weg corroderen. Wanneer er een koperen nagel (klein oppervlak) in een stalen dakplaat (groot oppervlak) aangebracht wordt, zal de stalen dakplaat geen hevig corrosieproces ondervinden ondanks dat het minder edel is dan koper.

1.2.3 Galvanische reeks

Metalen kunnen onderverdeeld worden in edele en onedele metalen (Ahmad, 2006). Deze onderverdeling gebeurt door hun corrosiepotentiaal te bepalen. Een meer edel metaal is beter bestand tegen oxidatie en corrodeert minder snel. Een onedel metaal is veel minder bestendig tegen oxidatie en zal sneller corroderen. Deze rangschikking van metalen op basis van hun edelheid in een bepaald milieu wordt een galvanische reeks genoemd. Deze wordt bepaald door metingen uit te voeren ten opzichte van een referentie-elektrode. Een referentie-elektrode bestaat uit een metaal dat ondergedompeld wordt in een milieu met een constante samenstelling. Op deze wijze wordt hun corrosiepotentiaal bepaald. Metalen die, in het milieu waarvoor de galvanische reeks gemaakt is, edeler zijn staan bovenaan de reeks. Zij hebben een positievere corrosiepotentiaal dan metalen die lager in de galvanische reeks voorkomen. Belangrijk hierbij is dat een galvanische reeks alleen geldig is voor het specifieke milieu waarvoor zij is opgesteld. In een ander milieu kunnen de potentiaalverschillen tussen de verschillende metalen anders zijn.

In Figuur 3 wordt een voorbeeld gegeven van een galvanische reeks (Schroeder, 2017). De grafiek toont de corrosiepotentiaal van materialen in stromend zeewater bij temperaturen van 10°C tot 26°C. De linkerkant van de grafiek stelt de kathodische kant voor. Hier bevinden zich de meer edele metalen. Rechts op de grafiek bevindt zich de anodische kant. Hier bevinden zich de meer onedele metalen.



Figuur 3 Galvanische reeks welke de corrosiepotentiaal geeft van materialen in stromend zeewater bij temperaturen van 10°C tot 26°C

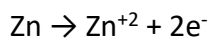
Bron: Schroeder, 2017

1.2.4 Selectieve corrosie

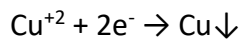
Bij selectieve corrosie treedt galvanische corrosie op tussen de verschillende elementen van een legering wanneer deze zich in een elektrolyt bevindt (Kopeliovich, 2012). Selectieve corrosie is daarom een bijzondere vorm van galvanische corrosie. Het minder edele metaal zal elektronen afstaan en dus oxideren (anodische reactie), om vervolgens op te lossen in het elektrolyt. Het meer edele metaal zal elektronen opnemen en dus

reduceren (kathodische reactie). Hoe verder de elementen uit een legering zich van elkaar bevinden op de galvanische reeks, hoe gevoeliger de legering is voor selectieve corrosie. Het is echter wel zo dat niet elke legering selectief zal corroderen. Of een nieuwe legering aan selectieve corrosie zal lijden, kan moeilijk vooraf voorspeld worden.

Een bekend voorbeeld van selectieve corrosie is het corroderen van zink in messing (Papadopoulou, Vassiliou, Grassini, Angelini, & Gouda, 2016; Kopeliovich, 2012). Messing is een legering bestaande uit koper en zink. Selectieve corrosie in messing komt enkel voor wanneer de legering meer dan 15% zink bevat. De standaard electrode potentiaal van zink is -0,763 V. De standaard electrode potentiaal van koper is + 0,337 V. Het potentiaalverschil tussen beide is +1,1 V en is de drijvende kracht achter de selectieve corrosie van zink uit de legering. Zowel zink als koper zullen gelijktijdig oplossen waarna het koper neerslaat. Aan de anode vinden volgende reacties plaats:



Aan de kathode zal het koper neerslaan en treedt volgende reactie op:



Het resultaat is een koperrijk materiaal met slechte mechanische eigenschappen. Hoe hoger het zinkgehalte in de legering, hoe meer zink er uit de legering zal verwijderd worden. Hierdoor zal het materiaal aan sterkte verliezen. De kleur van de legering zal veranderen van geel naar rood.

1.2.5 Situatie op de zandbank de Paardenmarkt

1.2.5.1 Samenstelling van de munitie

Om te onderzoeken of de munitie op de Paardenmarkt onderhevig is aan galvanische corrosie moet er eerst bepaald worden wat de samenstelling van de munitie is. Algemeen kan men drie soorten munitie onderscheiden: hulsvaste munitie, halfhulsvaste munitie en munitie met gescheiden voortstuwende lading (Van Halbeek, 2019). Het grootste deel van de munitie gelegen op de Paardenmarkt is hulsvaste en halfhulsvaste munitie.

Aanvankelijk dacht men dat er op de Paardenmarkt een combinatie van conventionele

munitie en gifgasmunitie lag. Tegenwoordig wordt er echter aangenomen dat het bijna uitsluitend gaat over gifgasmunitie van Duitse origine (Vandeweyer, 2013). Om de mogelijke corrosieprocessen te bestuderen moet er gekeken worden naar de metalen onderdelen waaruit de bommen zijn opgebouwd en de inhoud ervan. Men heeft een schatting kunnen maken van de inhoud van de munitie aan de hand van cijfers van de munitieopslag in Poelkapelle uit 1993 van de Dienst voor Opruiming en Vernietiging van Ontploffingstuigen (DOVO) (Missiaen e.a., 2001). Er werd geconcludeerd dat ongeveer 60% van de munitie mosterdgas bevat, 29% fosgeen en chloorpicrine bevat en 11% Clark-I en Clark-II bevat.

Wanneer er gekeken wordt naar de opbouw van de munitie kunnen er 3 belangrijke delen onderscheiden worden: de detonator, het granaatlichaam en de huls. De detonators bestaan voornamelijk uit zamak of staal (Van Halbeek, 2019). Het granaatlichaam bestaat uit staal van mindere kwaliteit (General staff (Intelligence), General headquarters, 1918). De huls bestaat uit een messinglegering (33% zink en 67% koper). Dit laatste werd bepaald door het onderzoek van Van Halbeek.

1.2.5.2 Selectieve corrosie in de huls

Zoals hierboven reeds vermeld bestaat de huls uit een messinglegering (33% zink en 67% koper). In Figuur 3 is een galvanische reeks afgebeeld waaruit de corrosiepotentialen afgeleid kunnen worden. Volgende waarden kunnen voor zink en koper uit de tabel gehaald worden (gemiddelde van minimum- en maximumwaarde):

- Zink: $E^0 = -1,01$ V
- Koper: $E^0 = -0,34$ V

Bij selectieve corrosie zal er galvanische corrosie optreden tussen de verschillende elementen in een legering. Binnen de messinglegering van de huls kan er selectieve corrosie optreden tussen het zink en het koper ($\Delta E^0 = +0,67$ V). Zink is het minder edele metaal. Het zal elektronen afstaan en oxideren (anodische reactie) om vervolgens op te lossen in het elektrolyt. Koper is het meer edele metaal. Het zal elektronen opnemen en reduceren (kathodische reactie). Hierdoor zal het zinkgehalte in de messinglegering

steeds verder afnemen. Het resultaat is een koperrijke legering die enorm aan mechanische sterkte verliest.

1.2.5.3 Selectieve corrosie in de detonator

De detonator bestaat meestal uit zamak, maar soms ook uit staal. Indien de detonator uit staal bestaat is er geen selectieve corrosie mogelijk. Indien ze uit zamak bestaat, is de mogelijkheid op selectieve corrosie wel aanwezig. Zamak is een legering die hoofdzakelijk bestaat uit zink, aluminium, magnesium en koper (Verhasselt, 2022). Bij de proefopstelling in Oostende is gebruik gemaakt van zamak 2. Dit is een legering met volgende samenstelling:

- 93% zink
- 4% aluminium
- 2,75% koper
- 0,04% magnesium

Uit Figuur 3 kunnen volgende corrosiepotentialen afgeleid worden (gemiddelde van minimum- en maximumwaarde):

- Zink: $E^0 = -1,01$ V
- Aluminium: $E^0 = -0,88$ V
- Magnesium: $E^0 = -1,62$ V
- Koper: $E^0 = -0,34$ V

Magnesium is het minst edele metaal in deze legering. Het magnesium zal elektronen afstaan en dus oxideren. Een belangrijke vaststelling is dat de hoeveelheid magnesium in de legering maar 0,04% is. Hierdoor zal deze zeer snel weg gecorrodeerd zijn. Er zal eerder een ontzinking waargenomen worden aangezien zink het volgende minst edele metaal in de legering is. Er is echter nog geen selectieve corrosie waargenomen in de zamak legering.

1.2.5.4 Galvanische corrosie tussen detonator en granaatlichaam

Zoals hierboven reeds vermeld bestaat de detonator meestal uit zamak en soms uit staal. Het granaatlichaam bestaat uit staal van mindere kwaliteit. Uit Figuur 3 kunnen volgende corrosiepotentialen gehaald worden (gemiddelde van minimum- en maximumwaarde):

- Zink: $E^0 = -1,01$ V
- Aluminium: $E^0 = -0,88$ V
- Magnesium: $E^0 = -1,62$ V
- Koper: $E^0 = -0,34$ V
- Staal (lage kwaliteit): $E^0 = -0,6$ V

In het geval dat zowel de detonator als het granaatlichaam uit staal vervaardigd zijn, zal er geen galvanische corrosie optreden op voorwaarde dat de samenstelling van het staal hetzelfde is. Indien de detonator vervaardigd is uit zamak en het granaatlichaam vervaardigd is uit staal, kan er wel galvanische corrosie optreden. Ook hier is magnesium het minst edele metaal. Het is echter in zo'n kleine hoeveelheid aanwezig dat er voornamelijk een ontzinking van de detonator verwacht wordt. Het resultaat is een versneld corrosieproces bij de detonator.

1.2.5.5 Galvanische corrosie tussen huls en granaatlichaam

De huls bestaat uit een messinglegering (33% zink en 67% koper). Het granaatlichaam bestaat uit staal van mindere kwaliteit. Uit Figuur 3 worden volgende corrosiepotentialen gehaald (gemiddelde van minimum- en maximumwaarde):

- Messing: $E^0 = -0,35$ V
- Staal (lage kwaliteit): $E^0 = -0,6$ V

Er is galvanische corrosie mogelijk tussen de messing legering van de huls en het staal van het granaatlichaam ($\Delta E^0 = +0,25$ V). Hier is het staal het minder edele metaal waardoor het zal oxideren. Messing is het meer edele metaal waardoor het zal reduceren. Het resultaat is de versnelde corrosie van het staal van het granaatlichaam.

1.3 Microbieel geïnduceerde corrosie (MIC)

Microbieel geïnduceerde corrosie is een elektrochemisch proces waarbij micro-organismen corrosie reacties starten, faciliteren of versnellen door de interactie van de drie elementen waaruit dit systeem bestaat. Deze zijn: het metaal, de oplossing en de micro-organismen (Javaherdashti, 2017). De term micro-organismen verwijst naar bacteriën, cyanobacteriën, algen, korstmossen en schimmels.

Microbieel geïnduceerde corrosie verloopt hoofdzakelijk volgens twee opeenvolgende processen (Sölken, 2008). Bij het eerste proces zullen kolonies van bacteriën een biofilm vormen op het metaaloppervlak. De vorming van deze biofilm is een essentieel concept bij MIC. Om te begrijpen hoe deze gevormd wordt, moet er gekeken worden naar de verschillende toestanden waarin bacteriën voorkomen (Javaherdashti & Alasvand, 2019). Zolang de bacteriën hun voeding vinden in de omgevende oplossing (het water) zullen ze rondzwemmen. In deze toestand worden ze vrij zwemmend of planktonisch genoemd. Het is mogelijk dat het voedsel in het water neerdaalt door haar gewicht en neervalt op een metaaloppervlak. In dit geval zullen de bacteriën hun voedsel niet vinden in de omgevende oplossing (het water) en zullen ze zelf ook neerdalen op het metaaloppervlak. Eenmaal aangekomen zullen ze zich vasthechten en zo een biofilm vormen. In deze toestand wordt er over bewegingsloze bacteriën gesproken. Door de vorming van een biofilm wordt een micro-milieu gecreëerd op het metalen oppervlak (Sölken, 2008). Door verschillen in opgeloste zuurstof, pH en organische en anorganische verbindingen in deze micro-milieus ontstaan er elektrische potentiaalverschillen met het metaaloppervlak. Dit kan leiden tot zeer actieve corrosiecellen. Bij het tweede proces van MIC wordt het metaaloppervlak rechtstreeks chemisch aangetast (Borenstein, 1994), doordat het metaal een voedingsbron is voor de micro-organismen of doordat de afvalproducten (metabolische bijproducten) van de micro-organismen het materiaal aantasten.

De bacteriën die aan de basis liggen van microbieel geïnduceerde corrosie kunnen zowel aerobe (overleven alleen in een zuurstofrijk milieu) als anaerobe (overleven alleen in een zuurstofarm milieu) bacteriën zijn (Sölken, 2008). In sommige gevallen komen beide samen voor. In dit geval zullen de aerobe bacteriën een biofilm vormen op het

metaaloppervlak. Onder deze biofilm bevindt zich dan een zuurstofarm milieu waar anaerobe bacteriën zich kunnen settelen.

Algemeen zijn er 5 voorwaarden waaraan voldoen moet worden opdat microbieel geïnduceerde corrosie kan voorkomen (Javaherdashti, 2017):

- 1) Er moeten bepaalde bacteriën aanwezig zijn in het water. Het zijn deze bacterie soorten die aan de basis liggen van microbieel geïnduceerde corrosie.
- 2) Deze bacteriën hebben energie nodig. Deze halen ze uit licht of bepaalde chemische stoffen.
- 3) Deze bacteriën hebben ook koolstof nodig. Deze halen ze bijvoorbeeld uit koolwaterstoffen die in het water zitten door vervuiling met olie of CO₂.
- 4) Verder moet er ook een elektronenbron (bijvoorbeeld een ijzeren oppervlak) en een elektronenontvanger (bijvoorbeeld zuurstof, nitraten of sulfaten) aanwezig zijn.
- 5) Tot slot moet er water aanwezig zijn. Het metalen oppervlak moet zich in een waterig milieu bevinden waarin de bacteriën kunnen leven.

Hieronder zullen enkele categorieën van bacteriën besproken worden die in verband gebracht worden met microbieel geïnduceerde corrosie.

1.3.1 Ijzer reducerende bacteriën

Ijzer reducerende bacteriën reduceren het onoplosbare Fe⁺³ tot het oplosbare Fe⁺² in een anaerobe omgeving (Javaherdashti & Alasvand, 2019). Ze gebruiken voornamelijk organische stoffen als energiebron. Na de reductiereactie zal er zich Fe²⁺ op het metaaloppervlak vormen. Dit lost makkelijk op in water waardoor er een nieuw (onderliggend) metaaloppervlak blootgesteld wordt aan het corrosieve milieu.

1.3.2 Ijzer oxiderende bacteriën

Ijzer oxiderende bacteriën gebruiken ijzerionen (Fe^{+2}) als energiebron en zetten dit om in ijzer(III)hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Javaherdashti & Alasvand, 2019). Hun voedingspatroon bestaat er dus uit om ijzer te oxideren. Een voorbeeld van dit soort bacteriën zijn de Gallionella bacteriën.

1.3.3 Sulfaat reducerende bacteriën

Sulfaat reducerende bacteriën zijn anaerobe bacteriën (overleven in een zuurstofarm milieu) (Javaherdashti & Alasvand, 2019; Javaherdashti, 2017). Ze reduceren sulfaat (SO_4^{-2}) tot sulfide (S^{-2}). Indien er zich een ijzeren oppervlak in het water bevindt, zullen er ijzerionen (Fe^{+2}) aanwezig zijn. In dit geval wordt er dan ijzersulfide (FeS) gevormd. Dit ijzersulfide manifesteert zich als zwarte roestplekken op het ijzeren oppervlak. Sulfaat reducerende bacteriën zorgen voor zeer hoge corrosiesnelheden. Een theorie om dit te verklaren staat bekend onder de naam EMIC ofwel Electrical Microbiologically Influenced Corrosion. Deze stelt dat de sulfaat reducerende bacteriën zich zullen vast hechten op nanotubes. Hierdoor kunnen ze rechtstreeks elektronen opnemen via het elektrisch geleidend metaal en de sulfaat film. De bacteriën zullen zelf de kathode worden en het metaal de anode. Ze zullen dan sulfaten omzetten in sulfiden. Het resultaat is dat zeer hoge corrosiesnelheden bereikt zullen worden.

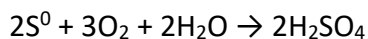
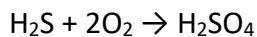
1.3.4 Zuur producerende bacteriën: organische zuur producenten

Een voorbeeld hiervan zijn de Clostridia bacteriën (Javaherdashti & Alasvand, 2019). Dit zijn anaerobe bacteriën. Er zijn 3 manieren bekend hoe deze bacteriën corrosie bevorderen. Een eerste manier is door het produceren van organische zuren als metabolisch bijproduct. Deze zuren hebben een zeer lage pH en zijn bijgevolg corrosief. Een tweede manier is door het produceren van waterstof. Hierdoor wordt de kans op waterstof geïnduceerde barsten (Hydrogen-induced cracking) vergroot. Tot slot zorgen ze ervoor dat er constant een nieuw (onderliggend) metaaloppervlak wordt blootgesteld aan

het corrosief milieu. Dit doen ze door Fe^{+3} te reduceren tot Fe^{+2} op dezelfde wijze als ijzer reducerende bacteriën dit doen.

1.3.5 Zuur producerende bacteriën: niet organische zuur producenten

Sulfaat oxiderende bacteriën zijn aerobe bacteriën, dit wil zeggen dat ze zuurstof nodig hebben om te overleven (Javaherdashti & Alasvand, 2019). Deze bacteriën zijn in staat om zwavelzuur te produceren met zeer lage pH waarden. Een voorbeeld van deze bacteriën zijn de kleurloze sulfaat oxiderende bacteriën. Zij produceren zwavelzuur via één van onderstaande reacties:



Kleurloze sulfaat oxiderende bacteriën kunnen in bijna alle waterige systemen aangetroffen worden.

1.3.6 Situatie op de zandbank de Paardenmarkt

Er zijn op de Paardenmarkt microben aanwezig maar tot op heden is er geen microbiële geïnduceerde corrosie waargenomen.

1.4 Chemische corrosie

Chemische corrosie is het resultaat van oxidatie en reductie reacties waarbij er geen stroom gegenereerd wordt. Het metaal staat hierbij in direct contact met het corrosieve medium (Yongchang & Jianqi, 2018). Corrosieproducten zullen het volledige oppervlak bedekken en een film vormen. De samenstelling van deze film zal de snelheid van het verdere corrosieproces bepalen. Bij chemische corrosie wordt een metaal aangetast door de interactie met atmosferische gassen. Hieronder verstaat men onder andere zuurstof (O_2), waterstofsulfide (H_2S), distikstof (N_2) en zwaveldioxide (SO_2). Er kan een onderscheid gemaakt worden tussen twee soorten chemische corrosie processen:

- 1) Corrosie door een reactie met zuurstof
- 2) Corrosie door een reactie met een gas (H_2S , SO_2 , Cl_2 , ...)

1.4.1 Corrosie door een reactie met zuurstof

Dit corrosieproces komt voor wanneer er reacties plaatsvinden door de aanwezigheid van zuurstof rond een metaaloppervlak in de afwezigheid van vochtigheid (Young, 2008). Dit kan zich zowel bij hoge als bij lage temperaturen afspelen. Bij normale temperaturen zullen metalen matig aan deze corrosievorm onderhevig zijn. Bij lage temperaturen zullen alkali en alkaline aardmetalen sneller oxideren. Bij hoge temperaturen zullen bijna alle metalen (waaronder ijzer, aluminium, ...) oxideren door de interactie met zuurstof. Een uitzondering zijn de edele metalen.

Het oxidatieproces start bij het metaaloppervlak dat blootgesteld wordt aan zuurstof. Het metaal geeft elektronen af en verandert in metaal ionen: $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$. Het aanwezige zuurstof zal deze elektronen accepteren en verandert in oxide ionen: $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$. Op de plaats waar M^{2+} en O^{2-} in contact staan met elkaar zal metaaloxide gevormd worden: $M^{2+} + O^{2-} \rightarrow MO$. Er zal een oxidelaag gevormd worden. De structuur van deze oxidelaag is bepalend voor de verdere corrosie van het metaal. Indien de oxidelaag een beschermende barrière vormt tussen het metaal en de gasvormige fase zal verdere corrosie verhinderd worden. Indien de oxidelaag geen beschermende barrière vormt, zal het corrosieproces verder gaan door een diffusie van de reagerende stof door de oxidelaag.

1.4.2 Corrosie door een reactie met een gas

In de afwezigheid van vochtigheid in de atmosfeer zijn er enkele gassen (waaronder H_2S , SO_2 , Cl_2 , NO_x, \dots) die metalen corroderen (Young, 2008). Het verloop van het corrosieproces is ook hier afhankelijk van de vorming van een beschermende of niet-beschermende film op het metaaloppervlak. Indien de gevormde film beschermend (niet-poreus) is, dan neemt de corrosie af. Indien de gevormde film niet-beschermend (poreus) is, dan zal heel het metaaloppervlak na verloop van tijd weg corroderen. Dit laatste kan verduidelijkt worden met volgend voorbeeld. Wanneer waterstofsulfide (H_2S) zich voortbeweegt door een ijzeren buis zal het ijzer reageren met het waterstofsulfide. Hierdoor wordt een laag van ijzer sulfide (FeS) gevormd. Ook H_2 zal gevormd worden.

Wanneer waterstofsulfide (H_2S) in contact staat met ijzer bij hoge temperaturen zal er een ijzersulfaat film gevormd worden. Dit laatste corrodeert ijzer.

1.4.3 Situatie op de zandbank de Paardenmarkt

Er wordt geen significante chemische corrosie verwacht bij de munitie op de Paardenmarkt (DOVO, 2023). De bommen zijn aan de binnenzijde geleverd om chemische corrosie te vermijden.

1.5 Mechanische corrosie

Mechanische corrosie komt voor door een combinatie van mechanische factoren (toegepaste- of restspanningen, alternerende ladingen, ...) en elektrochemische corrosie (Pedefferri, 2018). Mechanische corrosie kan onderverdeeld worden in twee categorieën :

- Corrosie beïnvloed door mechanische spanningen (EAC: Environmentally Assisted Cracking)
- Tribocorrosie

1.5.1 Corrosie beïnvloed door mechanische spanningen

Bij deze vorm van corrosie zal een materiaal barsten door het gecombineerde effect van spanningen en een corrosief medium (Taylor & King, 2016). Er kan een onderverdeling gemaakt worden op basis van de aanwezige spanningen. Bij statische spanningen onderscheidt men twee soorten corrosie, namelijk spanningscorrosie (SCC: Stress Corrosion Cracking) en waterstofbroosheid. Bij alternerende toegepaste spanningen zal het over metaalmoeheid gaan. Er moeten drie factoren aanwezig zijn om 'corrosie beïnvloed door mechanische spanningen' mogelijk te maken, namelijk:

- 1) een trekspanning (toegepast- of restspanning) boven een bepaalde drempelwaarde
- 2) een metaal
- 3) een agressief medium

Spanningscorrosie (SCC: Stress Corrosion Cracking): Dit is een corrosiesoort waarbij het metaal gradueel zal barsten door de combinatie van statische trekspanning (toegepaste- of restspanning) en corrosie (Lynch, 2011). De barsten zullen zich voortbewegen langs de korrelgrenzen van het materiaal. Vaak vertonen metalen die onderhevig zijn aan spanningscorrosie een goede resistentie tegen uniforme corrosie. Hierdoor zal een groot deel van het blootgestelde oppervlak onaangetast blijven bij spanningscorrosie. Het gevaar is dat er kleine barstjes ontstaan die lange tijd onopgemerkt blijven. Ze zullen de draagkracht van het metaal aanzienlijk verminderen. Dit kan leiden tot een plots falen van een onderdeel met ernstige gevolgen.

Waterstofbroosheid: Dit is een corrosiesoort die voorkomt bij koolstofstaal (Lynch, 2011). Tijdens de corrosie wordt waterstof (H_2) gevormd. Dit waterstof dringt binnen in het metaal om vervolgens te reageren met het aanwezige koolstof. Hierbij wordt methaangas (CH_4) gevormd, dat vervolgens uit het metaal ontsnapt. Het resultaat is dat het metaal een deel van zijn sterkte verliest en brozer wordt. Dit fenomeen doet zich voornamelijk voor bij lage temperaturen. De meeste metalen zullen niet gevoelig zijn voor waterstofbroosheid boven $150^\circ C$. Er moet drie voorwaarden aanwezig zijn opdat waterstofbroosheid zich kan voordoen:

- 1) De aanwezigheid en diffusie van waterstofatomen of ionen
- 2) Een metaal dat hier gevoelig voor is
- 3) Spanning

Metaalmoeheid: Dit is een corrosiesoort die tot stand komt door een combinatie van alternerende ladingen en een corrosief milieu (Yongchang & Jianqi, 2018) . De spanningen in het metaal moeten groter zijn dan een bepaalde drempelspanning opdat metaalmoeheid zich kan voordoen. Indien de spanningen onder deze drempelwaarde blijven, kan het metaal een onbeperkt aantal keren blootgesteld worden aan de alternerende ladingen. Metaalmoeheid resulteert in het plots en snel barsten van het metaal. Op het metaaloppervlak kunnen de typische strepen, die veroorzaakt worden door een periodieke voortbeweging van de barsten in het metaal, waargenomen worden.

Metaalmoetheid kan plaatsvinden zonder de aanwezigheid van een corrosief medium. Indien dit corrosief medium wel aanwezig is, zal de metaalmoetheid sneller en heviger zijn.

1.5.2 Tribocorrosie

Tribocorrosie komt voor door de combinatie van mechanische slijtage (schurende of erosie) en elektrochemische corrosie (Iguar Munoz, Espallargas, & Mischler, 2020).

Tribocorrosie kan onderverdeeld worden in twee categorieën op basis van het verschil in mechanische slijtage. In de eerste categorie is er schurende mechanische slijtage. In de tweede categorie is de mechanische slijtage veroorzaakt door erosie.

Schurende corrosie: Deze corrosievorm kan nog verder opgedeeld worden in twee verschillende groepen, namelijk (Ponthiaux, Wenger, & Celis, 2012):

- 1) 2 oppervlakken: waar twee verschillende lichamen tegen elkaar schuren.
- 2) 3 oppervlakken: waar schurende partikels gevangen zitten tussen twee oppervlakken die relatief bewegen ten opzichte van elkaar.

In beide gevallen zijn de oppervlakken onderhevig aan spanningen en gebeuren de bewegingen in een corrosief milieu. Schurende corrosie kan de passiveringslaag van een metaal aantasten, waardoor het verder kan corroderen.

Erosie-corrosie: Bij dit soort corrosie zal een stroom van een vloeistof over een metaaloppervlak stromen (Iguar Munoz, Espallargas, & Mischler, 2020). Partikels, aanwezig in de vloeistof, zullen inslaan op het metaaloppervlak. De snelheid en impact van erosie corrosie wordt bepaald door de volgende mechanische factoren:

- 1) de inslaghoek van de partikels op het oppervlak.
- 2) de kinetische energie van de partikels (deze wordt beïnvloed door de partikel grootte, partikel dichtheid en de impact snelheid).
- 3) de hardheid en vorm van de partikels.

1.5.3 Zandbank de Paardenmarkt

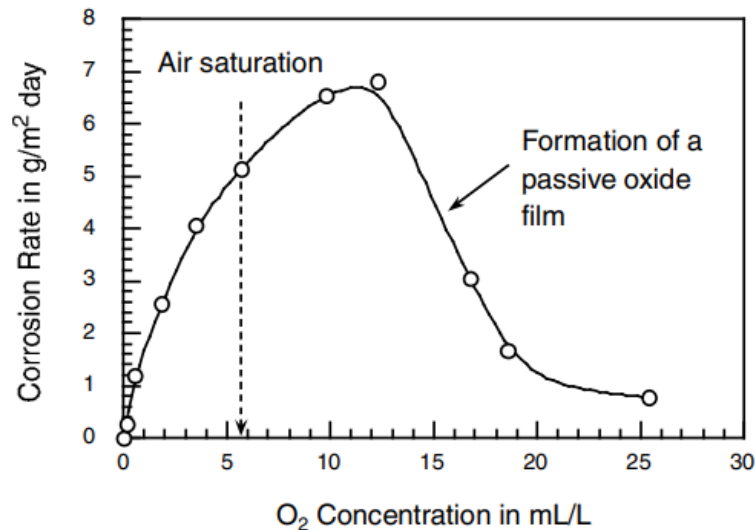
Het is mogelijk dat na het storten van de munitie op de zandbank de Paardenmarkt de bommen onderhevig waren aan erosie-corrosie. Ondertussen is het grootste deel van de munitie bedekt met een bodemlaag. Hierdoor zijn de bommen momenteel niet meer onderhevig aan erosie-corrosie.

2 Factoren die de corrosiesnelheid beïnvloeden in zeewater

In deze thesis wordt onderzocht hoe het corrosieproces versneld kan worden. Hiervoor is het belangrijk te weten welke parameters een invloed hebben op de corrosiesnelheid in zeewater. In dit hoofdstuk zullen deze factoren besproken worden.

2.1.1 Zuurstof

De hoeveelheid opgeloste zuurstof in zeewater speelt een belangrijke rol in het corrosieproces (Yongchang & Jianqi, 2018). Het zeeoppervlak staat in contact met de atmosfeer. Het contactoppervlak is groot en het zeeoppervlak wordt constant geroerd door toedoen van de golven en de wind. Hierdoor is de hoeveelheid opgelost zuurstof in zeewater groot. Zuurstof kan ook in het zeewater terecht komen door de fotosynthese van aquatische biota. Men kan algemeen aannemen dat de bovenste laag van het zeewater gesatureerd is met zuurstof.



Figuur 4 Effect van zuurstofconcentratie op de corrosiesnelheid van zacht staal in traag bewegend gedistilleerd water

Bron: McCafferty, 2010

In Figuur 4 wordt de relatie weergegeven tussen de corrosiesnelheid ($\text{g/m}^2 \text{ dag}$ = gram per m^2 per dag) en de concentratie opgeloste zuurstof (ml/l) in gedistilleerd, traag bewegend water (McCafferty, 2010). De corrosiesnelheid zal toenemen bij een toenemende concentratie opgelost zuurstof tot er een maximum bereikt wordt (13 ml/l op Figuur 4). Wanneer de concentratie opgeloste zuurstof voorbij het maximum stijgt, zal de corrosiesnelheid terug afnemen. Dit wordt verklaard door de extra anodische reactie die optreedt, waarbij een beschermende oxidelaag (passiveringslaag) gevormd wordt op het ijzeroppervlak.

Tabel 1 Oplosbaarheid van zuurstof in zeewater (cm^3/L)

Bron: Bewerkt van Yongchang & Jianqi, 2018

Temperatuur (°C)	Zout concentratie (%)					
	0,0	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0
0	10,30	9,65	9,00	8,36	8,04	7,72
10	8,02	7,56	7,09	6,63	6,41	6,18
20	6,57	6,22	5,88	5,52	5,35	5,17
30	5,57	5,27	4,95	4,65	4,50	4,34

De hoeveelheid opgeloste zuurstof in zeewater is afhankelijk van het zoutgehalte, de temperatuur en de druk (Yongchang & Jianqi, 2018). De zuurstofconcentratie in zeewater met een zoutgehalte van 3% en een temperatuur van 20°C bedraagt 8 mg/L (= 5,52 cm^3/L). Tabel 1 geeft de relatie weer tussen de temperatuur, het zoutgehalte en de zuurstofconcentratie in zeewater. Bij een toename van het zoutgehalte of de temperatuur, zal de zuurstofconcentratie dalen in het zeewater. Koud water bevat meer zuurstof dan warm water en zoet water bevat meer zuurstof dan zout water. De hoeveelheid opgeloste zuurstof verandert met de druk en vandaar ook met de diepte. Vanaf de zeespiegel tot een diepte van 800 meter zal de zuurstofconcentratie afnemen. Op 800 meter diepte bereikt de zuurstofconcentratie zijn minimum. Dit komt omdat het zeeleven zuurstof verbruikt en door de decompositie van dode vissen en andere organismen die naar grote dieptes zinken. Van 800 tot 1000 meter diepte zal de

zuurstofconcentratie opnieuw stijgen. Op 1000 meter diepte is de zuurstofconcentratie ongeveer gelijk aan deze van het zeeoppervlak. Dit komt door de lage temperatuur en de hoge druk op deze diepten.

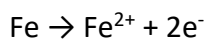
De gemiddelde opgeloste zuurstofconcentratie van het water in de buurt van de Paardenmarkt bedraagt 6,38 milliliter per liter zeewater (ICES, 2019). Deze waarde is gebaseerd op het gemiddelde van alle uitgevoerde metingen in de buurt van de Paardenmarkt tussen 1921 en 2019.

2.1.2 Chloorconcentratie

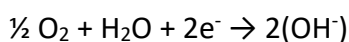
De aanwezigheid van chloorionen in het water heeft een invloed op de corrosiesnelheid. Chloorionen hebben een belangrijke rol bij putcorrosie en bij de oplosbaarheid van zuurstof in water (Mehdi, 2021). In zeewater bedraagt de concentratie chloorionen 3,1 tot 3,8 massaprocent.

Putcorrosie is een elektrochemisch proces dat plaatsvindt bij oneffenheden van de passiveringslaag (Prawoto, Ibrahim, & Wan Nik, 2009). Tijdens dit proces zal de passiveringslaag plaatselijk afgebroken worden. De aanwezigheid van chloorionen heeft een belangrijke invloed op dit proces aangezien putcorrosie alleen plaatsvindt boven een bepaalde elektrochemische potentiaal (critical pitting potential). Deze potentiaal neemt af naarmate de chloorconcentratie toeneemt.

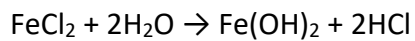
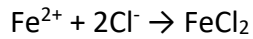
Bij putcorrosie vinden we aan de anode opgeloste ijzerionen. De anode bevindt zich ter hoogte van de lokale oneffenheid van de passiveringslaag (de put) (Ma, 2012):



De afgestane elektronen zullen naar de kathode vloeien waar ze worden opgenomen:

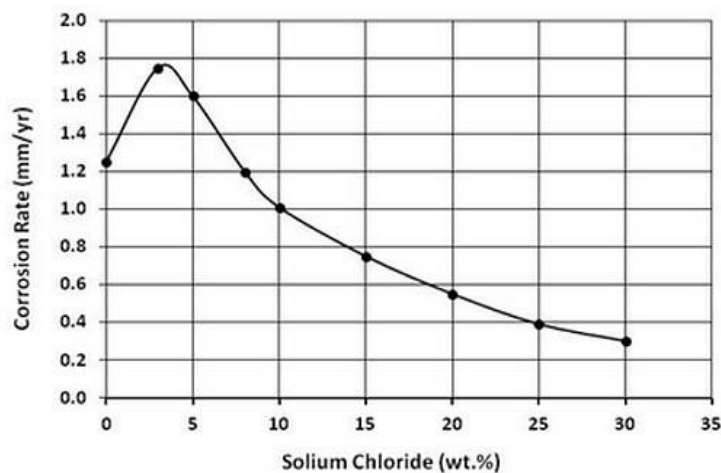


Hierdoor zal het elektrolyt dat zich in de put bevindt elektrisch positiever geladen worden in vergelijking met het elektrolyt dat zich rond de put bevindt. De positief geladen put zal vervolgens negatieve chloorionen aantrekken (Cl^{-}).



Hierdoor gaat de pH van het elektrolyt in de put dalen (zuurder worden) waardoor het proces nog verder zal versnellen. Er zullen zich corrosieproducten zoals $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vormen.

Eerder werd besproken dat de concentratie opgeloste zuurstof in het water een belangrijke factor is voor de corrosiesnelheid. De chloorconcentratie heeft op haar beurt een invloed op de oplosbaarheid van zuurstof in het water (Mehdi, 2021). De hoogste zuurstofconcentratie vinden we terug bij 3,5 massaprocent natriumchloride in het water. De corrosiesnelheid zal hier het hoogst zijn. Dit komt overeen met zeewater.



Figuur 5 Invloed NaCl op de corrosiesnelheid

Bron: Mehdi, 2021

De zandbank de Paardenmarkt bevindt zich in de Noordzee. Er zijn hier 3,1 tot 3,8 massaprocent chloorionen aanwezig. Een exacte waarde is niet bekend.

2.1.3 pH

Een eerste belangrijke bemerking is dat er geen algemeen verband gegeven kan worden tussen de pH en de corrosiesnelheid (Shallal, 2021). De relatie tussen beide moet voor elk metaal afzonderlijk onderzocht worden. Een tweede belangrijke bemerking is dat de pH afhankelijk is van de temperatuur. Bij 0 °C is de pH van gedistilleerd water ongeveer 7,47. Bij 25 °C is de pH 7 en bij een 100 °C is de pH 6,14.

De pH van een oplossing kan gedefinieerd worden als het negatieve logaritme van de concentratie aan waterstof ionen (weergegeven door (H^+) , uitgedrukt in mol/liter) die aanwezig zijn (Shallal, 2021):

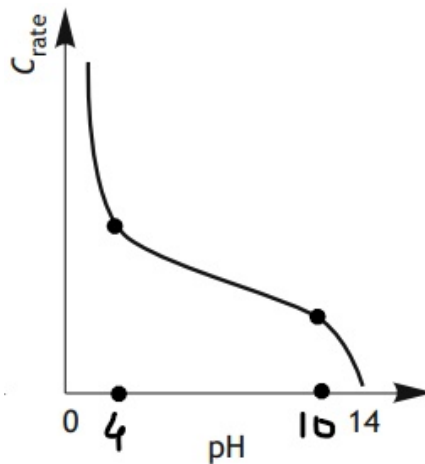
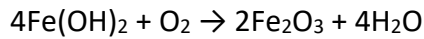
$$pH = -\log(H^+)$$

De pH is een maat voor de zuurtegraad van een waterige oplossing. De pH schaal gaat van 0 tot 14. Een pH waarde onder 0 en een pH waarde boven 14 zijn mogelijk. Een neutrale waterige oplossing bij kamertemperatuur heeft een pH van ongeveer 7. Zure oplossingen hebben een pH lager dan 7 en basische oplossingen hebben een pH hoger dan 7.

Wanneer de relatie tussen de corrosiesnelheid en de pH bekeken wordt, kunnen er enkele groepen van metalen onderscheiden worden (Groysman, 2010). Een eerste groep bevat ijzer (Fe), chroom (Cr) en mangaan (Mn). De relatie tussen de corrosiesnelheid en de pH voor deze groep wordt weergegeven in Figuur 6. De relatie tussen beide zal voor ijzer meer in detail besproken worden. Indien de oplossing een pH in het bereik van 4 tot 10 heeft, zal de corrosiesnelheid bijna onafhankelijk zijn van de pH van de oplossing (Shallal, 2021). Binnen dit bereik is de corrosiesnelheid vooral afhankelijk van de snelheid waarmee zuurstof reageert met waterstofgas waardoor het metaaloppervlak gedepolariseerd¹ wordt. Hierdoor kan de reductiereactie verder gaan. Voor oplossingen met een pH waarde onder 4 is ijzer(II)oxide (FeO) oplosbaar. Het ijzer(II)oxide zal oplossen in plaats van een afzetting op het metaaloppervlak te vormen. Door de afwezigheid van een beschermende oxide laag is het metaaloppervlak voortdurend in contact met de zure oplossing. Hierdoor zal de corrosiesnelheid veel groter zijn dan bij oplossingen met een hogere pH waarde. Bovendien wordt in zure oplossingen met een pH lager dan 4 waterstofgas gevormd. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de corrosiesnelheid niet meer alleen afhangt van zuurstof depolarisatie (wat het geval was bij oplossingen met een pH tussen 4 en 10), maar ook van de vorming van waterstofgas. Indien we een

1 In het polarisatieproces wordt waterstofgas gevormd. Hierdoor krijgt de kathode een bescherm laag en wordt het corrosieproces afgeremd. Opgeloste zuurstof reageert met het waterstofgas dat zich rond de kathode bevindt waardoor het corrosieproces verder gaat. Dit laatste wordt zuurstof depolarisatie genoemd (Yongchang & Jianqi, 2018).

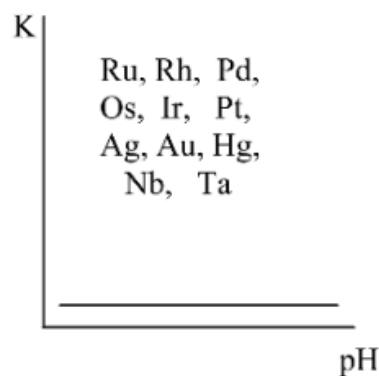
oplossing hebben met een pH waarde van 10 of hoger zien we dat de corrosiesnelheid afneemt naarmate de pH toeneemt. Dit komt omdat zuurstof zal reageren met ijzer(II)hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) in de oxide laag op het metaaloppervlak. Hierdoor wordt het meer beschermende ijzer(III)oxide (Fe_2O_3) gevormd. Dit gebeurt volgens onderstaande reactie:



Figuur 6 Relatie corrosiesnelheid en pH van Fe, Cr en Mn

Bron: Bewerkt van Pedferri, 2018

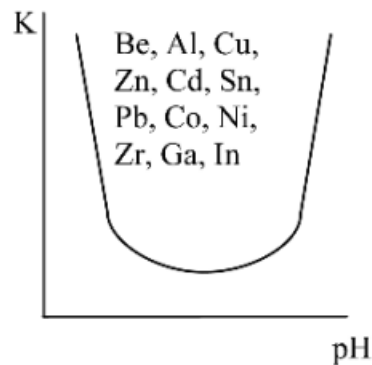
In Figuur 7 wordt de relatie tussen de corrosiesnelheid (K) en de pH gegeven voor goud (Au), zilver (Ag), Platinum (Pt), palladium (Pd), rhodium (Rh), ruthenium (Ru), kwik (Hg), tantaal (Ta), niobium (Nb), osmium (Os) en iridium (Ir) (Groysman, 2010). Deze groep van metalen zijn resistent.



Figuur 7 Relatie corrosiesnelheid en pH van Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag, Au, Hg, Nb, Ta

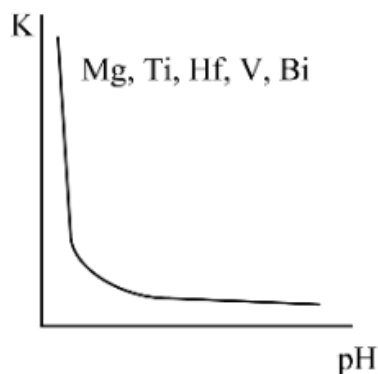
Bron: Groysman, 2010

In Figuur 8 wordt de relatie tussen de corrosiesnelheid (K) en de pH gegeven voor beryllium (Be), aluminium (Al), koper (Cu), zink (Zn), cadmium (Cd), tin (Sn), lood (Pb), kobalt (Co), nikkel (Ni), zirkonium (Zr), gallium (Ga) en indium (In) (Groysman, 2010). Deze groep worden de amfotere metalen genoemd omdat ze zowel in een zuur als in een basisch milieu corroderen. In Figuur 8 is te zien hoe de corrosiesnelheid toeneemt, zowel aan de basische als aan de zure kant van de pH schaal. De corrosiesnelheid is onafhankelijk van de pH in een oplossing met een neutraal bereik. Dit neutrale bereik is anders voor elk van de metalen uit deze groep. Zo zal aluminium resistent zijn in het pH bereik van 4,5 tot 8,3. Zink, daarentegen, zal resistent zijn in het pH bereik van 6,5 tot 12.



Figuur 8 Relatie corrosiesnelheid en pH van Be, Al, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Co, Ni, Zr, Ga, In

Bron: Groysman, 2010

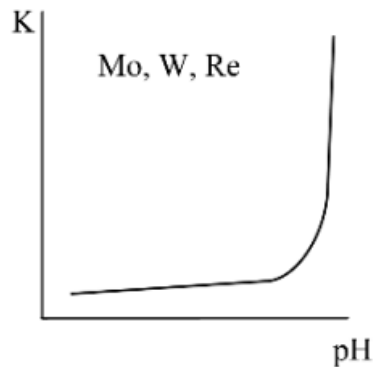


Figuur 9 Relatie corrosiesnelheid en pH van Mg, Ti, Hf, V, Bi

Bron: Groysman, 2010

In Figuur 9 wordt de relatie weergegeven tussen de corrosiesnelheid en de pH voor magnesium (Mg), titanium (Ti), hafnium (Hf), vanadium (V) en bismut (Bi) (Groysman, 2010). Deze groep metalen zullen bij een lage pH (zuur milieu) een grote corrosiesnelheid hebben. Ze zijn resistent in neutrale en basische milieus.

In Figuur 10 wordt de relatie tussen de corrosiesnelheid en de pH gegeven voor molybdenum (Mo), wolfram (W) en renium (Re) (Groysman, 2010). Deze groep metalen ondervindt een grote corrosiesnelheid in basische milieus (hoge pH). Ze zijn resistent in neutrale en zure milieus.



Figuur 10 Relatie corrosiesnelheid en pH van Mo, W, Re

Bron: Groysman, 2010

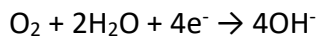
De pH van het zeewater voor de Belgische kust bedraagt 7,8 (Vlaamse Milieumaatschappij, 2020). Dezelfde pH wordt verwacht op de zandbank de Paardenmarkt.

2.1.4 Temperatuur

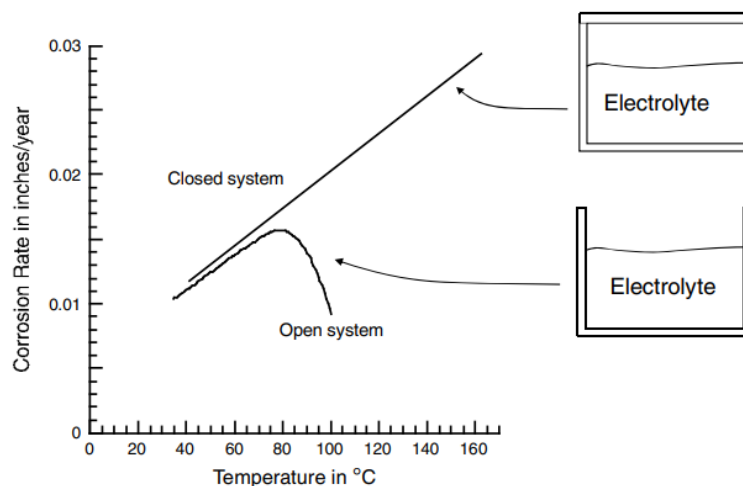
Figuur 11 toont de relatie tussen de corrosiesnelheid en de temperatuur voor een metaal in een waterige oplossing (McCafferty, 2010). Het verloop zal anders zijn voor een open systeem (in contact met de atmosfeer) en een gesloten systeem.

Bij een open systeem zal de corrosiesnelheid initieel toenemen met een stijgende temperatuur tot een bepaald maximum bereikt wordt. Voor ijzer ligt dit maximum op

80°C. Na dit punt zal de corrosiesnelheid terug afnemen. Dit komt omdat er twee mechanismen tegelijk aan het werk zijn. Het eerste mechanisme gaat over de diffusie van zuurstof. Wanneer het elektrolyt in contact staat met de atmosfeer gaan O₂ moleculen oplossen in het elektrolyt, waarna diffusie zal plaatsvinden. Hierdoor zijn de opgeloste zuurstof moleculen uniform verdeeld in het elektrolyt. Vervolgens ondergaan de O₂ moleculen de reductie bij het metaaloppervlak volgens volgende reactie:



Hoe hoger de temperatuur, hoe makkelijker de diffusie van zuurstof gebeurt en hoe hoger de corrosiesnelheid zal zijn. Tot het maximum op Figuur 11 zal dit eerste mechanisme dominant zijn. Het tweede mechanisme gaat over de concentratie opgeloste zuurstof. Deze neemt af met een stijgende temperatuur. Een lagere concentratie opgelost zuurstof gaat gepaard met een lagere corrosiesnelheid. Dit tweede mechanisme is dominant na het maximum op Figuur 11.



Figuur 11 Relatie tussen de corrosiesnelheid en temperatuur voor een metaal in een waterige oplossing (open systeem en gesloten systeem)

Bron: McCafferty, 2010

In een gesloten systeem met een elektrolyt dat zuurstof bevat, zal de corrosiesnelheid stijgen met een stijgende temperatuur (McCafferty, 2010). Dit komt doordat opgeloste zuurstofmoleculen die verdampen niet kunnen ontsnappen in de atmosfeer. De verdampende zuurstofmoleculen zullen zich boven het vloeistofoppervlak verzamelen. Hierdoor zal de druk op het vloeistofoppervlak toenemen, waardoor de concentratie

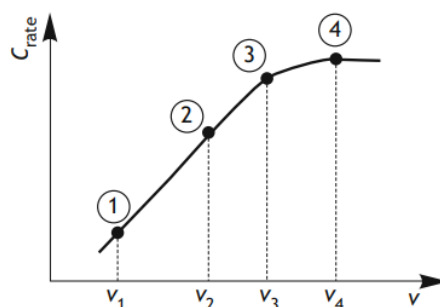
opgeloste zuurstof in het electrolyt weer zal toenemen en daardoor ook de corrosiesnelheid zal toenemen.

De temperatuur op de bodem van de zandbank de Paardenmarkt is niet bekend. De temperatuur van het oppervlaktewater voor de Belgische kust is echter wel bekend. Deze heeft een gemiddelde waarde van 12,5°C (Vlaamse Milieumaatschappij, 2022).

2.1.5 Stroomsnelheid

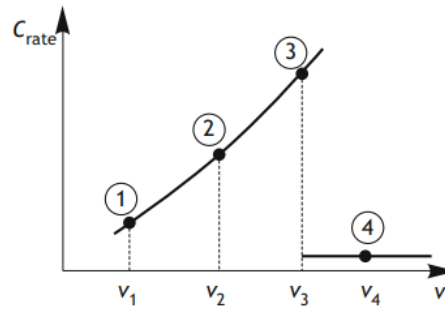
In verschillende studies zijn andere effecten van de stroomsnelheid op de corrosiesnelheid vastgesteld (Liang e.a., 2013). Een eerste vaststelling is dat een toename van de stroomsnelheid ervoor zorgt dat er meer zuurstof wordt aangevoerd voor de corrosiereacties. Een tweede vaststelling is dat bij een hogere stroomsnelheid de dikte van de diffusie laag, bestaande uit opgelost zuurstof, afneemt. Hierdoor neemt de corrosiesnelheid toe bij een toenemende stroomsnelheid. Dit wordt aangegeven op Figuur 12 en Figuur 13 met een stijging van de corrosiesnelheid van punt 1 naar punt 3.

Wanneer de stroomsnelheid nog verder stijgt, komen verschillende studies tot andere conclusies (Liang e.a., 2013). Liang e.a. stellen vast dat bij nog hogere stroomsnelheden er een combinatie van erosie en corrosie optreedt, met zeer hoge corrosiesnelheden tot gevolg. Mogelijke oxidelaagjes kunnen hierdoor verwijderd worden. Het effect van erosie is nog groter indien er zich vaste deeltjes, zoals zand, in het water bevinden. Liang e.a. concluderen dat de corrosiesnelheid toeneemt wanneer de stroomsnelheid nog verder stijgt. In Figuur 12 zal de corrosiesnelheid toenemen van punt 3 naar punt 4.



Figuur 12 Invloed van de stroomsnelheid op de corrosiesnelheid, waarbij erosie optreedt

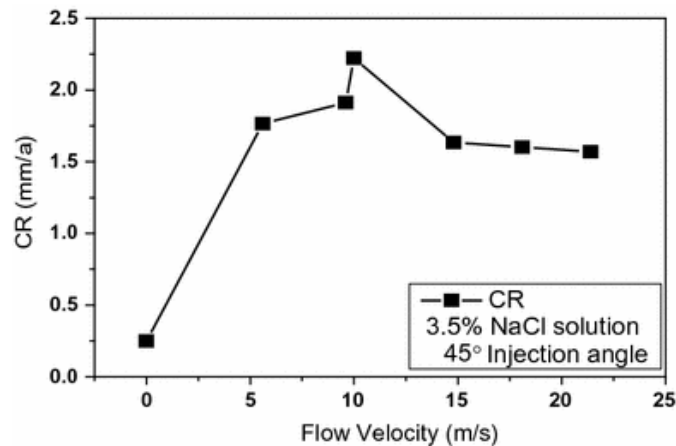
Bron: Pedferri, 2018



Figuur 13 Invloed van de stroomsnelheid op de corrosiesnelheid, waarbij een passiveringslaag gevormd wordt

Bron: Pedferri, 2018

Li, Zhang, & Cheng komen dan weer tot de conclusie dat er zich een passiveringslaag vormt bij hogere stroomsnelheden. Dit zijn stroomsnelheden boven de kritische stroomsnelheid (Li, Zhang, & Cheng, 2017). De corrosiesnelheid zal volgens deze studies toenemen met een toenemende stroomsnelheid tot de kritische stroomsnelheid bereikt is. In Figuur 13 wordt dit geïllustreerd door een toename van de corrosiesnelheid van punt 1 naar punt 3. Bij stroomsnelheden boven de kritische stroomsnelheid zal de corrosiesnelheid terug afnemen. Dit kan verklaard worden doordat er steeds meer zuurstof afgeleverd wordt bij het elektrode oppervlak, waardoor er een passiveringslaag gevormd zal worden. De passivering vindt plaats doordat zuurstof zal deelnemen in de anodische reacties. Het corrosieproces verandert dan van een kathodisch gecontroleerd proces naar een anodisch gecontroleerd proces. Door de vorming van deze passiveringslaag zal de corrosiesnelheid afnemen bij een toenemende stroomsnelheid (boven de kritische stroomsnelheid). In Figuur 13 daalt de corrosiesnelheid van punt 3 naar punt 4. In Figuur 14 wordt dit geïllustreerd aan de hand van een voorbeeld waarbij 13Cr roestvrij staal zich in een 3,5% NaCl oplossing bevindt. In eerste instantie zal de corrosiesnelheid toenemen met een toenemende stroomsnelheid. Na de kritische stroomsnelheid (10 m/s) zal er zich een passiveringslaag vormen en zal de corrosiesnelheid afnemen bij een verder stijgende stroomsnelheid.



Figuur 14 Invloed stroomsnelheid op corrosiesnelheid

Bron: (Li, Zhang, & Cheng, 2017)

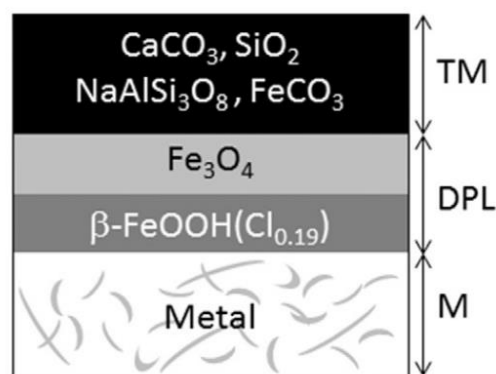
De invloed van de stroomsnelheid op de corrosiesnelheid zal dus verschillend zijn afhankelijk van de vorming van een passiveringslaag of het optreden van erosie-corrosie.

De munitie op de zandbank de Paardenmarkt is ondertussen volledig bedekt met sediment (FOD Volksgezondheid, 2022). Hierdoor heeft de stroomsnelheid geen invloed meer op het corrosieproces.

2.1.6 Concretie

Metaal gelegen in zeewater corrodeert niet overal even snel (Melchers, 2021). Het corrosieproces wordt vertraagd wanneer er zich kalkafzettingen in de corrosieproducten bevinden. Deze kalkafzettingen zijn calciëet (calcium carbonaat, CaCO_3) en sideriet (ijzer(II)carbonaat, FeCO_3). Deze kalkhoudende roestlaag heeft een lage doorlaatbaarheid waardoor de anodische en kathodische zones gescheiden worden. Deze roestlaag heeft ook een lage geleidbaarheid waardoor corrosiestromen bemoeilijkt worden. Een voorwaarde voor deze kalkafzettingen is het overschrijden van de oplosbaarheidslimiet van het zeewater voor carbonaten. Dit kan bereikt worden door een verlaging van de watertemperatuur, een stijging van de pH of door een instroom van voldoende carbonaten. Dit komt zelden voor in open zee maar deze condities kunnen zich wel voordoen in kustgebieden.

In eerste instantie zal er zich calciet (CaCO_3) vormen in de corrosielaag. Dit zal reageren met ijzerionen om sideriet (FeCO_3) te vormen. Het sideriet heeft een hoge dichtheid en zal ervoor zorgen dat de doorlaatbaarheid voor zuurstof bemoeilijkt wordt. Het resultaat is een lagere corrosiesnelheid. Een belangrijke kanttekening die hierbij gemaakt moet worden is dat de aanwezigheid van kalkrijk materiaal niet voldoende is opdat concretie zich voordoet. Er moet een effectieve kalkafzetting op de corrosielaag plaatsvinden. Deze effectieve kalkafzetting kan bijvoorbeeld belemmerd worden wanneer er een sterke stroming aanwezig is (erosie mechanisme).



Figuur 15 Model van Neff

Bron: Bethencourt, Fernández-Montblanc, Izquierdo, González-Duarte, & Muñoz-Mas, 2018

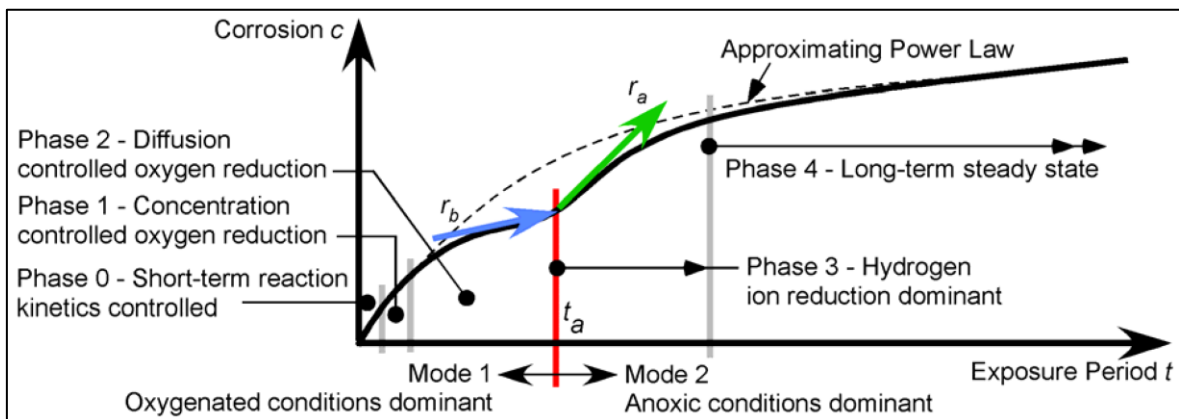
In Figuur 15 wordt het model van Neff (2005) schematisch afgebeeld. Dit model beschrijft de corrosielaag van oude ijzeren artefacten op lange termijn. Het bestaat uit 3 zones. De eerste zone is het metaal (M). De tweede zone is de Dense Product Layer (DPL). Dit is een goed gekristalliseerde corrosielaag welke voornamelijk bestaat uit ijzeroxides (magnetiet, Fe_3O_4), oxyhydroxides, chlorides en carbonaten. Onder oxyhydroxides wordt onder andere lepidocrociet ($\gamma\text{-FeOOH}$), akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$, dit bevat chloor) en goethiet ($\alpha\text{-FeOOH}$) gerekend. De DPL is compacter dan de buitenste corrosielaag. De derde laag is de Transformed Medium (TM). Deze zone bevat zowel corrosieproducten als partikels uit het milieu waar het metaal zich in bevindt. In de Transformed Medium kan een concretielaag gevormd worden.

DOVO heeft enkele bommen uit de zee gehaald bij de zandbank de Paardenmarkt. Deze bommen hadden een moeilijk te verwijderen, harde laag (DOVO, 2023). Vermoedelijk is dit een concretielaag.

3 Melchers' model: de bi-modale trend en fasen van corrosieverlies in functie van de tijd

In het vorige hoofdstuk werden de factoren besproken welke een invloed hebben op de corrosiesnelheid van metalen in zeewater. In dit hoofdstuk zal de corrosiesnelheid van metalen in zeewater over een langere periode (enkele decennia tot meer dan 100 jaar) onderzocht worden. Is de corrosiesnelheid constant in de tijd?

Rob Melchers beschrijft het corrosieproces over een lange periode aan de hand van een bi-modaal model (Melchers, 2012). In Figuur 16 wordt het corrosiemodel van Melchers weergegeven. Op de horizontale as staat de blootstellingsduur en op de verticale as staat de corrosie. Het is een bi-modaal model, wat wil zeggen dat het corrosieproces onderverdeeld kan worden in twee belangrijke delen. Het eerste deel is het aerobe deel (zuurstofrijk). Het tweede deel is het anaerobe deel (zuurtoefarm). Het proces kan nog verder opgedeeld worden in vijf fasen (fase 0 tot 4). Het aerobe deel bestaat uit fase 0 tot 2 en het anaerobe deel bestaat uit fase 3 en 4.



Figuur 16 Bi-modale trend en fasen van corrosieverlies in functie van de tijd

Legende: c : corrosie

t : blootstellingsduur

t_a : tijdstip overgang van aerobe naar anaerobe deel

r_b : corrosiesnelheid vlak voor overgang naar anaerobe deel

r_a : corrosiesnelheid vlak na overgang naar anaerobe deel

Bron: Melchers, 2018

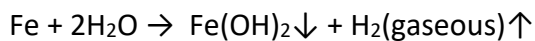
Het aerobe deel van het model, waarbij er opgeloste zuurstof aanwezig is in het zeewater, start bij fase 0. (Melchers, 2012). Dit is een zeer korte fase, ze duurt meestal maar enkele dagen. Deze fase bestaat uit de activatie van het corrosieproces en heeft verder weinig invloed op de lange termijn. Ze bestaat uit bacteriële en elektrochemische corrosieprocessen. Er worden anodische en kathodische zones gevormd op het metaal waardoor er verschillende corrosiecellen ontstaan (Melchers & Jeffrey, 2005). Initieel stijgt de corrosiesnelheid in deze fase zeer snel maar na verloop van tijd zal ze afzwakken.

Bij fase 1 wordt de corrosiesnelheid beïnvloed door de concentratie opgeloste zuurstof in het zeewater en de mate waarin dit zuurstof het metaaloppervlak bereikt (Melchers, 2003). In het begin van fase 1 hebben er zich nog geen corrosieproducten (roest) afgezet op het metaaloppervlak en bereikt het opgeloste zuurstof makkelijk het metaaloppervlak (Melchers & Jeffrey, 2005). Naarmate fase 1 vordert, zal er zich een steeds dikkere laag corrosieproducten op het metaaloppervlak afzetten. Hierdoor bereikt het opgeloste zuurstof steeds moeilijker het metaaloppervlak en zal er een overgang naar fase 2 plaatsvinden. Fase 1 is een lineaire functie zolang de temperatuur van het zeewater ongeveer constant blijft (Melchers, 2003).

De overgang van fase 1 naar fase 2 kan als volgt verklaard worden. Tijdens fase 1 zal het metaal verder corroderen waardoor er zich een steeds dikkere laag met corrosieproducten op het metaaloppervlak zal vormen (Melchers & Jeffrey, 2005). Hierdoor zal een steeds grotere concentratie aan opgeloste zuurstof nodig zijn om het zuurstof door de laag met afgezette corrosieproducten te krijgen door diffusie. De snelheid waarmee zuurstof door deze laag geraakt (zuurstofdiffusie) zal de limiterende factor worden in het corrosieproces. Dit is fase 2 van het model. In Figuur 16 kan waargenomen worden dat fase 2 niet lineair verloopt, zoals het geval was in fase 1. In het begin van fase 2 is de stijging in de corrosiesnelheid groot maar deze vlakt na verloop van tijd af.

Fase 2 zal eindigen wanneer de zuurstofdiffusie naar het metaaloppervlak stopt door de steeds dikker wordende laag met corrosieproducten (Melchers & Jeffrey, 2005). Er zal een overgang plaatsvinden van het aerobe deel naar het anaerobe deel van het model. In de praktijk zal dit niet gelijktijdig over het hele metaaloppervlak plaatsvinden. Dit is te wijten aan het niet-uniforme karakter van de corrosielaag en de aanwezigheid van bacteriën en organisch materiaal die voor een anaerobe omgeving zorgen. Anaerobe bacteriën kunnen goed gedijen in omstandigheden waarbij er nog een kleine hoeveelheid aerobe bacteriën aanwezig zijn. Deze kunnen als energiebron gebruikt worden. De overgang van fase 2 naar fase 3 gebeurt geleidelijk. Bij de overgang naar fase 3 wordt vaak een kleine aerobe corrosiesnelheid opgemeten.

Bij fase 3 zal zuurstof vervangen moeten worden als elektronen acceptor (Melchers, 2014). Waterstofionen zullen dienst doen als de nieuwe elektronen acceptor. Dit gebeurt door kathodische reacties waarbij water gedissocieerd wordt en er een waterstofreductie plaatsvindt waarbij er waterstof (H₂) vrijkomt. Dit kan worden weergegeven door volgende reactie:



Daarnaast kunnen bacteriën ook een rol spelen tijdens fase 3. Sulfaat Reducerende Bacteriën (SRB) kunnen voor microbieel geïnduceerde corrosie (MIC) zorgen.

Bij de overgang van fase 2 naar fase 3 (overgang van aerobe deel naar anaerobe deel) wordt een stijging van de corrosiesnelheid waargenomen ($r_a > r_b$ op Figuur 16) (Melchers, 2014). Vlak voor het einde van fase 2 ($t < t_a$) wordt de corrosiesnelheid bepaald door de inwaartse diffusie van zuurstof door de corrosielaag. Vlak na het begin van fase 3 ($t > t_a$) wordt de corrosiesnelheid bepaald door de uitwaartse diffusie van waterstof. Aangezien de tijd om van fase 2 naar fase 3 te gaan kort is, zal er niet veel veranderen aan de dikte van de corrosielaag. Bijgevolg zal de verandering in de corrosiesnelheid op tijdstip t_a het gevolg zijn van de verandering van zuurstofdiffusie naar waterstofdiffusie. De diffusiesnelheid van een element is omgekeerd evenredig met de vierkantswortel van zijn moleculaire massa (Melchers, 2014). De moleculaire massa van waterstof (H₂) is 2 en de

moleculaire massa van zuurstof (O_2) is 32. De verhouding van de diffusiesnelheid van zuurstof ten opzichte van waterstof ($O_2:H_2$) is 1:4 aangezien:

$$(1/\sqrt{32}): (1/\sqrt{2}) = 1:4$$

Hieruit kan geconcludeerd worden dat de diffusiesnelheid (en ook de corrosiesnelheid) toeneemt met een factor 4 bij de overgang van fase 2 naar fase 3.

Tijdens fase 3 speelt de waterstofreductie (en de mogelijke bacteriële activiteit) een belangrijke rol. De corrosielaag zal tijdens fase 3 sterk toenemen waardoor de diffusie van de nodige factoren voor verdere corrosie steeds moeilijker wordt (Melchers, 2014). Hierdoor zal de corrosiesnelheid tijdens fase 3 initieel hoog zijn maar na verloop van tijd afzwakken.

De corrosiesnelheid zal evalueren naar een constante waarde in fase 4 (Melchers, 2014). Dit komt omdat de watermoleculen groter zijn dan de waterstofmoleculen. Hierdoor wordt de inwaardse diffusie van water de limiterende factor in het corrosieproces. Een andere mogelijkheid is dat de uitwaardse diffusie van ijzer(II)-ionen en ijzer(III)-ionen de limiterende factor in het corrosieproces worden. De exacte mechanismen die hierachter schuilgaan dienen nog verder onderzocht te worden.

Het experiment in Oostende voor het DISARM project geeft resultaten over het corrosieproces op korte termijn. Om conclusies te trekken voor de munitie op de Paardenmarkt moeten deze resultaten geëxtrapoleerd worden naar een lange termijn. Dit vergroot het risico op onnauwkeurigheid. Tussentussen op de grafiek die Melchers model beschrijft, kan de extrapolatie nauwkeuriger maken. In deze thesis zal er gezocht worden naar methoden om deze tussentussen te identificeren.

4 Analyse van een oude corrosielaag

In deze thesis wordt gezocht naar methoden om metaal kunstmatig te verouderen. Om deze methoden te testen is het noodzakelijk om een referentie te hebben. In dit hoofdstuk worden de eigenschappen en samenstelling van een oude corrosielaag besproken. Een literatuurstudie werd uitgevoerd met wetenschappelijke artikels over lang lopende corrosieonderzoeken en artikels waarin oude scheepswrakken onderzocht werden.

4.1 Corrosielaag 6-11 jaar van carbon steel in zeewater

De corrosielaag van carbon steel (meer specifiek S355GP, S355NL en TU250B) in zeewater bereikt na 6 tot 11 jaar een laagdikte van enkele millimeters en kan lokaal 1 centimeter of meer bedragen (Refait, Grolleau, Jeannin, Rémazeilles, & Sabot, 2020). De corrosielaag bestaat uit een onderliggende en bovenliggende laag. Bovenop de corrosielaag, bevindt er zich een biofouling laag. Deze biofouling bestaat voornamelijk uit zand, klei, fragmenten van schelpen en macro-organismen. De bovenliggende corrosielaag heeft een oranje-bruine kleur. Deze bestaat vooral uit Fe(III)-oxyhydroxides (FeOOH). De onderliggende corrosielaag heeft een zwarte kleur. Deze bestaat voornamelijk uit Fe(II)-gebaseerde corrosieproducten gemixt met magnetiet (Fe_3O_4). De Fe(II)-gebaseerde corrosieproducten reageren met zuurstof en vormen de Fe(III)-oxyhydroxides (de oranje-bruine bovenliggende laag). Na 6 tot 11 jaar zal deze onderliggende zwarte laag veel dikker zijn dan de oranje bovenliggende laag. Dit is omdat er bijna geen zuurstof meer tot bij het metaaloppervlak en de zwarte laag komt. De reden hiervoor is dat de aerobe micro-organismen, die zich in de biofouling laag en de oranje laag bevinden, al het zuurstof consumeren. Het weinige zuurstof dat de zwarte laag bereikt, zal gebruikt worden om Fe(II)-gebaseerde corrosieproducten om te zetten in Fe(III)-oxyhydroxides en magnetiet.

4.2 Corrosielaag 16 jaar van carbon steel in zeewater

In het onderzoek van Zhu, Huang, Lin, & Liu (2008) werden 8 soorten metaal onderzocht. Ze werden gedurende 16 jaar bestudeerd (1986-2002). De 8 metaalsoorten werden op 4 verschillende locaties (Qingdao, Zhoushan, Xiamen en Yulin) geplaatst. Bij elke locatie werden de 8 soorten in 3 verschillende zones geplaatst (splash zone, tidal zone en full immersion zone). Voor deze thesis zal er gekeken worden naar de metaalsoort carbon steel (Q235) in de full immersion zone.

Tabel 2 geeft de testresultaten voor Q235 in de full immersion zone voor de 4 verschillende locaties. In het artikel werd geconcludeerd dat het corrosieproces relatief snel gaat in de eerste 4 jaar. Na deze periode stabiliseerde de corrosiesnelheid. Dit kan in Tabel 2 waargenomen worden bij Qingdao. Hier was de gemiddelde corrosiesnelheid na 1 jaar 0,19 mm/jaar. Na 4 jaar was dit gemiddeld 0,14 mm/jaar. Na de eerste 4 jaar stabiliseerde de corrosiesnelheid. Na 8 jaar bedroeg deze gemiddeld 0,11 mm/jaar en na 16 jaar 0,10 mm/jaar. Bij de andere 3 locaties werd een gelijkaardig proces waargenomen. In Tabel 2 wordt ook de maximaal gemeten pitting diepte gegeven. De reden dat een maximale waarde soms groter was op een eerder gemeten tijdstip (bijvoorbeeld bij Yulin was de maximale waarde groter na 8 jaar dan na 16 jaar) was omdat dit op verschillende testcoupons gemeten werd en niet op dezelfde testcoupons.

Tabel 2 Data Q235 in de full immersion zone voor de 4 locaties

Bron: Bewerkt van Zhu, Huang, Lin, & Liu, 2008

Station	Blootstellingsduur (jaar)	Gemiddelde corrosiesnelheid (mm/jaar) voor Q235	Maximaal gemeten pitting diepte (mm) voor Q235
Qingdao	1	0,19	0,80
	4	0,14	1,72
	8	0,11	2,25
	16	0,10	2,70
Zhoushan	1	0,19	0,83
	4	0,16	1,95
	8	0,14	4,16
Xiamen	1	0,22	1,06
	4	0,11	2,35
	8	0,09	3,02
	16	0,09	2,90
Yulin	1	0,10	1,67
	4	0,07	2,90
	8	0,06	4,12
	16	0,07	3,79

4.3 Analyse van oude corrosie lagen van ijzer en staal in zeewater met kalkafzettingen

In het onderzoek van Melchers werd er gezocht naar het corrosiegedrag van ijzer en staal in zeewater met kalkafzettingen (Melchers, 2021). Hiervoor heeft Melchers informatie uit de literatuur gebundeld en bestudeerd. De aanzet om deze analyse te maken was het onderzoek van De Baere e.a. (2021), waarin verschillende scheepswrakken onderzocht werden. Deze scheepswrakken lagen voor verschillende perioden (tot 105 jaar) op de zeebodem voor de Belgische kust. De corrosielaag van deze scheepswrakken vertoonde de aanwezigheid van kalkafzettingen. Hierdoor werd er een lage corrosiesnelheid waargenomen. Deze bedroeg 0,016 mm per jaar. Dit is een aanzienlijk lagere corrosiesnelheid dan de waargenomen 0,06 mm per jaar in de Stille oceaan bij een blootstelling van meer dan 100 jaar (Melchers, 2021). Melchers kwam uit op een corrosiesnelheid van 0,05 mm per jaar tot 0,06 mm per jaar om het lange termijn deel van zijn bi-modale corrosiemodel op te bouwen. Deze hogere corrosiesnelheden werden waargenomen in milieus waar geen kalkafzettingen aanwezig waren. Dit vastgestelde verschil in de corrosiesnelheid was de aanzet om het corrosieproces over een langere periode te bestuderen in milieus waar kalkafzettingen voorkomen.

Voor zijn onderzoek werden scheepswrakken en ankers bestudeerd, afkomstig uit 34 verschillende sites (Melchers, 2021). In Tabel 3 worden de 34 sites opgesomd samen met de blootstellingsduur, het metaalsoort, de diepte, de gemiddelde temperatuur en het corrosieverlies van de onderzochte scheepswrakken en ankers. De onderzochte metalen waren smeedijzer (gebruikt bij de constructie van oude schepen), gietijzer (gebruikt voor de constructie van kanonnen) en zacht en laag gelegeerd staal (gebruik bij de constructie van modernere schepen).

Tabel 3 Sites die gebruikt werden voor Melchers onderzoek

Legende: S: staal

MS: zacht staal

WI: smeedijzer

CI: gietijzer

Bron: Melchers, 2021

Site No.	Description	Details	Exposure Period (y)	Metal Type	Depth (m)	Avg. Water Temp T (°C)	Corrosion Loss (mm)	Corrosion Loss at Standardized T (mm)
		Belgian North Sea:						
1	Sabrina II	Fishing vessel	43	S	15	12.5	0.93	0.93
2	Garden City	Cargo ship	46	S	15	12.5	1.54	1.54
3	Birkenfels	Cargo ship (measured February 2015)	49	S	20	12.5	1.15	1.15
4	Birkenfels (2)	Cargo ship (measured July 2015)	52	S	20	12.5	1.20	1.20
5	Torpilleur B	Torpedo boat	79	S	16	12.5	1.73	1.73
6	UB-111 Fairy	WW1 German submarine	97	S	16	12.5	1.58	1.58
7	U-61	WW1 German submarine	100	S	0	12.5	1.64	1.64
8	U-11	WW1 German submarine (May 2015)	101	S	11	12.5	2.57	2.57
9	U-11 (2)	WW1 German submarine (July 2019)	105	S	11	12.5	2.38	2.38
10	Reinforcement bars	Steel bars from 1944 storm-damaged concrete caissons, Normandy coast (F)	75	MS		12.5	~1.5	~1.5
11	Reinforcement bars	Ditto, continuously exposed to running seawater, no calcareous deposits, little rust	75	MS			~7.5	
12	Ravenna Harbor, Italy	Steel sheet piling. Ultrasonic measurements	25 (nom)	MS	0-10	15.5	0.5-1.0	0.7
13	Wrecks of warships, Chuuk Lagoon, Micronesia	Hull plates sampled, various depths. "Coral encrusted wrecks"	60 (nom)	S	5-39	30	[6.5-8.4 up to 11.6]	
14	USS Arizona, Pearl Harbor, HI	Side-plates sampled	61	S	4-10	~25	1.8-2.5	1.4-1.8
15		Ditto, near water surface	61	S	1.5		[3.6-5]	
16	St. George's boatyard, Bermuda	Meyer wreck. Unidentified wrought iron British gunboat	104	WI	3-5.5	~30	4.8 [-7.6]	3.0
17	USS Monitor, 23 km off Cape Hatteras, NC	Sank 1862. Turret plates examined 2002	140	WI	80	~15	~2.2	~2.1
18	James Matthews wreck, off Cockburn Sound, WA	Buried in calcareous sands. Iron deck knees examined 2001. Erosive surf zone exposure	160	WI	1-3	22	[25]	
19	Akko, Israel	Cast iron cannon balls	160			~20	3.3-3.6	2.6
20	HMS Investigator, Western Australia	Anchors, Archipelago of the Recherche	170	WI		~20	4 [9]	2.9
21	Anchor, Sydney Harbor	Unidentified location/source, Old Plan Admiralty type anchor	175	WI		~20	6	4.2
22	Anchor, Sydney Harbor	Near HMAS Penguin, Old Plan Admiralty type anchor	195	WI		~20	[11.9]	[8.5]
23	HMS Endeavour	Great Barrier Reef, Aust. Cast iron guns	200	CI		25	5.5	3.9
24	Ditto	Cast iron cannon balls		CI		25	5	3.6
25	Ditto	Cast iron ballast blocks		CI		25	6.4	4
26	W. Pacific, Micronesia	Estimate steel chain link recovered from coral reef was 25 mm diameter	200	WI	?	27	~6	~3.8
27	W. Pacific, Micronesia	Ditto, least corroded parts	200	WI		27	[-11]	[-6.9]
28	HMS Sirius, Cascade Bay, coral reef off Norfolk Island	Wrought iron anchor and cast iron ballast blocks. Highly corrosive and erosive surf zone microclimate	230	WI	1-6	27	[25-39]	
29	Anchor, Goa, India	Old Plan Admiralty type anchor	~250	WI	3-6	~30	9.4	4.9
30	Cast iron shot, Goa, India	Cast iron shot for 12 pounder cannons		CI	3-6	~30	8.2	4.3
31	Cannons, Isle of Mull	Scotland, cast iron cannons	347	CI		10	3.8	4.3
32	Anchor, Ladby (DK)	Viking style anchor (in ship burial site)	~1,100	WI		~5	6.6	8.8±2.5
33	Chain, Ladby (DK)	Viking style chain (est. 18 mm diameter) (ditto)	~1,100	S		~5	7	9.3±2.5
34	Anchors, Dor Lagoon, Israel	Tantura F wreck anchors A and B	~1,300	WI		~20	~11.2, 12.5	~8.9

^(*) Standardized to T = 12.5°C.

Abbreviations: S = Steel, MS = Mild Steel, WI = Wrought Iron, CI = Cast Iron.
Temperature Standardization: Based on rs values for DIN = 0 in Melchers.⁷

Site 1 tot en met 9 zijn de scheepswrakken die onderzocht werden door De Baere e.a. voor de Belgische kust (Melchers, 2021). Deze werden tussen de 43 en 105 jaar blootgesteld aan zeewater van 12,5 °C. De corrosiesnelheid voor 100 jaar werd vastgesteld op 0,016 mm per jaar.

Op site 14 en 15 ligt het marineschip USS Arizona. Deze is gezonken in december 1941 bij Pearl Harbor. Ze werd 61 jaar blootgesteld. Om het corrosiegedrag te onderzoeken, werden coupons uit de romp gesneden. Bij het berekenen van het corrosieverlies werd er een marge genomen voor het vertragende effect van de beschermende coating. Er werd een corrosieverlies van 1,8 tot 2,5 mm vastgesteld. Bij het analyseren van de samenstelling van de corrosielaag werd vooral sideriet (FeCO_3) en in mindere mate calciet (CaCO_3) gevonden.

Op site 17 ligt de USS Monitor. Dit marineschip is gezonken in 1862 en is vervaardigd uit smeedijzer. Ze ligt op een diepte van 80 meter, 23 km van Kaap Hatteras (USA). In 2002 werden delen van het schip onderzocht na een blootstelling van 140 jaar. Er werd een donker bruine corrosielaag waargenomen met een dikte van 3 mm tot 5 mm. Onderzoek wees uit dat de corrosiesnelheid 0,016 mm per jaar bedraagt. De corrosieproducten bevatten voornamelijk sideriet (FeCO_3). Er werd zeer weinig calciet (CaCO_3) teruggevonden.

Site 21 en 22 bevinden zich in de haven van Sydney (Australië). Op beide sites werd een anker onderzocht, vervaardigd uit smeedijzer. Het eerste anker (site 21) is 175 jaar blootgesteld aan zeewater. Er werd een corrosieverlies van 6 mm vastgesteld. Het tweede anker (site 22) is 195 jaar blootgesteld aan zeewater. Hier werd een corrosieverlies van 11,9 mm vastgesteld. Het grote verschil tussen beide corrosieverliezen kan verklaard worden door de afwezigheid van kalkafzettingen op site 22. Aangezien beide sites zich in de haven van Sydney bevinden, is dit een goed voorbeeld om het verschil in corrosiesnelheid te illustreren tussen een milieu met of zonder kalkafzettingen.

4.4 Analyse van twee scheepswrakken uit 1805

De in de literatuur onderzochte scheepswrakken waren vaak onderhevig aan kalkafzettingen. Dit is een vertragende factor op het corrosieproces. In het onderzoek van Bethencourt Et al (2018) werden twee scheepswrakken onderzocht, de Fougueux en de Bucentaure. Beide schepen liggen op een verschillende locatie voor de Baai van Cadiz en zijn gezonken tijdens een storm na de Slag bij Trafalgar in 1805.

De Bucentaure ligt op een diepte van 12 meter op een zanderige ondergrond met stenen. Er werden 22 ijzeren kanonnen en een anker onderzocht. De Fougueux ligt op een zanderige ondergrond op een diepte van 7 meter. Bij dit schip werden 32 kanonnen terug gevonden en een anker. De samenstelling van de kanonnen van de Bucentaure werden onderzocht en zijn gemaakt van grey iron. Men ging ervan uit dat de kanonnen van beide schepen dezelfde samenstelling hebben.

De concretielaag die rond de kanonnen en ankers werd gevormd, werkt als een semi-doorlaatbaar membraan. Het vormt een scheiding tussen de anodische en de kathodische zone. Na enkele jaren wordt de regio onder de concretielaag zuur. Dit komt door de hydrolyse van ijzerionen en de trage uitwisseling van deze oplossing, door de aanwezigheid van de concretielaag, met het alkaline zeewater. De chlorideconcentratie onder de concretielaag is hoog waardoor putcorrosie en uniforme corrosie optreedt.

Tabel 4 geeft de resultaten van het onderzoek op de kanonnen en ankers van beide schepen. Bij de kanonnen van de Fougueux varieert de corrosiesnelheid van 0,18 mm per jaar tot 0,246 mm per jaar. Bij de kanonnen van de Bucentaure varieert dit van 0,073 mm per jaar tot 0,126 mm per jaar. Het valt op dat de kanonnen van de Fougueux meer te lijden hadden onder corrosie dan deze van de Bucentaure. Dit kan verklaard worden door het verschil in ligging van beide wrakken. De kanonnen van de Fougueux liggen in turbulenter water en zijn meer onderhevig aan golven, waardoor er meer mechanische corrosie aanwezig is. Hierdoor wordt de corrosielaag systematisch verwijderd van het metaaloppervlak. Er werd ook vastgesteld dat de concretielaag minder dik was bij de Fougueux in vergelijking met de Bucentaure.

Uit deze studie kan geconcludeerd worden dat:

- 1) kalkafzettingen het corrosieproces vertragen.
- 2) de concretielaag een scheiding vormt tussen het zeewater en het metaaloppervlak.
- 3) stroming het corrosieproces versnelt door de corrosieproducten systematisch te verwijderen van het metaaloppervlak.

Tabel 4 Resultaten onderzoek van de Bucentaure en de Fougueux

Bron: Bethencourt, Fernández-Montblanc, Izquierdo, González-Duarte, & Muñoz-Mas, 2018

Object	Corrosion layer thickness (mm)	Average corrosion rate (mm/year)	E_{corr} vs Ag/AgCl (mV)	pH
<i>Bucentaure site</i>				
Cannon 1	19	0.093	-0.567	5.92
Cannon 2	21	0.103	-0.541	5.71
Cannon 3	23	0.113	-0.539	5.65
Cannon 4	21	0.103	-0.543	5.70
Cannon 5	22	0.108	-0.541	5.65
Cannon 6	21	0.103	-0.533	5.50
Cannon 7	23	0.113	-0.497	5.60
Cannon 8	17	0.083	-0.568	5.94
Cannon 9	20	0.098	-0.551	5.87
Cannon 10	19	0.093	-0.563	5.92
Cannon 11	21	0.103	-0.549	5.69
Cannon 14	20	0.098	-0.555	5.86
Cannon 15	24	0.118	-0.537	5.59
Cannon 16	25	0.123	-0.534	5.56
Cannon 17	23	0.113	-0.540	5.59
Cannon 21	20	0.098	-0.552	5.86
Cannon 22	15	0.073	-0.580	6.01
Cannon 23	26	0.128	-0.542	5.45
Anchor	58	0.285	-0.484	4.58
<i>Fougueux site</i>				
Cannon 4	50	0.246	-0.460	5.21
Cannon 5	48	0.236	-0.475	5.29
Cannon 6	41	0.201	-0.496	5.50
Cannon 9	47	0.231	-0.488	5.33
Cannon 10	48	0.236	-0.473	5.26
Cannon 11	39	0.192	-0.503	5.75
Cannon 12	46	0.226	-0.492	5.41
Cannon 13	40	0.197	-0.497	5.55
Cannon 14	39	0.192	-0.502	5.69
Cannon 15	36	0.176	-0.496	6.00
Cannon 16	38	0.187	-0.525	5.91
Cannon 17	37	0.182	-0.541	5.95
Cannon 18	38	0.187	-0.524	5.80
Cannon 19	38	0.187	-0.513	5.76
Cannon 20	39	0.192	-0.501	5.66
Cannon 21	49	0.241	-0.468	5.25
Cannon 22	50	0.246	-0.455	4.58
Cannon 24	41	0.201	-0.495	5.48
Cannon 25	43	0.212	-0.495	5.43
Anchor	64	0.315	-0.430	4.43

4.5 Synthese van de analyse van een oude corrosielaag

De informatie uit de hierboven beschreven artikels wordt samengevat in Tabel 5. In deze thesis zullen er experimenten uitgevoerd worden om metaal artificieel te verouderen. Na het uitvoeren van de experimenten zal Tabel 5 gebruikt worden als referentie om de leeftijd van het metaal te schatten.

Tabel 5 Synthese van de analyse van een oude corrosielaag

Legende: /: Hierover wordt geen informatie gegeven in het artikel

Bron: eigen werk

Materiaal	Leeftijd (jaar)	Corrosie-snelheid (mm/jaar)	Dikte corrosielaag (mm)	Corrosieproducten	Kleur corrosielaag
Q235	1	0,1 – 0,22	0,8 – 1,67 maximum pitting diepte	/	/
	4	0,07 – 0,16	1,72 – 2,9 maximum pitting diepte		
	8	0,06 – 0,14	2,25 – 4,16 maximum pitting diepte		
	16	0,07 – 0,10	2,7 – 3,79 maximum pitting diepte		
S355GP S355NL TU250B	6 - 11	/	Enkele millimeters (kan lokaal 1 cm of meer bedragen)	Bovenliggende laag: Fe(III)-oxyhydroxides (FeOOH) Onderliggende laag: Fe(II)-gebaseerde producten gemixt met magnetiet (Fe ₃ O ₄)	Bovenliggende laag: oranje-bruin Onderliggende laag: zwart

Materiaal	Leeftijd (jaar)	Corrosie- snelheid (mm/jaar)	Dikte corrosielaag (mm)	Corrosieproducten	Kleur corrosielaag
Scheeps- wrakken voor de Belgische kust	43 - 105	0,016	/	Corrosielaag bevat kalkafzettingen	/
Marine- schip USS Arizona	61	/	1,8 – 2,5	Sideriet (FeCO ₃) Calciet (CaCO ₃)	/
USS Monitor	140	0,016	3 – 5	Sideriet (FeCO ₃) Calciet (CaCO ₃)	Donkerbruin
Anker (smeedijzer) in de haven van Sydney	175	/	6	Corrosielaag bevat kalkafzettingen	/
Anker (smeedijzer) in de haven van Sydney	195	/	11,9	Afwezigheid kalkafzettingen in de corrosielaag	/
Kanonnen (grey iron) van de Fougoux	213	0,18 – 0,246	/	Corrosielaag bevat kalkafzettingen	/
Kanonnen (grey iron) van de Bucentaure	213	0,073 – 0,126	/	Corrosielaag bevat kalkafzettingen	/

5 Impressed Current Technique

In deze thesis wordt er gezocht naar methoden voor het kunstmatig verouderen van metaal. Een eerste methode die hiervoor gebruikt kan worden, is de impressed current technique.

5.1.1 Anodische polarisatie

De snelheid waarmee corrosie zich voordoet is afhankelijk van een evenwicht tussen twee tegengestelde elektrochemische reacties (Gamry, 2017). Ten eerste is er de anodische reactie waarbij een metaal oxideert waardoor er elektronen vrijkomen. Ten tweede is er de kathodische reactie waarbij een element in een oplossing (meestal is dit O_2 of H^+) gereduceerd wordt waardoor er elektronen worden opgenomen. Wanneer deze twee reacties in evenwicht zijn, is de elektronen stroom van elke reactie in evenwicht. Er is geen netto elektronen stroom aanwezig en er is bijgevolg geen elektrische stroom.

De potentiaal wanneer de anodische reacties en kathodische reacties in evenwicht zijn en er geen elektrische connecties aanwezig zijn, wordt de open-circuit potentiaal (E_{OC}) genoemd. In de meeste elektrochemische experimenten zal het de eerste stap zijn om deze open-circuit potentiaal te bepalen. De waarde voor de anodische of kathodische stroom bij de open-circuit potentiaal (E_{OC}) wordt de corrosie stroom (I_{CORR}) genoemd. Deze corrosie stroom kan niet direct gemeten worden.

Elektrochemische technieken zijn uitstekend om corrosieprocessen te bestuderen aangezien corrosie gedreven wordt door elektrochemische reacties. Een metaalplaatje met een oppervlakte van enkele vierkante centimeter zal ondergedompeld worden in een elektrolyt. Vervolgens worden ook elektroden ondergedompeld in de oplossing en verbonden met een potentiostaat. Dit is een toestel waarmee de potentiaal van het metaalplaatje veranderd kan worden op een gecontroleerde wijze en waarmee de stroom gemeten kan worden in functie van de gekozen potentiaal of omgekeerd.

Men maakt een onderscheid tussen gecontroleerde-potentiaal (potentiostatische) polarisatie en gecontroleerde-stroom (galvanostatische) polarisatie. Bij potentiostatische polarisatie zal de stroom gemeten worden. Bij galvanostatische polarisatie zal de potentiaal gemeten worden.

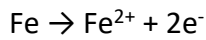
Wanneer de potentiaal van een metaalplaatje in een oplossing verder verwijderd wordt van de open-circuit potentiaal (E_{OC}), wordt het metaalplaatje gepolariseerd. De reactie van het metaalplaatje hierop wordt gemeten (de resulterende stroom) naarmate het metaal verder polariseert. Hierdoor kan er een corrosiemodel voor het metaalplaatje worden opgesteld.

Indien de potentiostaat gebruikt wordt om de potentiaal naar de anodische kant te verschuiven (naar positievere potentialen vanaf E_{OC}) dan zal de snelheid waarmee de anodische reacties (corrosie) plaatsvindt toenemen. De snelheid van de kathodische reacties zal afnemen. Hierdoor zijn de anodische en kathodische reacties niet meer in evenwicht en zal er een netto stroom van het elektrisch circuit naar het metaalplaatje vloeien. Deze stroom is altijd positief (vastgelegd door conventie). Wanneer de potentiaal ver genoeg verwijderd is van de open-circuit potentiaal (E_{OC}), zal de stroom van de kathodische reactie verwaarloosbaar worden. De gemeten stroom zal uitsluitend een waarde zijn voor de anodische reactie.

5.1.2 Wet van Faraday

De impressed current technique is een methode om het corrosieproces te versnellen. Het wordt voornamelijk gebruikt om onderzoek te doen naar corrosie in betonnen structuren met metalen verstevigingsstaven (El Maaddawy & Soudki, 2003). Bij de impressed current technique zal er een externe spanningsbron aangelegd worden, die een constante stroomdichtheid moet leveren. Hierdoor zullen anodische metalen staven, in het beton, versneld corroderen. Dit is mogelijk omdat het vocht en het chloorgehalte dat zich in het beton bevindt, dienst doen als elektrolyt (Nossoni & Harichandran, 2012). De corrosiesnelheid wordt nadien geschat, met behulp van de wet van Faraday, door zich te baseren op de hoeveelheid geleverde stroom.

Deze methode is gebaseerd op de aanname dat alle stroom die van de anode naar de kathode stroomt ijzerionen produceert aan de anode. Dit gebeurt ook bij natuurlijke corrosie (Nossoni & Harichandran, 2012). Dit gebeurt volgens onderstaande reactie:



Het verlies in massa zal proportioneel zijn aan de totale geleverde stroom. Dit kan berekend worden met behulp van de wet van Faraday:

$$\Delta m = \frac{A_m}{nF} \int_0^T I(t) dt$$

Waarbij Δm : de verloren massa staal (in gram)

$I(t)$: de gemeten stroom (in Ampère) op tijdstip t

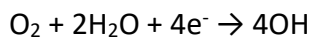
T : de duur van de test in seconden

A_m : de atoommassa van Fe (56 voor Fe)

n : valentie elektronen (er vanuit gaand dat het roestproduct hoofdzakelijk ijzer(II)hydroxide is, kunnen we stellen dat $n=2$)

F : de constante van Faraday (96,485 coulomb per mol)

Bij natuurlijke corrosie is de kathodische reactie de reductie van zuurstof naar hydroxide-ionen volgens volgende reactie (Nossoni & Harichandran, 2012):



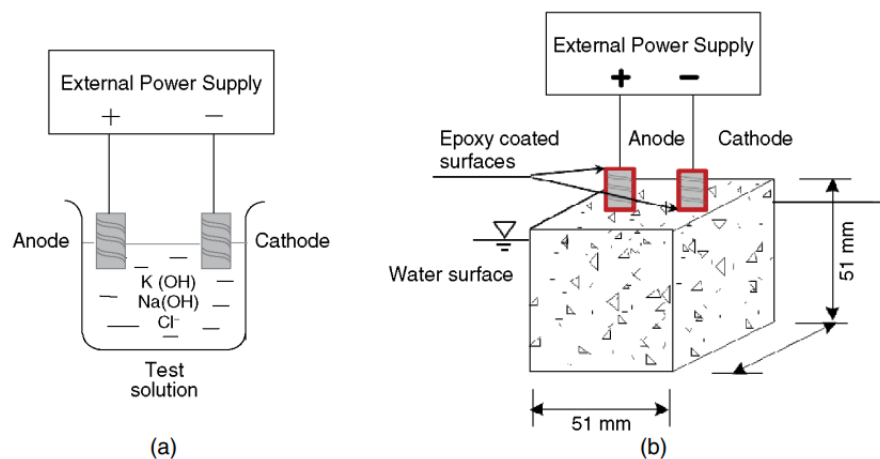
De snelheid waarmee de kathodische reactie plaatsvindt, is de bepalende factor voor de corrosiesnelheid. Bij de impressed current technique wordt er geen aandacht besteed aan de kathodische reactie. De focus bij deze methode ligt bij de anodische reactie.

5.1.3 Proefopstelling

Bij de impressed current technique zullen er twee elektroden gebruikt worden, namelijk de anode en de kathode. Deze worden verbonden met de positieve en negatieve uitgangen van een externe spanningsbron (Nossoni & Harichandran, 2012). Corrosie wordt vervolgens geïnduceerd door een elektrochemische potentiaal aan te leggen tussen de anode en de kathode. De aangelegde potentiaal wordt tijdens de test mogelijks veranderd met als doel een constante stroomdichtheid te leveren. Daarnaast is er ook

een elektrolyt aanwezig zodat ionen van de ene elektrode naar de andere verplaatst kunnen worden in een gesloten systeem.

Er zijn twee manieren om een proefopstelling te maken voor deze methode (Nossoni & Harichandran, 2012). De eerste is met behulp van een elektrolyt. Dit elektrolyt vervangt de porie-oplossing die zich normaal in het beton bevindt. Op Figuur 17(a) wordt dit schematisch voorgesteld. Een tweede manier om een proefopstelling te maken voor deze methode is door een stuk beton te gebruiken waarin zich twee ijzeren staven bevinden. Op Figuur 17(b) wordt dit schematisch voorgesteld.



Figuur 17 Impressed current technique proefopstelling

Bron: Nossoni & Harichandran, 2012

Als elektrolyt wordt dikwijls water gebruikt met een natrium chloride ($NaCl$) concentratie van 3% tot 5% (massaprocent). De spanning die wordt geleverd varieert meestal tussen 12 en 60 Volt (Nossoni & Harichandran, 2012). De stroomdichtheid bij natuurlijke corrosie varieert tussen $0,1 \mu A/cm^2$ en $10 \mu A/cm^2$ (Feng, Tarakbay, Ali Memon, Tang, & Cui, 2021). De gebruikte stroomdichtheid bij de impressed current technique kan tot wel 100 keer groter zijn. Aangezien er geen standaard test methode bestaat voor de impressed current technique zijn er geen richtlijnen voor het chloorgehalte in het elektrolyt of voor de toegediende stroom of spanning.

5.1.4 Experiment: Impressed Current Technique

Aanvankelijk was het de bedoeling dat deze methode getest zou worden door middel van een experiment. Ter voorbereiding van het experiment deed ik enkele proeven om met de potentiostaat te leren werken. Tijdens deze proeven werd duidelijk dat de potentiostaat kapot was. Nadien is er een tweede potentiostaat bij gekomen in het labo. Het experiment is uiteindelijk niet uitgevoerd omdat deze tweede potentiostaat niet beschikbaar was. In hoofdstuk 6 wordt de Artificial Climate Environment methode besproken. Dit is een tweede methode waarmee het corrosieproces versnelt kan worden. Deze methode kon wel uitgevoerd worden.

6 Artificial Climate Environment (ACE)

Een tweede methode waarmee het corrosieproces versneld kan worden, is de Artificial Climate Environment methode. Het wordt veelal gebruikt om onderzoek te doen naar corrosie in beton met metalen verstevigingstaven (Yuan, Ji, & Shah, 2007). Bij deze methode zal er een klimaat gecreëerd worden waarin het corrosieproces versneld plaatsvindt. Om dit te bewerkstelligen zullen verschillende factoren welke een invloed hebben op de corrosiesnelheid gesimuleerd worden.

Bij deze methode wordt het testmonster in een artificial climate room geplaatst (Feng, Tarakbay, Ali Memon, Tang, & Cui, 2021). Het corrosieproces kan versneld worden door de ideale temperatuur en vochtigheid in te stellen. Verder kan men opteren om zout water, bevat 3,5% tot 5% NaCl, te vernevelen in de artificial climate room. Om het natuurlijke corrosieproces zo goed mogelijk te evenaren maakt men gebruik van droge en natte cyclussen. Tijdens een natte cyclus zal het testmonster besproeid worden met verneveld zout water. Na een natte cyclus komt een droge cyclus. Een droge cyclus duurt meestal langer dan een natte cyclus en wordt uitgevoerd bij een hogere temperatuur. Het is mogelijk om gebruik te maken van infrarood licht tijdens de droge cyclus. De droge en natte cyclussen zullen elkaar afwisselen tot de ingestelde testduur afgelopen is.

Een belangrijk voordeel van de Artificial Climate Environment methode is dat er putcorrosie en niet-uniforme corrosie mogelijk is (Feng, Tarakbay, Ali Memon, Tang, & Cui, 2021). Bij de Impressed Current methode was het enkel mogelijk om uniforme corrosie te simuleren. Het resultaat dat bereikt wordt met de Artificial Climate Environment methode evenaart beter de werkelijkheid. Een ander punt waarop de twee methoden vergeleken kunnen worden, is de tijdsduur van de testen. Dezelfde hoeveelheid corrosieproducten wordt aanzienlijk sneller bereikt met de Impressed Current methode dan met de Artificial Climate Environment methode. Wat enkele dagen duurt met de Impressed Current methode kan enkele maanden duren met de Artificial Climate Environment methode.

6.1 Experiment: Artificial Climate Environment

In deze thesis werd gezocht naar methoden om metaal artificieel te verouderen. Een experiment werd uitgevoerd waarbij metaalplaatjes verouderd werden via de Artificial Climate Environment methode. Hiervoor werd gebruik gemaakt van de zoutnevelkast (Q-Fog Cyclic Corrosion Tester) van Q-lab. Er werden 3 verschillende protocollen getest. Bij elk protocol werden 24 grade-A metaalplaatjes gedurende twee weken in de zoutnevelkast geplaatst. Nadien werd de leeftijd van de plaatjes geschat door hoofdstuk 4 (analyse van een oude corrosielaag) als referentie te gebruiken.



Figuur 18 Q-Fog Cyclic Corrosion Tester

Legende: 1: Reservoir

2: Kamer

3: User display

Bron: (Q-Lab Corporation, 2015)

6.1.1 Q-Fog zoutnevelkast van Q-Lab

Voor de proeven werd er gebruik gemaakt van een Q-Fog installatie (zoutnevelkast) van het merk Q-Lab. Een eerste onderdeel van de zoutnevelkast is het reservoir (Figuur 18(1)) (Q-Lab Corporation, 2015). Hierin werd de oplossing gegoten die verneveld werd in de kamer (Figuur 18(2)). Wanneer het reservoir volledig gevuld is (120 liter) kan er gedurende 5 dagen ononderbroken verneveld worden in de kamer. Het reservoir bevat twee sensoren. Wanneer het vloeistofniveau onder de bovenste sensor komt, zal er een alarm gegeven worden dat het niveau in het reservoir laag is. Alarmen zijn zichtbaar op de user display (Figuur 18(3)). Wanneer het vloeistofniveau onder de laagste sensor komt, zal de zoutnevelkast haar werking automatisch stopzetten.

In het midden van de kamer bevindt er zich een nozzle. Deze wordt afgebeeld op Figuur 19. De nozzle zal de vloeistof uit het reservoir vernevelen. Hiervoor heeft het 2 zaken nodig. Een eerste zaak is vloeistof uit het reservoir. De vloeistof zal via een pomp naar de nozzle gebracht worden, maar loopt eerst door een filter om kleine partikeltjes te verwijderen. Een tweede zaak is perslucht. Deze wordt voorzien door een compressor. De lucht van de compressor zal eerst door de bubble tower gaan. Hierdoor wordt de lucht gesatureerd. Dit is nodig om de vloeistof uit het reservoir te vernevelen. De bubble tower heeft als tweede functie om mogelijke olie, komende van de compressor, te filteren. De vloeistof uit het reservoir komt de nozzle binnen via de rechter zijde. De perslucht komt de nozzle binnen via de linkerzijde. Beide worden met elkaar gemixt door de nozzle waardoor de zoutoplossing verneveld wordt in de kamer.



Figuur 19 Nozzle voor de verneveling

Bron: (Q-Lab Corporation, 2015)

De zoutnevelkast heeft twee methoden om de kamer te verwarmen (Q-Lab Corporation, 2015). Een eerste methode is de luchtverwarmer. Hierbij wordt omgevingslucht in de kamer geblazen. De omgevingslucht zal eerst door een lucht filter gaan, waarna de purge blower het in de kamer blaast. Achter de purge blower bevindt zich de luchtverwarmer. Deze verwarmt de omgevingslucht indien nodig. Achter de luchtverwarmer zit nog een klep. Deze klep sluit zich wanneer de purge blower uit staat zodat er geen zout in het systeem terecht komt. Dit verwarmingssysteem wordt enkel gebruikt tijdens de droge functie. Een tweede systeem om de temperatuur in de kamer te regelen is de kamerverwarmer. Deze bestaat uit 2 stalen platen die de kamer verwarmen. Dit systeem wordt gebruikt bij alle drie de functies. Deze zijn de mist functie, droge functie en dwell functie.

De eerste functie is de mistfunctie (vernevelingsfunctie) (Q-Lab Corporation, 2015). Hierbij zal de corrosieve oplossing uit het reservoir verneveld worden in de kamer. Hoe deze verneveling tot stand komt is hierboven reeds besproken. De luchtdruk kan worden ingesteld via de druk regelaar. De ingestelde temperatuur wordt bereikt via de kamerverwarmer (2 stalen platen).

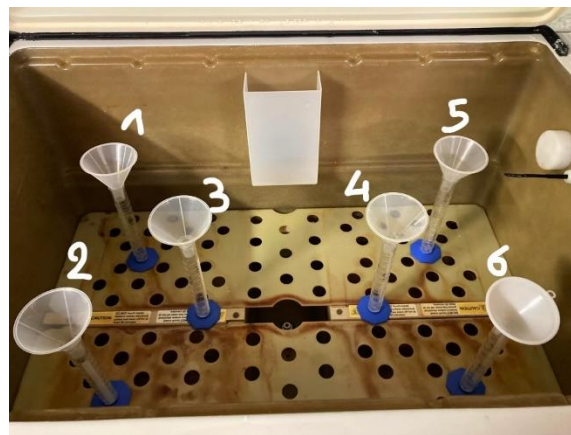
De tweede functie is de droge functie. Tijdens deze functie zal er warme lucht door de kamer geblazen worden om de test stalen te drogen. De droge lucht wordt binnen geblazen via de purge blower. De temperatuur in de kamer wordt geregeld door zowel de luchtverwarmer als de kamerverwarmer.

De derde functie waaronder de zoutnevelkast kan werken is de dwell functie. Bij deze functie zal de kamer onder een constante temperatuur gehouden worden maar enkel met behulp van de kamerverwarmer. Er zal dus geen lucht via de luchtverwarmer in de kamer geblazen worden.

6.1.2 Protocol 1

6.1.2.1 Methode

Voor de opstart van de eerste proef werd er een testrun uitgevoerd met de zoutnevelkast. Het doel van de testrun was het bepalen van de verneveling (ml/uur) op verschillende plaatsen in de zoutnevelkast. Bij de meeste onderzoeken met een zoutnevelkast streeft men naar een zo gelijk mogelijke verneveling op alle plaatsen in de kast. Voor dit onderzoek werd de nozzle scheef geplaatst zodat er een ongelijke verneveling plaatsvond. De reden hiervoor was dat bij een ongelijke verneveling er verschillende vernevelingssituaties getest konden worden tijdens 1 test. Voor de testrun werden er 6 maatbekers op verschillende locaties in de zoutnevelkast geplaatst, zoals aangegeven op Figuur 20. De zoutnevelkast werd vervolgens afgesloten en opgestart. Er werd een constante verneveling bij 35°C ingesteld. Als vernevelingsvloeistof werd demi-water gebruikt. De snelheid van de pomp werd ingesteld op 27%. De testrun duurde 21 uur en 32 minuten.



Figuur 20 Positie maatbekers tijdens testrun

Bron: Eigen werk

De resultaten van de testrun staan vermeld in Tabel 6. Op positie 1, 3, 4 en 5 werd er een eerder uniforme verneveling waargenomen, met waarden van 1,3 ml per uur (positie 3) tot 1,44 ml per uur (positie 1 en 5). Op positie 2 en 6 was de verneveling groter met waarden van 1,67 ml per uur en 1,66 ml per uur. Op alle posities in de zoutnevelkast was de verneveling tussen 1 en 2 ml per uur, wat het beoogde resultaat was.

Tabel 6 Resultaat Testrun

Bron: eigen werk

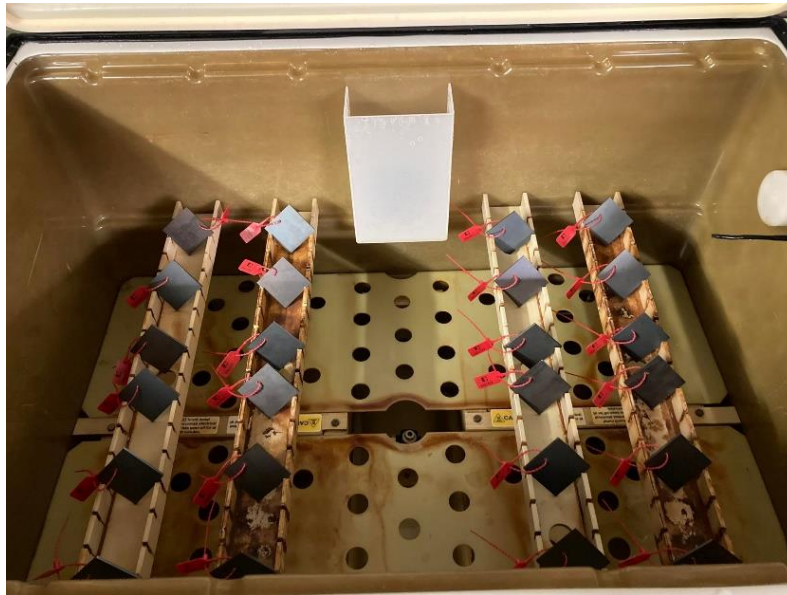
NUMMER	VOLUME NA TESTDUUR	ML PER UUR
1	31 ml	1,44 ml/uur
2	36 ml	1,67 ml/uur
3	28 ml	1,3 ml/uur
4	30 ml	1,39 ml/uur
5	31 ml	1,44 ml/uur
6	35 ml	1,66 ml/uur

Na de testrun werd het materiaal voorbereid voor de eerste test. Er werden 24 grade-A metaalplaatjes voorbereid. De plaatjes hadden elk een lengte van 6,019 cm, een breedte van 6,014 cm en een dikte van 0,309 cm. Met behulp van een kolomboor werd er een gaatje met een diameter van 4 mm in elk plaatje geboord. Door dit gaatje werd er een label aangebracht, waarna het plaatje gewogen werd. Voor het wegen werd gebruik gemaakt van een precisiebalans met een nauwkeurigheid van 0,01g.

Na de testrun en de voorbereiding kon de eerste test worden opgestart. De 24 plaatjes werden verdeeld over 4 houders. Elke houder bevatte 6 plaatjes. Bij het plaatsen van de houders in de zoutnevelkast was het van belang dat de plaatjes naar achteren leunden zodat er een goede verneveling mogelijk was. Op Figuur 21 wordt weergegeven hoe de plaatjes in de zoutnevelkast geplaatst werden. Elk plaatje kreeg een nummer van 1 tot 24 en een bijhorend label. Op Figuur 22 staat vermeld waar elk plaatje in de zoutnevelkast geplaatst werd. De plaatjes werden onderverdeeld in 8 zones. Elke zone bestaat uit 3 plaatjes zoals hieronder aangegeven:

- Zone 1: plaatje 1, 2, 3
- Zone 2: plaatje 4, 5, 6
- Zone 3: plaatje 7, 8, 9
- Zone 4: plaatje 10, 11, 12
- Zone 5: plaatje 13, 14, 15
- Zone 6: plaatje 16, 17, 18
- Zone 7: plaatje 19, 20, 21
- Zone 8: plaatje 22, 23, 24

Nadien werd de zoutnevelkast afgesloten zodat de eerste test opgestart kon worden. De zoutnevelkast werd ingesteld om 14 cyclussen van 24 uur te doorlopen. Dit gaf een totale testduur van 336 uur. Elke cyclus bestond uit 24 uur zoutnevelfase bij een temperatuur van 35°C. De oplossing die hiervoor gebruikt werd bestond uit 1052,63 gram NaCl opgelost in 20 liter demi water waarbij 40 ml van een 0,1 molair NaOH oplossing toegevoegd werd.



Figuur 21 Plaatsing van plaatjes in de zoutnevelkast

Bron: eigen werk

1	7		13	19
2	8		14	20
3	9		15	21
4	10	X	16	22
5	11		17	23
6	12		18	24

Figuur 22 Locatie plaatjes in zoutnevelkast

Bron: eigen werk

Wanneer de testduur van 336 uur in de zoutnevelkast doorlopen was, werden de plaatjes eruit gehaald. Er werd een foto van de voor- en achterkant van elk plaatje genomen. Vervolgens werd er een XRF analyse uitgevoerd van de voor- en achterkant van elk plaatje en dit op de plaats waar het meeste corrosieproduct zichtbaar was. De XRF-analyzer is een toestel waarmee men de samenstelling van de buitenste corrosielaag kan bepalen. Het toestel herkent elementen met een atoomnummer gelijk aan of hoger dan 12 (Mg) (Olympus, 2012). Elementen zoals zuurstof, waterstof en koolstof worden niet herkend door het toestel. Op Figuur 23 staat het XRF toestel afgebeeld. Het toestel werd voor de metingen in een werkstation geplaatst.



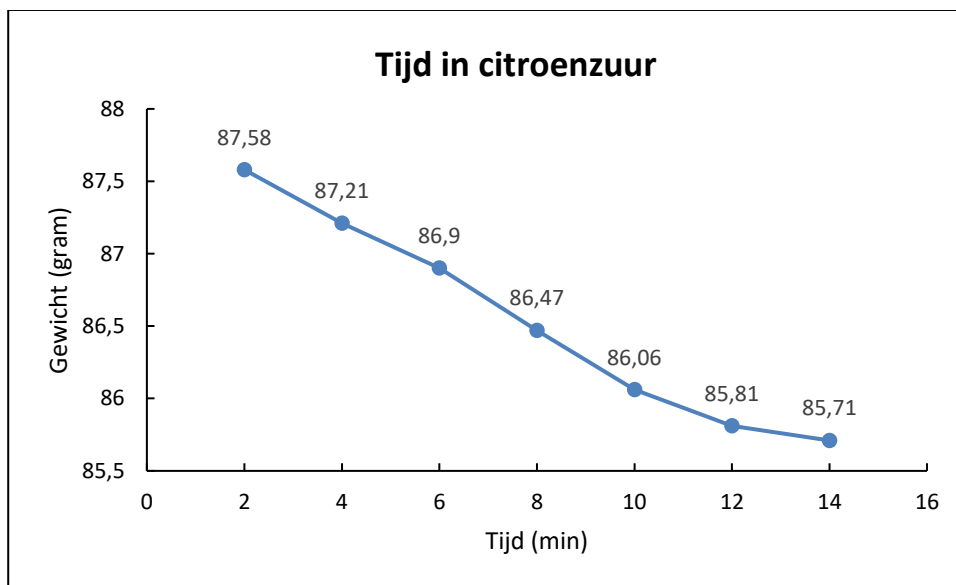
Figuur 23 XRF toestel

Bron: eigen werk

De volgende stap was het etsen van de plaatjes met als doel al de corrosieproducten te verwijderen. Volgende procedure werd hiervoor gebruikt:

- 1 afspoelen onder stromend kraantjeswater en met een zachte spons alle losse corrosieproducten wegvegen.
- 2 droog deppen met papier.
- 3 onderdompelen in citroenzuur.
- 4 kort afspoelen onder stromend kraantjeswater.
- 5 volledig droog deppen met papier (onmiddellijk gevolgd door de weging van het plaatje).

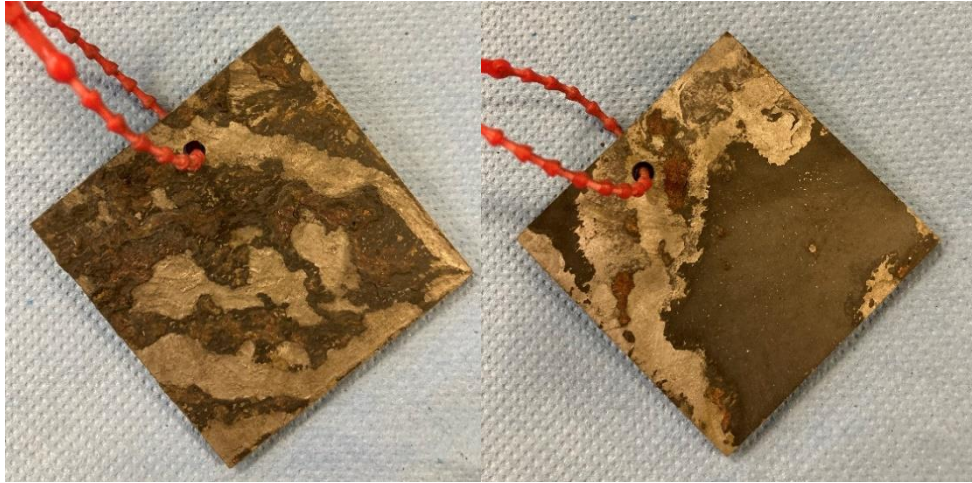
Om voor stap 3 te bepalen hoe lang de plaatjes ondergedompeld moesten worden in citroenzuur werd er eerst een representatief plaatje gekozen. Dit plaatje onderging eerst stap 1 en stap 2 uit de procedure. Nadien werd het gedurende 2 minuten ondergedompeld in citroenzuur, waarna het droog gedept werd en onmiddellijk gewogen. Hierna werd het opnieuw 2 minuten ondergedompeld in citroenzuur, droog gedept en gewogen. Dit heeft zich verschillende keren herhaald. De resultaten worden weergegeven in Figuur 24.



Figuur 24 Tijd in citroenzuur, test 1

Bron: eigen werk

Om de tijdsduur voor onderdompeling van de plaatjes in citroenzuur te bepalen, werd gezocht naar het buigpunt van de grafiek. Deze werd bepaald op 12 minuten. Vanaf 12 minuten is het gewichtsverlies bij elke nieuwe herhaling beperkt. Alle andere plaatjes werden ook 12 minuten ondergedompeld. Na het etsen werd elk plaatje opnieuw gewogen met een precisiebalans met een nauwkeurigheid van 0,01 gram. Verder werd er nog een foto genomen van de voor- en achterkant van elk plaatje na het etsen. Op Figuur 25 wordt hier een voorbeeld van gegeven.



Figuur 25 Na etsen Plaatje 1, links = voorkant, rechts = achterkant

Bron: eigen werk

Om de corrosiesnelheid van elk plaatje te bepalen, werd gebruik gemaakt van de gewichtsverliesmethode (ASTM, 1999). Bij deze methode wordt de corrosiesnelheid berekend aan de hand van volgende formule:

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

Waarbij:

- K = een constante ($8,76 \times 10^4$ voor een corrosiesnelheid in mm/jaar)
- W = gewichtsverlies (gram)
- A = blootgesteld oppervlak (cm^2)
- T = blootstellingsduur (uren)
- D = dichtheid (g/cm^3)

De corrosiesnelheid kan in verschillende eenheden berekend worden (millimeter per jaar, inches per jaar, ...). Hiervoor moeten de waarden voor de parameters W, A, T en D ingevuld worden in de formule. Nadien wordt de parameter K (een constante) ingevuld. Elke eenheid waarin de corrosiesnelheid uitgedrukt kan worden heeft een specifieke constante. Voor dit onderzoek zal de corrosiesnelheid uitgedrukt worden in millimeter per jaar. Hiervoor wordt een constante van $8,76 \times 10^4$ gebruikt.

Bij de data analyse van de resultaten werden volgende zaken berekend:

- de gemiddelde samenstelling van de voor- en achterkant. Op basis hiervan kon er gekeken worden of er belangrijke verschillen waren tussen de voorkant en de achterkant van de plaatjes.
- de gemiddelde samenstelling van de voor- en achterkant per zone. Op basis hiervan kon er gekeken worden of er belangrijke verschillen waren tussen de verschillende zones.
- t-test: verschil in samenstelling (voorkant en achterkant).
- t-test: verschil in samenstelling (meest en minst vernevelde zone).
- de gemiddelde corrosiesnelheid.
- de gemiddelde corrosiesnelheid per zone.
- t-test: verschil in corrosiesnelheid (meest en minst vernevelde zone).

De t-test is een statistische hypothese test om na te gaan of er een significant verschil is tussen twee datasets (Goos, 2017). De t-test neemt aan dat de nulhypothese juist is en berekent of dit een goede aanname is. De nulhypothese stelt dat er geen verschil is tussen de twee onderzochte groepen en dat de gemeten verschillen veroorzaakt worden door willekeurig geluk. De 2 onderzochte groepen komen uit dezelfde populatie. De p-waarde geeft de waarschijnlijkheid aan dat de gemeten verschillen in de twee datasets veroorzaakt worden door willekeurig geluk onder de aanname van de nulhypothese. Hoe kleiner de p-waarde, hoe groter het bewijs is dat de nulhypothese niet klopt. Bij wetenschappelijk onderzoek wordt vaak gebruik gemaakt van een grenswaarde van 0,05. Indien de p-waarde kleiner is dan 0,05, mag de nulhypothese verworpen worden. Dit komt overeen met een betrouwbaarheidsinterval van 95%. De t-test zal de p-waarde berekenen en indien deze kleiner is dan 0,05 kan de nulhypothese verworpen worden en kan men aannemen dat er een significant verschil is tussen beide groepen. Er zijn twee vragen die beantwoord moeten worden vooraleer de t-test uitgevoerd kan worden. Een eerste vraag is of de data uit de twee groepen gepaard of ongepaard is. Indien de data gepaard zijn, is een bepaalde groep tweemaal getest. Indien de data ongepaard zijn, zijn twee verschillende groepen getest. Een tweede vraag is of het een 1-tailed test of een 2-tailed test is. Bij een 1-tailed test zal de verwerpingsregio zich aan 1 kant van de

datadistributie bevinden. Het bepaalt of er een relatie is tussen de variabelen in één bepaalde richting. Bij een 2-tailed test zal de verwerpingsregio zich aan beide uiteinden van de datadistributie bevinden. Het bepaalt of er een relatie is tussen de variabelen in eender welke richting.

6.1.2.2 Resultaat

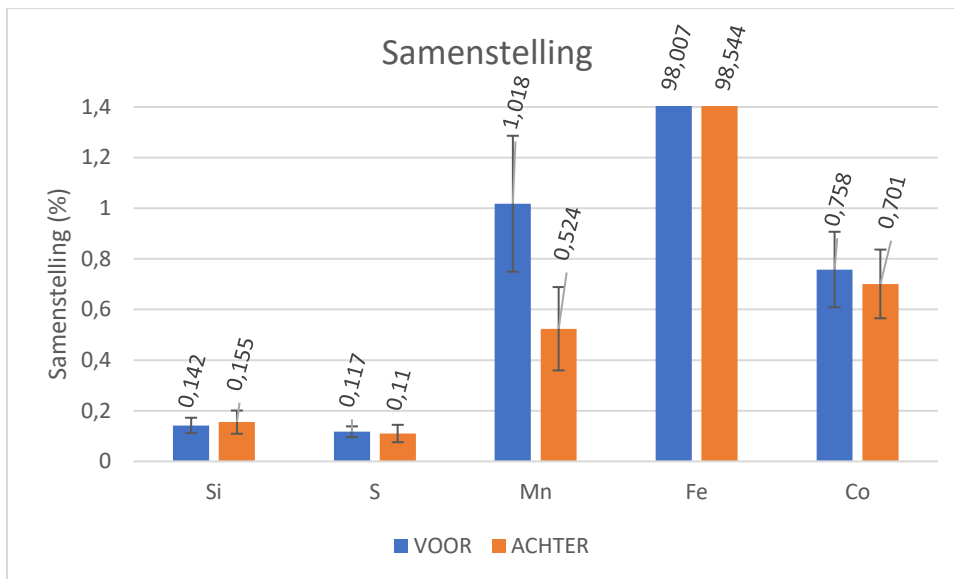
Via de gewichtsverliesmethode werd de corrosiesnelheid van elk plaatje berekend. De gemiddelde corrosiesnelheid van de plaatjes bedraagt 0,66 mm per jaar met een standaardafwijking van 0,21 mm per jaar. Op Figuur 26 wordt een representatief plaatje getoond dat na de test uit de zoutnevelkast gehaald werd. De corrosielaag bestaat uit oranje-bruine en zwarte corrosieproducten.



Figuur 26 Plaatje 1: links = voorkant, rechts = achterkant

Bron: eigen werk

De XRF analyse toont aan dat de buitenste corrosielaag uit silicium, zwavel, mangaan, ijzer en kobalt bestaat. De resultaten van de XRF analyse worden weergegeven op Figuur 27. Er werd een visuele schatting gemaakt van de oppervlakte van de plaatjes dat onderhevig was aan corrosie. Op basis hiervan werd bepaald dat 100% van de oppervlakte aan de voorkant van de plaatjes onderhevig was aan corrosie. Aan de achterkant van de plaatjes was 46,9% van de oppervlakte onderhevig aan corrosie.



Figuur 27 Samenstelling corrosielaag, test 1

Gemiddelde hoeveelheid van een element (uitgedrukt in %) van 24 plaatjes met de standaarddeviatie als foutenvlag

Bron: eigen werk

In Tabel 7 worden de resultaten van de t-test voor het verschil in samenstelling tussen de voor- en achterkant gegeven. De p-waarden voor Si, S en Co zijn niet kleiner dan 0,05 (significantieniveau). De nulhypothese kan niet verworpen worden voor deze elementen. Voor Si, S en Co zijn er geen significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de voor- en achterkant. De p-waarden voor Mn en Fe zijn wel kleiner dan 0,05. Er zijn significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de voor- en achterkant voor Mn en Fe.

Tabel 7 Resultaat t-test: verschil in samenstelling (voorkant en achterkant)

Bron: eigen werk

Si	0,164630735
S	0,480322199
Mn	3,32544E-08
Fe	3,65241E-05
Co	0,37790465

In Tabel 8 worden de resultaten van de t-test voor het verschil in samenstelling tussen de meest en minst vernevelde zone gegeven. De p-waarden zijn voor alle waargenomen elementen niet kleiner dan 0,05. De nulhypothese kan niet verworpen worden. Er zijn geen significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de meest en minst vernevelde zone.

Tabel 8 Resultaat t-test: verschil in samenstelling (meest en minst vernevelde zone)

Bron: eigen werk

Si	0,766334041
S	0,270092711
Mn	0,803097218
Fe	0,949449894
Co	0,496128885

Het resultaat van de t-test voor het verschil in corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone bedraagt 0,77. De p-waarde is niet kleiner dan 0,05. Er is geen significant verschil waargenomen in de corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone.

6.1.2.3 Conclusie

In hoofdstuk 4 werd er een analyse gemaakt van een oude corrosielaag. In hoofdstuk 4.1 werd vermeld dat een corrosielaag van 6 tot 11 jaar een laagdikte van enkele millimeters heeft en lokaal tot 1 cm of meer kan bedragen. De gemeten corrosiesnelheid van 0,66 mm per jaar komt overeen met een laagdikte van 3,96 mm na 6 jaar en 7,26 mm na 11 jaar. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de laagdikte voldoet aan de vereisten voor een corrosielaag van 6 tot 11 jaar, gebaseerd op het artikel dat beschreven werd in hoofdstuk 4.1.

In hetzelfde artikel werd beschreven dat een 6 tot 11 jaar oude corrosielaag bestaat uit een zwarte onderlaag en een oranje-bruine bovenlaag. Beide kleuren van corrosieproducten worden aangetroffen op de plaatjes na de test. Er onderscheidt zich

echter geen duidelijke boven- en onderlaag. Beide kleuren van corrosieproducten lijken zich eerder door elkaar op het plaatje te bevinden. Een mogelijke oorzaak hiervoor is het feit dat er 14 cyclussen van elk 24 uur vernevelende fase hebben plaatsgevonden. Hierdoor zijn de corrosieproducten tijdens de test gedeeltelijk langs het plaatje afgelopen.

Bij de corrosielaag beschreven in hoofdstuk 4.1 bestaat de oranje-bruine bovenlaag voornamelijk uit Fe(III)-oxyhydroxides (FeOOH). De zwarte onderlaag bestaat voornamelijk uit Fe(II)-gebaseerde corrosieproducten gemixt met magnetiet (Fe₃O₄). Aangezien het XRF toestel geen zuurstof en waterstof kan meten, kan er niet bepaald worden of de vastgestelde corrosielaag uit deze producten bestaat. De 98% ijzer aan de voorkant en 98,5% ijzer aan de achterkant van de plaatjes wijst echter wel in die richting. Er is wel een significant verschil in samenstelling vastgesteld voor ijzer tussen de voor- en achterkant van de plaatjes.

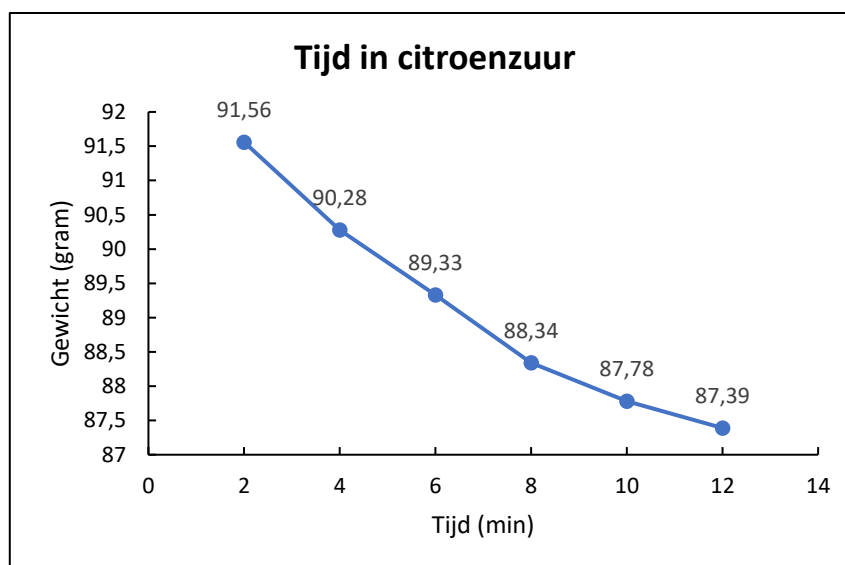
6.1.3 Protocol 2

6.1.3.1 Methode

Voor de tweede test werden er opnieuw 24 grade-A metaalplaatjes voorbereid. Er werd eerst een gaatje in elk plaatje geboord, waarna er een label aangebracht werd. Verder werd er een initiële weging gedaan van elk plaatje.

De 24 plaatjes werden opnieuw verdeeld over de 4 houders (6 plaatjes per houder). Het plaatsen van de plaatjes in de zoutnevelkast gebeurde op dezelfde manier als bij test 1. Voor de tweede test werd ingesteld dat de zoutnevelkast 14 cyclussen van 24 uur zou doorlopen. Elke cyclus bestond uit een 16 uur durende zoutnevelfase bij een temperatuur van 35°C, gevolgd door een 8 uur durende droge fase bij een temperatuur van 50°C. De pompsnelheid werd opnieuw ingesteld op 27%. De vloeistof voor de vernevelingsfase had dezelfde samenstelling als deze voor de eerste test.

Wanneer de testduur van 336 uur in de zoutnevelkast doorlopen was, werden de plaatjes eruit gehaald voor analyse. Er werd een foto genomen van de voor- en achterkant van elk plaatje, waarna er een XRF analyse werd uitgevoerd op de voor- en achterkant van elk plaatje. Vervolgens werden de plaatjes geëts met als doel al de corrosieproducten te verwijderen. Het etsen gebeurde opnieuw met citroenzuur. De procedure om te etsen was dezelfde als bij de eerste proef en dezelfde methode werd gebruikt om te bepalen hoe lang elk plaatje in citroenzuur ondergedompeld moest worden. De gegevens van deze initiële test staan vermeld in Figuur 28. Er werd bepaald dat de plaatjes 10 minuten ondergedompeld moesten worden in citroenzuur. Nadat elk plaatje geëts en gewogen was, werd er opnieuw een foto gemaakt van de voor- en achterkant van elk plaatje. Tot slot kon de corrosiesnelheid van elk plaatje bepaald worden met de gewichtsverliesmethode.



Figuur 28 Tijd in citroenzuur, test 2

Bron: eigen werk

6.1.3.2 Resultaat

Via de gewichtsverliesmethode werd de corrosiesnelheid van elk plaatje berekend. De gemiddelde corrosiesnelheid van de plaatjes bedraagt 0,67 mm per jaar met een standaardafwijking van 0,18 mm per jaar. Op Figuur 29 wordt een representatief plaatje getoond dat na de tweede test uit de zoutnevelkast gehaald werd. De corrosielaag is droger dan bij de eerste proef. Ze bestaat opnieuw uit oranje-bruine en zwarte

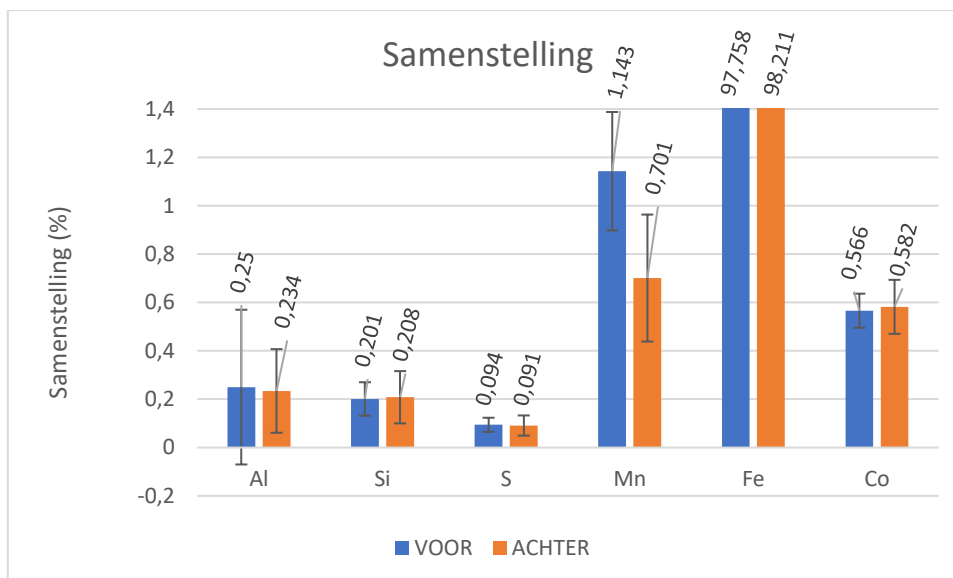
corrosieproducten. De oranje-bruine producten zijn meer aanwezig dan de zwarte producten.

De XRF analyse toont aan dat de corrosielaag uit aluminium, silicium, zwavel, mangaan, ijzer en kobalt bestaat. De resultaten van de XRF analyse staan vermeld in Figuur 30. Aluminium werd slechts vastgesteld in 8 van de 24 plaatjes. Er werd een visuele schatting gemaakt van de oppervlakte van het plaatje dat onderhevig was aan corrosie. Op basis hiervan werd bepaald dat 100% van de oppervlakte aan de voorkant van de plaatjes onderhevig was aan corrosie. Aan de achterkant van de plaatjes was 82,3% van de oppervlakte onderhevig aan corrosie.



Figuur 29 Plaatje 4, links = voorkant, rechts = achterkant

Bron: eigen werk



Figuur 30 Samenstelling corrosielaag, test 2

Gemiddelde hoeveelheid van een element (uitgedrukt in %) van 24 plaatjes met de standaarddeviatie als foutenvlag

Bron: eigen werk

In Tabel 9 worden de resultaten van de t-test voor het verschil in samenstelling tussen de voor- en achterkant gegeven. De p-waarden voor Al, Si, S en Co zijn niet kleiner dan 0,05 (significantieniveau). De nulhypothese kan niet verworpen worden. Er zijn voor deze elementen geen significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de voor- en achterkant. De p-waarden voor Mn en Fe zijn wel kleiner dan 0,05. Er zijn significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de voor- en achterkant voor Mn en Fe.

Tabel 9 Resultaat t-test: verschil in samenstelling (voorkant en achterkant)

Bron: eigen werk

Al	0,483250714
Si	0,700881254
S	0,764449656
Mn	5,2393E-06
Fe	0,024837089
Co	0,580769749

In Tabel 10 worden de resultaten van de t-test voor het verschil in samenstelling tussen de meest en minst vernevelde zone gegeven. De p-waarden zijn voor alle waargenomen elementen niet kleiner dan 0,05. De nulhypothese kan niet verworpen worden. Er zijn geen significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de meest en minst vernevelde zone.

Tabel 10 Resultaat t-test: verschil in samenstelling (meest en minst vernevelde zone)

Bron: eigen werk

Al	ND
Si	0,547206076
S	0,979952907
Mn	0,628550224
Fe	0,686963205
Co	0,806419857

Het resultaat van de t-test voor het verschil in corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone bedraagt 0,86. De p-waarde is niet kleiner dan 0,05. Er is geen significant verschil waargenomen in de corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone.

6.1.3.3 Conclusie

In hoofdstuk 4.1 werd een 6 tot 11 jaar oude corrosielaag beschreven. Deze zou enkele millimeters dik zijn en kan lokaal tot 1 cm dik zijn. De gemeten corrosiesnelheid van 0,67 mm per jaar komt overeen met een laagdikte van 4,02 mm na 6 jaar en 7,37 mm na 11 jaar. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de laagdikte voldoet aan de vereisten voor een corrosielaag van 6 tot 11 jaar, gebaseerd op het artikel beschreven in hoofdstuk 4.1.

In hetzelfde artikel werd beschreven dat een 6 tot 11 jaar oude corrosielaag bestaat uit een zwarte onderlaag en een oranje-bruine bovenlaag. Deze oranje-bruine bovenlaag is ook terug te vinden op de plaatjes die de tweede test doorlopen hebben. De corrosielaag

is droger dan bij de eerste test. Er werd ook gelijkmatigere corrosie vast gesteld tussen de voor- en achterkant van de plaatjes.

Bij de corrosielaag beschreven in hoofdstuk 4.1 bestaat de oranje-bruine bovenlaag voornamelijk uit Fe(III)-oxyhydroxides (FeOOH). De zwarte onderlaag bestaat voornamelijk uit Fe(II)-gebaseerde corrosieproducten gemixt met magnetiet (Fe₃O₄). Aangezien het XRF toestel geen zuurstof en waterstof kan meten, kan er niet bepaald worden of de vastgestelde corrosielaag uit deze producten bestaat. De aanwezige 97,8% ijzer aan de voorkant en 98,2% ijzer aan de achterkant wijst echter wel in die richting. Er is wel een significant verschil in samenstelling vastgesteld voor ijzer tussen de voor- en achterkant van de plaatjes.

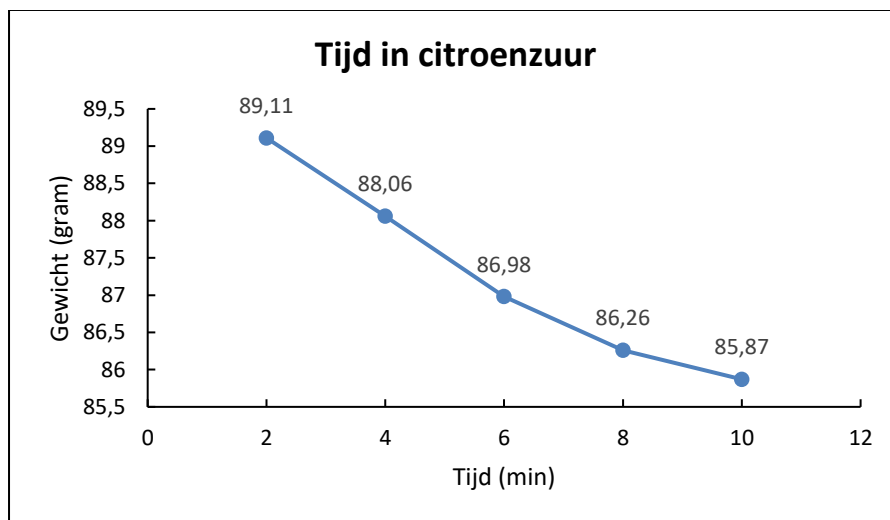
6.1.4 Protocol 3

6.1.4.1 Methode

Voor de derde test werden er opnieuw 24 grade-A metaalplaatjes voorbereid. Er werd eerst een gaatje in elk plaatje geboord, waarna er een label aangebracht werd. Verder werd er een initiële weging gedaan van elk plaatje. De 24 plaatjes werden opnieuw verdeeld over de 4 houders (6 plaatjes per houder). Het plaatsen van de plaatjes in de zoutnevelkast gebeurde op dezelfde manier als bij test 1 en 2. Voor de derde test werd ingesteld dat de zoutnevelkast 14 cyclussen van 24 uur zou doorlopen. Elke cyclus bestond uit een 16 uur durende zoutnevelfase bij een temperatuur van 45°C, gevolgd door een 8 uur durende droge fase bij een temperatuur van 50°C. De pompsnelheid werd opnieuw ingesteld op 27%. De vloeistof voor de vernevelingsfase had dezelfde samenstelling als deze voor de eerste twee testen.

Wanneer de testduur van 336 uur in de zoutnevelkast doorlopen was, werden de plaatjes eruit gehaald voor analyse. Er werd een foto genomen van de voor- en achterkant van elk plaatje, waarna er een XRF analyse werd uitgevoerd op de voor- en achterkant van elk plaatje. Vervolgens werden de plaatjes geëts met als doel al de corrosieproducten te verwijderen. Het etsen gebeurde opnieuw met citroenzuur. De procedure om te etsen

was dezelfde als bij de eerste twee proeven. Dezelfde methode werd gebruikt om te bepalen hoe lang elk plaatje in het citroenzuur ondergedompeld moest worden. De gegevens van deze initiële test staan vermeld op Figuur 31. Er werd bepaald dat de plaatjes 8 minuten ondergedompeld moesten worden in citroenzuur. Nadat elk plaatje geëetst en gewogen was, werd er opnieuw een foto gemaakt van de voor- en achterkant van elk plaatje. Tot slot kon de corrosiesnelheid van elk plaatje bepaald worden met de gewichtsverliesmethode.



Figuur 31 Tijd in citroenzuur, test 3

Bron: eigen werk

6.1.4.2 Resultaat

Via de gewichtsverliesmethode werd de corrosiesnelheid van elk plaatje berekend. De gemiddelde corrosiesnelheid van de plaatjes bedraagt 1,18 mm per jaar met een standaardafwijking van 0,21 mm per jaar. Op Figuur 32 wordt een representatief plaatje getoond dat na de derde test uit de zoutnevelkast gehaald werd. De corrosielaag bestaat opnieuw uit oranje-bruine en zwarte corrosieproducten.

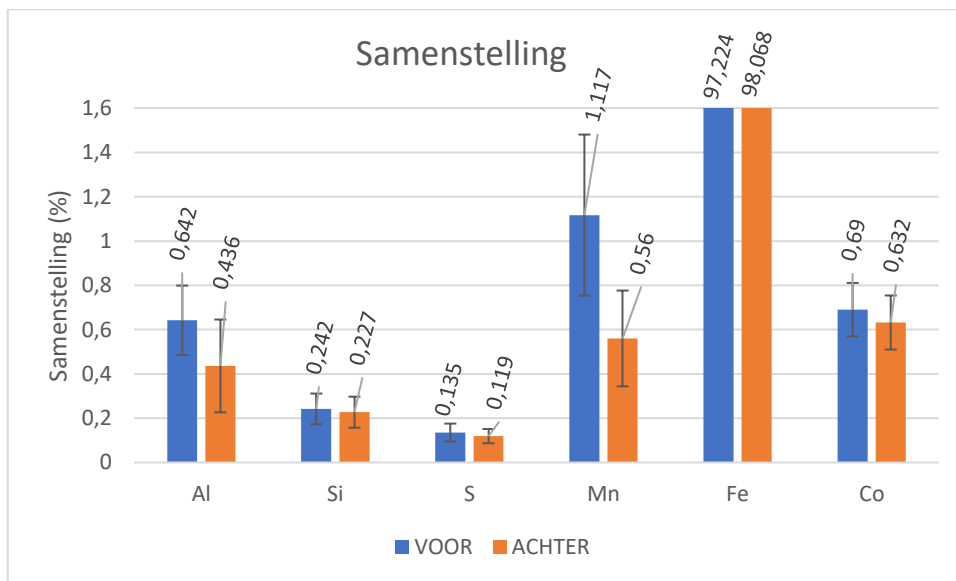
De XRF analyse toont aan dat de corrosielaag uit aluminium, silicium, zwavel, mangaan, ijzer en kobalt bestaat. De resultaten van de XRF analyse worden weergegeven op Figuur 33. Aluminium werd slechts vastgesteld in 15 van de 24 plaatjes. Er werd een visuele schatting gemaakt van de oppervlakte van de plaatjes dat onderhevig was aan corrosie. Op basis hiervan werd bepaald dat 100% van de oppervlakte aan de voorkant van de

plaatjes onderhevig was aan corrosie. Aan de achterkant van de plaatjes was 51,8% van de oppervlakte onderhevig aan corrosie.



Figuur 32 Plaatje 3, links = voorkant, rechts = achterkant

Bron: eigen werk



Figuur 33 Samenstelling corrosielaag, test 3

Gemiddelde hoeveelheid van een element (uitgedrukt in %) van 24 plaatjes met de standaarddeviatie als foutenvlag

Bron: eigen werk

In Tabel 11 worden de resultaten van de t-test voor het verschil in samenstelling tussen de voor- en achterkant gegeven. De p-waarden voor Al, Si, S en Co zijn niet kleiner dan 0,05 (significantieniveau). De nulhypothese kan niet verworpen worden. Er zijn voor deze elementen geen significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de voor-

en achterkant. De p-waarden voor Mn en Fe zijn wel kleiner dan 0,05. Er zijn significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de voor- en achterkant voor Mn en Fe.

Tabel 11 Resultaat t-test: verschil in samenstelling (voorkant en achterkant)

Bron: eigen werk

Al	0,828595942
Si	0,634347662
S	0,120378507
Mn	2,71679E-06
Fe	0,001647404
Co	0,158814309

In Tabel 12 worden de resultaten van de t-test voor het verschil in samenstelling tussen de meest en minst vernevelde zone gegeven. De p-waarden zijn voor alle waargenomen elementen niet kleiner dan 0,05. De nulhypothese kan niet verworpen worden. Er zijn geen significante verschillen in samenstelling waargenomen tussen de meest en minst vernevelde zone.

Tabel 12 Resultaat t-test: verschil in samenstelling (meest en minst vernevelde zone)

Bron: eigen werk

Al	0,929097101
Si	0,370398322
S	0,425871764
Mn	0,87904033
Fe	0,947598254
Co	0,446589316

Het resultaat van de t-test voor het verschil in corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone bedraagt 0,12. De p-waarde is niet kleiner dan 0,05. Er is geen significant verschil waargenomen in de corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone.

6.1.4.3 Conclusie

In hoofdstuk 4.1 werd een 6 tot 11 jaar oude corrosielaag beschreven als een corrosielaag die enkele millimeters dik is en lokaal tot 1 cm dik kan zijn. De gemeten corrosiesnelheid van 1,18 mm per jaar komt overeen met een laagdikte van 7,08 mm na 6 jaar en 12,98 mm na 11 jaar. Na 11 jaar is de corrosielaag dikker dan 1 cm. Hieruit kan geconcludeerd worden dat dit protocol de plaatjes meer dan 11 jaar verouderd heeft, gebaseerd op het artikel dat beschreven werd in hoofdstuk 4.1.

In hetzelfde artikel werd beschreven dat een 6 tot 11 jaar oude corrosielaag bestaat uit een zwarte onderlaag en een oranje-bruine bovenlaag. Deze oranje-bruine bovenlaag is ook terug te vinden op de plaatjes die de derde test doorlopen hebben. De corrosielaag is droger dan bij de eerste test. Het verschil in gecorrodeerd oppervlak tussen de voorkant en de achterkant was groter dan bij de tweede test. Bij de tweede test was 82,3% van de achterkant onderhevig aan corrosie, terwijl slechts 51,8% van de achterkant onderhevig was aan corrosie bij test 3.

Bij de corrosielaag beschreven in hoofdstuk 4.1 bestaat de oranje-bruine bovenlaag voornamelijk uit Fe(III)-oxyhydroxides (FeOOH). De zwarte onderlaag bestaat voornamelijk uit Fe(II)-gebaseerde corrosieproducten gemixt met magnetiet (Fe_3O_4). Aangezien het XRF toestel geen zuurstof en waterstof kan meten, kan er niet bepaald worden of de vastgestelde corrosielaag uit deze producten bestaat. De aanwezige 97,2% ijzer aan de voorkant en 98,1% ijzer aan de achterkant wijst echter wel in die richting. Er is wel een significant verschil in samenstelling vastgesteld voor ijzer tussen de voor- en achterkant van de plaatjes.

7 Discussie

In deze thesis is er onderzocht of metaal artificieel verouderd kan worden. Hiervoor is er gekeken naar de factoren die een invloed hebben op de corrosiesnelheid. Deze factoren zijn het opgelost zuurstofgehalte, de chloorconcentratie, de pH-waarde, de temperatuur, de stroomsnelheid van het zeewater en de mogelijke vorming van een concretielaag op het metaal. Vervolgens is het verloop van het corrosieproces op lange termijn onderzocht. Hiervoor is het bi-modaal model van Melchers aangehaald. Dit model stelt dat het corrosieproces niet lineair verloopt in de tijd en deelt het corrosieproces op in twee fasen. Het eerste deel is de aerobe fase en het tweede deel is de anaerobe fase.

Er zijn twee methoden beschreven om het corrosieproces te versnellen. Een eerste methode is de Impressed Current Technique. Hierbij wordt er een potentiostaat gebruikt om de potentiaal naar de anodische kant te verschuiven. Hierdoor zal de snelheid van de anodische reacties toenemen en de snelheid van de kathodische reacties afnemen. De anodische en kathodische reacties zullen niet meer in evenwicht zijn en er zal een netto stroom van het elektrisch circuit naar het metaalplaatje vloeien. Indien de potentiaal ver genoeg verwijderd is van de open-circuit potentiaal zal de gemeten stroom uitsluitend een waarde zijn voor de anodische reacties, aangezien de stroom van de kathodische reacties verwaarloosbaar wordt.

Een tweede methode is de Artificial Climate Environment methode. Hierbij zullen de metaalplaatjes in een zoutnevelkast geplaatst worden. Vervolgens kan men droge en natte cyclussen instellen. Bij een natte cyclus kan men een vloeistof laten vernevelen in de kast bij de gewenste temperatuur. Bij een droge cyclus zal er geen verneveling plaatsvinden en kan men de temperatuur instellen. De onderzoeker kan met de instellingen een protocol opstellen en de metaalplaatjes dit laten doorlopen.

De Artificial Climate Environment methode is gebruikt om drie protocollen te testen. Bij elk protocol werden 24 grade-A metaalplaatjes in een zoutnevelkast van Q-Lab geplaatst. In Tabel 13 worden de resultaten van de drie protocollen weergegeven. Om na elk

protocol een leeftijd te plaatsen op de plaatjes, werd er een analyse gemaakt van een oude corrosielaag. Hiervoor is er in de literatuur gezocht naar artikels die een oude corrosielaag beschrijven. De plaatjes die protocol 1 doorlopen hebben, zijn 6 tot 11 jaar oud. De plaatjes moeten schuin in de zoutnevelkast geplaatst worden waardoor de voor- en achterkant niet gelijkmatig gecorrodeerd zijn. Aan de voorkant was 100% van het oppervlak onderhevig aan corrosie terwijl aan de achterkant dit slechts 46,9% was. Door de constante verneveling bij dit protocol is er geen droge corrosielaag vastgesteld. De corrosieproducten liepen tijdens de test gedeeltelijk langs het plaatje af.

De metaalplaatjes die het tweede protocol doorlopen hebben, voldoen eveneens aan de vereisten voor een 6 tot 11 jaar oude corrosielaag. Er is een lichte stijging van 0,01 mm per jaar in de corrosiesnelheid vastgesteld in vergelijking met het eerste protocol. Door het invoegen van droge fasen in het protocol is er een droge corrosielaag vastgesteld. De corrosie producten zijn gelijkmatiger verdeeld over de voor- en achterkant van de plaatjes. Aan de voorkant was 100% van de oppervlakte bedekt met corrosieproducten. Aan de achterkant was dit 82,3%. Protocol 2 is bijgevolg een betere methode dan protocol 1 om metaalplaatjes artificieel te verouderen.

Tabel 13 Resultaten experiment zoutnevelkast

Bron: eigen werk

Protocol	Corrosiesnelheid (mm/jaar)	Kleur corrosielaag	Aangetroffen elementen	Oppervlakte onderhevig aan corrosie
Protocol 1	0,66	-zwart -oranje/bruin	Si, S, Mn, Fe, Co	-voorkant: 100% -achterkant: 46,9%
Protocol 2	0,67	-zwart -oranje/bruin	Al, Si, S, Mn, Fe, Co	-voorkant: 100% -achterkant: 82,3%
Protocol 3	1,18	-zwart -oranje/bruin	Al, Si, S, Mn, Fe, Co	-voorkant: 100% -achterkant: 51,8%

De metaalplaatjes die het derde protocol doorlopen hebben, overschreden de referentie van een 6 tot 11 jaar oude corrosielaag. Met een corrosiesnelheid van 1,18 mm per jaar zijn deze plaatjes ouder dan 11 jaar. Door het invoegen van droge fasen in het protocol werd er een droge corrosielaag gevormd. De corrosieproducten zijn minder gelijkmatig verdeeld over de voor- en achterkant van de plaatjes in vergelijking met protocol 2. Aan de voorkant was 100% van de oppervlakte bedekt met corrosieproducten, aan de achterkant was dit 51,8%.

8 Conclusie

In dit onderzoek werden telkens 24 grade-A plaatjes gedurende twee weken in de zoutnevelkast geplaatst. Het resultaat was bij protocol 1 en protocol 2 een geschatte leeftijd van 6 tot 11 jaar. Bij protocol 3 was dit een geschatte leeftijd van ouder dan 11 jaar. Hieruit kan men besluiten dat metaalplaatjes artificieel verouderd kunnen worden. Indien men de metaalplaatjes voor een langere periode dan de uitgevoerde twee weken in de zoutnevelkast zou plaatsen, dan zou een nog oudere leeftijd bereikt kunnen worden. Bij een vervolg op dit onderzoek, zou protocol 2 gebruikt kunnen worden voor een langere periode. De corrosiesnelheid is lager dan bij protocol 3 maar er is een gelijkmatigere verdeling van corrosieproducten tussen de voor- en achterkant van de plaatjes. Indien de leeftijd op kortere tijd verouderd moet worden, kan protocol 3 gebruikt worden. Bij het gebruik van protocol 3 moet er wel rekening gehouden worden met het feit dat de corrosieproducten minder gelijkmatig verdeeld zijn tussen de voor- en achterkant van de plaatjes. Bij een vervolg op deze thesis zou ook de Impressed Current Technique getest kunnen worden.

Bibliografie

- Ahmad, Z. (2006a). CHAPTER 4 - TYPES OF CORROSION: Materials and Environments. In Z. Ahmad (Red.), *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control* (pp. 120–270). Oxford: Butterworth-Heinemann. doi:10.1016/B978-075065924-6/50005-2
- Ahmad, Z. (2006b). CHAPTER 2—BASIC CONCEPTS IN CORROSION. In Z. Ahmad (Red.), *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control* (pp. 9–56). Oxford: Butterworth-Heinemann. doi:10.1016/B978-075065924-6/50003-9
- Aneca, D. (2019). Bepalen van de corrosiesnelheid van de gifgasbommen op de Paardenmarkt.
- Arif Raihan. (2015, 21 oktober). *Corrosion engineering*. Geraadpleegd van https://www.slideshare.net/rayhan_u01/corrosion-engineering-54230652
- ASTM. (1999). ASTM G1-Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens.
- Bethencourt, M., Fernández-Montblanc, T., Izquierdo, A., González-Duarte, M. M., & Muñoz-Mas, C. (2018). Study of the influence of physical, chemical and biological conditions that influence the deterioration and protection of Underwater Cultural Heritage. *Science of The Total Environment*, 613–614, 98–114. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.007
- Borenstein, S. W. (1994). Chapter 1—Introduction to microbiologically influenced corrosion. In S. W. Borenstein (Red.), *Microbiologically Influenced Corrosion Handbook*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering (pp. 1–7). Woodhead Publishing. doi:10.1533/9781845698621.1
- Dai, K.-Y., Liu, C., Lu, D.-G., & Yu, X.-H. (2020). Experimental investigation on seismic behavior of corroded RC columns under artificial climate environment and electrochemical chloride extraction: A comparative study. *Construction and Building Materials*, 242, 118014. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118014

- De Baere, K., Van Haelst, S., Chaves, I., Luyckx, D., Van Den Bergh, K., Verbeken, K., De Meyer, E., e.a. (2021). 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. Taylor & Francis. doi:10.1080/1478422X.2020.1807163
- DOVO. (2023a, 22 maart). Persoonlijke communicatie over een concretielaag bij de munitie op de zandbank de Paardenmarkt.
- DOVO. (2023b, 22 maart). Persoonlijke communicatie over chemische corrosie bij de munitie op de Paardenmarkt.
- El Maaddawy, T. A., & Soudki, K. A. (2003). Effectiveness of Impressed Current Technique to Simulate Corrosion of Steel Reinforcement in Concrete. *Journal of materials in civil engineering*, 15(1), 41–47. Reston, VA: American Society of Civil Engineers. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2003)15:1(41)
- Feng, W., Tarakbay, A., Ali Memon, S., Tang, W., & Cui, H. (2021). Methods of accelerating chloride-induced corrosion in steel-reinforced concrete: A comparative review. *Construction and Building Materials*, 289, 123165. doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.123165
- FOD Volksgezondheid. (2022, 18 maart). Paardenmarkt. *FOD Volksgezondheid*. Geraadpleegd 6 mei 2023, van <https://www.health.belgium.be/nl/paardenmarkt>
- Gamry. (2017). Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement. *Gamry White Papers*, 16.
- General staff (Intelligence), General headquarters. (1918). *Notes on German shells*. Londen, Verenigd Koninkrijk.
- Goos, P. (2017). *Inleiding tot statistiek en kansrekening*. Acco.

- Groysman, A. (2010). Corrosion Mechanism and Corrosion Factors. In Alec Groysman (Red.), *Corrosion for Everybody* (pp. 1–51). Dordrecht: Springer Netherlands. doi:10.1007/978-90-481-3477-9_1
- Haider, C. (2004). Electrodes in Potentiometry. Metrohm.
- Haridas, V. (z.d.). Corrosion by Other Gases. *Scribd*. Geraadpleegd 5 maart 2022, van <https://www.scribd.com/document/312184629/Corrosion-by-Other-Gases>
- Holvoet, N. (2021, 1 september). Bacteriële corrosie of Microbiëel geïnduceerde corrosie (MIC) op stalen schepen uitgelegd in mensentaal | BYSC.be. Geraadpleegd van <https://www.bysc.be/bacteriele-corrosie-of-microbieel-geinduceerde-corrosie-mic-op-stalen-schepen-uitgelegd-in-mensentaal/>
- ICES. (2019, 10 april). ICES dataset on ocean hydrography. Geraadpleegd 7 mei 2023, van
- Igual Munoz, A., Espallargas, N., & Mischler, S. (2020a). Tribology Basis. In A. Igual Munoz, N. Espallargas, & S. Mischler (Red.), *Tribocorrosion*, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (pp. 19–33). Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-030-48107-0_3
- Igual Munoz, A., Espallargas, N., & Mischler, S. (2020b). Tribocorrosion Phenomena and Concepts. In A. Igual Munoz, N. Espallargas, & S. Mischler (Red.), *Tribocorrosion*, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (pp. 35–42). Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-030-48107-0_4
- Javaherdashti, R. (2017). Microbiologically Influenced Corrosion (MIC). In R. Javaherdashti (Red.), *Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight*, Engineering Materials and Processes (pp. 29–79). Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-44306-5_4

- Javaherdashti, R., & Alasvand, K. (2019). Chapter 3—An Introduction to Microbial Corrosion. *Biological Treatment of Microbial Corrosion*, 25–70. doi:10.1016/B978-0-12-816108-1.00003-3
- Kopeliovich, D. (2012, 31 mei). Selective corrosion (dealloying). Geraadpleegd 5 april 2022, van https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=selective_corrosion_dealloying
- Li, Z., Zhang, J., & Cheng, J. (2017). The Influence of Critical Flow Velocity on Corrosion of Stainless Steel. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 17(6), 1234–1240. doi:10.1007/s11668-017-0369-1
- Liang, J., Deng, A., Xie, R., Gomez, M., Hu, J., Zhang, J., Ong, C. N., e.a. (2013). Impact of flow rate on corrosion of cast iron and quality of re-mineralized seawater reverse osmosis (SWRO) membrane product water. *Desalination*, 322, 76–83. doi:10.1016/j.desal.2013.05.001
- Lynch, S. P. (2011a). 2—Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. In V. S. Raja & T. Shoji (Red.), *Stress Corrosion Cracking*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering (pp. 90–130). Woodhead Publishing. doi:10.1533/9780857093769.1.90
- Lynch, S. P. (2011b). 1—Mechanistic and fractographic aspects of stress-corrosion cracking (SCC). In V. S. Raja & T. Shoji (Red.), *Stress Corrosion Cracking*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering (pp. 3–89). Woodhead Publishing. doi:10.1533/9780857093769.1.3
- Ma, F.-Y. (2012). Corrosive Effects of Chlorides on Metals. *Pitting Corrosion* (pp. 139–178). InTech.
- McCafferty, E. (2010a). Concentration Polarization and Diffusion. In Edward McCafferty (Red.), *Introduction to Corrosion Science* (pp. 177–208). New York, NY: Springer. doi:10.1007/978-1-4419-0455-3_8

- McCafferty, E. (2010b). Charged Interfaces. In Edward McCafferty (Red.), *Introduction to Corrosion Science* (pp. 33–56). New York, NY: Springer. doi:10.1007/978-1-4419-0455-3_3
- Mehdi, Y. (2021, 22 februari). An Intro to Pipeline Corrosion in Seawater. *Corrosionpedia*. Geraadpleegd 15 maart 2022, van <https://www.corrosionpedia.com/2/1432/corrosion-101/an-intro-to-pipeline-corrosion-in-seawater>
- Melchers, R. E. (2003). Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, 45(5), 923–940. doi:10.1016/S0010-938X(02)00208-1
- 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, R.E. (2021). Long-Term Immersion Corrosion of Irons and Steel in Seawaters with Calcareous Deposition. *Corrosionjournal*, 77(5), 526–539.
- Melchers, Robert E. (2014). Microbiological and abiotic processes in modelling longer-term marine corrosion of steel. *Bioelectrochemistry*, BIOCORROSION, 97, 89–96. doi:10.1016/j.bioelechem.2013.07.002
- Melchers, Robert E. (2018). A Review of Trends for Corrosion Loss and Pit Depth in Longer-Term Exposures. *Corrosion and Materials Degradation*, 1(1), 42–58. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. doi:10.3390/cmd1010004
- Melchers, Robert E., & Jeffrey, R. (2005). Early corrosion of mild steel in seawater. *Corrosion Science*, 47(7), 1678–1693. doi:10.1016/j.corsci.2004.08.006
- Missiaen, T., Henriët, J.-P., Van Lancker, V., Charlet, F., Moerkerke, G., Lanckneus, J., & Halleux, L. (2001). Paardenmarkt site evaluation. Brussel, België, Office for Scientific, Technical and Cultural Affairs.

- Missiaen, Tine. (2020a, 21 december). Beschrijving | DISARM project. Geraadpleegd 21 februari 2022, a van <https://disarm.be/nl/beschrijving>
- Missiaen, Tine. (2020b, 7 december). Doelstellingen | DISARM project. Geraadpleegd 21 februari 2022, b van <https://disarm.be/nl/doelstellingen>
- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., & Beranger, G. (2005). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Characterisation of the corrosion system. *Corrosion science*, 47(2), 515–535. Oxford: Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.corsci.2004.05.029
- Nossoni, G., & Harichandran, R. (2012). Current Efficiency in Accelerated Corrosion Testing of Concrete. *Corrosion*, 68(9), 801–809. Houston, United States: NACE International. doi:<http://dx.doi.org/10.5006/0428>
- Olympus. (2012). DELTA Family Handheld XRF Analyzers: User's Manual. Olympus.
- Papadopoulou, O., Vassiliou, P., Grassini, S., Angelini, E., & Gouda, V. (2016). Soil-induced corrosion of ancient Roman brass – A case study. *Materials and Corrosion*, 67(2), 160–169. doi:10.1002/maco.201408115
- Pauwels, E. (2020). 1-Elektrochemie, corrosie.
- Pedefferri, P. (2018a). Stress Corrosion Cracking and Corrosion-Fatigue. In P. Pedefferri (Red.), *Corrosion Science and Engineering*, Engineering Materials (pp. 243–273). Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-97625-9_13
- Pedefferri, P. (2018b). Corrosion Factors. In P. Pedefferri (Red.), *Corrosion Science and Engineering*, Engineering Materials (pp. 119–143). Cham: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-97625-9_7
- Ponthiaux, P., Wenger, F., & Celis, J.-P. (2012). Tribocorrosion: Material behavior under combined conditions of corrosion and mechanical loading. *Tribocorrosion: Material behavior under combined conditions of corrosion and mechanical loading*. InTech; Janeza Trdine 9 Rijeka, Croatia.

- Potters, G. (2019). *Chemie voor Bachelors Nautische Wetenschappen (versie 3.2)*.
- Prawoto, Y., Ibrahim, K., & Wan Nik, W. B. (2009). Effect of pH and chloride concentration on the corrosion of duplex stainless steel. *Arabian journal for science and engineering*, volume 34(2C).
- Q-Lab Corporation. (2015, 15 april). Technical Manual. Q-Lab Corporation.
- Refait, P., Grolleau, A.-M., Jeannin, M., Rémazeilles, C., & Sabot, R. (2020). Corrosion of Carbon Steel in Marine Environments: Role of the Corrosion Product Layer. *Corrosion and Materials Degradation*, 1(1), 198–218. Melbourne: MDPI AG.
doi:10.3390/cmd1010010
- Schmitz, A. (2012). Corrosion. Geraadpleegd 28 september 2022, van https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s23-06-corrosion.html
- Schroeder, T. (2017, 19 juli). Preventing Coating Failures. Geraadpleegd 4 april 2023, van <https://www.buildingenclosureonline.com/articles/86915-preventing-coating-failures>
- Schwenk, W. (1997). Fundamentals and Concepts of Corrosion and Electrochemical Corrosion Protection. *Handbook of Cathodic Corrosion Protection* (pp. 27–78). Elsevier.
doi:10.1016/B978-088415056-5/50009-5
- Shallal, Y. A. (2021). Effect of PH On Corrosion Rate. *Scribd*. Geraadpleegd 16 maart 2022, van <https://www.scribd.com/document/552682600/Effect-of-Ph-on-Corrosion-Rate>
- Sharpe, R. (2018, 6 maart). Redoxpotential und Redoxpaar. *AQUACENTRUM*. Geraadpleegd 28 september 2022, van <https://www.aquacentrum.de/buecher/zusammenhang-h2-ph-wert-redoxpotential/redoxpotential-und-redoxpaar/>
- Sölken, W. (2008). Materials—Microbiologically Induced Corrosion (MIC). Geraadpleegd 24 februari 2022, van https://www.wermac.org/materials/corrosion_mic.html

- Taylor, C. D., & King, F. (2016). 2015 Research Topical Symposium Proceedings—
 “Environmentally Assisted Cracking”. *Corrosion (Houston, Tex.)*, 72(7), 859–859.
 Houston: NACE International. doi:10.5006/2144
- van Halbeek, S. (2019). Onderzoek naar de toestand van de ‘Paardenmarkt’ anno 2019.
- Van Vlijmen, O. (2002, 8 september). Standaard redoxpotentialen. Geraadpleegd 22 februari
 2022, van <https://home.kpn.nl/vanadovv/RedPot.html>
- Vandeweyer, L. (2013). Het ontstaan van het gasgranatenstort op de Paardenmarkt.
- Verhasselt, K. (2022, 21 april). persoonlijke communicatie: Samenstelling zamak 2.
- Vlaamse Milieumaatschappij. (2020). Zuurtegraad of pH zeewater (België, 2017-2019)—
 Vlaamse Milieumaatschappij. Grafiek, . Geraadpleegd 7 mei 2023, van
[https://www.vmm.be/klimaat/zeewatertemperatuur-zoutgehalte-zuurtegraad-golfhoogte-
 en-windsnelheid/graph](https://www.vmm.be/klimaat/zeewatertemperatuur-zoutgehalte-zuurtegraad-golfhoogte-en-windsnelheid/graph)
- Vlaamse Milieumaatschappij. (2022). Zeewatertemperatuur, zoutgehalte, zuurtegraad,
 golfhoogte en windsnelheid aan zee—Vlaamse Milieumaatschappij. Indicator, .
 Geraadpleegd 7 mei 2023, van [https://www.vmm.be/klimaat/zeewatertemperatuur-
 zoutgehalte-zuurtegraad-golfhoogte-en-windsnelheid](https://www.vmm.be/klimaat/zeewatertemperatuur-zoutgehalte-zuurtegraad-golfhoogte-en-windsnelheid)
- Yongchang, H., & Jianqi, Z. (2018). Materials Corrosion and Protection. *Materials Corrosion
 and Protection*. De Gruyter. doi:10.1515/9783110310054
- Young, J. (2008). Chapter 4 Mixed Gas Corrosion of Pure Metals. *Corrosion Series* (Vol. 1, pp.
 139–183). Elsevier. doi:10.1016/S1875-9491(08)00004-5
- Yuan, Y., Ji, Y., & Shah, S. P. (2007). Comparison of Two Accelerated Corrosion Techniques
 for Concrete Structures. *ACI Structural Journal*, 104(3), 344–347. Farmington Hills,
 United States: American Concrete Institute.

Zhu, X. R., Huang, G. Q., Lin, L. Y., & Liu, D. Y. (2008). Long term corrosion characteristics of metallic materials in marine environments. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 328–334. doi:10.1179/147842208X338938

Lijst van bijlagen

- Bijlage A Foto's van de plaatjes voor en na het etsen (protocol 1)
Bevat een foto van de voor- en achterkant van elk plaatje voor en na het etsen bij protocol 1.
- Bijlage B Meetresultaten en data analyse (protocol 1)
Bevat de gemiddelde samenstelling van de voor- en achterkant van de plaatjes per zone, de gemiddelde samenstelling van de voor- en achterkant, de t-test over het verschil in samenstelling tussen de voor- en achterkant, de t-test over het verschil in samenstelling tussen de meest en minst vernevelde zone, De gemiddelde corrosiesnelheid, de gemiddelde corrosiesnelheid per zone en de t-test over het verschil in corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone bij protocol 1.
- Bijlage C Foto's van de plaatjes voor en na het etsen (protocol 2)
Bevat een foto van de voor- en achterkant van elk plaatje voor en na het etsen bij protocol 2.
- Bijlage D Meetresultaten en data analyse (protocol 2)
Bevat de gemiddelde samenstelling van de voor- en achterkant van de plaatjes per zone, de gemiddelde samenstelling van de voor- en achterkant, de t-test over het verschil in samenstelling tussen de voor- en achterkant, de t-test over het verschil in samenstelling tussen de meest en minst vernevelde zone, De gemiddelde corrosiesnelheid, de gemiddelde corrosiesnelheid per zone en de t-test over het verschil in corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone bij protocol 2.

- Bijlage E Foto's van de plaatjes voor en na het etsen (protocol 3)
Bevat een foto van de voor- en achterkant van elk plaatje voor en na het etsen bij protocol 3.
- Bijlage F Meetresultaten en data analyse (protocol 3)
Bevat de gemiddelde samenstelling van de voor- en achterkant van de plaatjes per zone, de gemiddelde samenstelling van de voor- en achterkant, de t-test over het verschil in samenstelling tussen de voor- en achterkant, de t-test over het verschil in samenstelling tussen de meest en minst vernevelde zone, De gemiddelde corrosiesnelheid, de gemiddelde corrosiesnelheid per zone en de t-test over het verschil in corrosiesnelheid tussen de meest en minst vernevelde zone bij protocol 3.