

Het verschil tussen het effect van abiotische corrosie en microbieel geïnduceerde corrosie op zamak en ijzer

Sander WILLEKENS

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

Promotor: Geert Potters
Co-promotor: Katrijn Verhasselt

Academiejaar 2024-2025

Voorwoord

Het project staat onder leiding van het Vlaams Instituut voor de Zee (VLIZ) met als einddoel een algemene managementoplossing en geïntegreerde, wetenschappelijk onderbouwde risicobeoordelingsstrategie te bepalen voor wereldwijde militaire dumpsites. Het Dumpsites of munitions: Integrated Science Approach to Risk & Management (DISARM) project is multidisciplinair, het wordt onder andere ondersteund door het VLIZ, Royal Military Academy (RMA), Universiteit van Gent, Universiteit van Antwerpen, Koninklijk Belgisch Instituut voor Natuurwetenschappen en tot slot de Antwerp Maritime Academy (AMA). AMA staat in voor het modelleren van de corrosiesnelheid van de begraven munitie in de mariene sedimenten. De corrosiesnelheid zal vastgesteld worden aan de hand van monomodale, aerobe en anaerobe corrosiemodellen. Men wil weten wat de relatieve bijdrage is van elk corrosieproces. Graag wil ik de volgende mensen bedanken: mijn promotor en co-promotor, Geert Potters en Katrijn Verhasselt, voor de uitgebreide begeleiding en expertise. Tot slot wil ik ook mijn ouders, Hans Willekens en Greta Mathys, bedanken voor hun oneindig geduld.

Samenvatting

De Paardenmarkt is een zandbank voor de kust van Knokke-Heist, waar er zo'n 32.000 ton ammunitie vanuit WO I is begraven, waarvan $1/3^{de}$ gifgasgranaten. De mogelijkheid tot het doorroesten van deze hulzen is reëel wat een zeer schadelijk effect kan hebben op de omgeving. De AMACORT onderzoeksgroep van de Hogere Zeevaartschool Antwerpen heeft als opdracht gekregen om de staat van deze obussen in te schatten. Deze thesis is hier een onderdeel van: de centrale onderzoeksvraag vergelijkt het effect van microbieel geïnduceerde corrosie (MIC) met het effect van abiotische corrosie op zowel ijzer als zamak na een onderdompelingstermijn van 6 maanden en 24 maanden. De corrosiesnelheid wordt berekend aan de hand van de gewichtsverschilmethode waarbij het gewicht zowel voor als na de onderdompeling wordt gemeten. Het resultaat van het experiment duidt aan dat er een MIC effect is bij zamak en ijzer na een onderdompeling van 24 maanden. Het MIC effect bij ijzer vertraagt de corrosiesnelheid, terwijl het MIC effect bij zamak leidt tot concretie.

The difference between the effect of abiotic corrosion and Microbially Influenced Corrosion on the corrosion rate of zamac and mild steel.

The Paardenmarkt is a sandbank in front of the coast of Knokke-Heist, where around 32.000 tons of WW I ammunition is buried, of which approximately a third has a toxic content. The possibility of leakage due to corrosion of the grenade is a real problem: the release of these toxic contents would cause a true ecological disaster. The AMACORT research group, part of the Antwerp Maritime Academy, was instructed to estimate the physical state of the hull of these grenades. This thesis fall under the AMACORT research: the central research question examines the difference between the effect of microbially induced corrosion (MIC) and of abiotic corrosion on zamac and mild steel after being submersed for 6 or 24 months. The corrosion speed is calculated using the weight loss method, where the weight of a coupon is measured before and after being submersed in the corresponding water. The result of the experiment proves that there is a certain MIC effect on the corrosion speeds of zamac and mild steel. The MIC effect on mild steel slows down the corrosion speed, while the MIC effect on zamac causes concretion.

Inhoudsopgave

Voorwoord	ii
Samenvatting	iii
The difference between the effect of abiotic corrosion and Microbially Influenced Corrosion on the corrosion rate of zamac and mild steel	iv
Inhoudsopgave	v
Lijst met figuren	viii
Lijst met Tabellen	x
Lijst met afkortingen	xi
1 Inleiding	1
1.1 Theoretische achtergrond	1
1.1.1 Munitie	1
1.2 Drie strijdgasgroepen	3
1.2.1 Arseen-houdende stoffen	3
1.2.2 Mosterdgas	4
1.3 Conclusie: een ecologische ramp is imminent aanwezig	5
1.4 Opbouw van de bom	6
1.4.1 Kaliber en inhoud van de verschillende soorten bommen	6
1.4.2 Obussen met een geel kruis	7
1.4.3 Obussen met een groen kruis	7
1.4.4 Obussen met een blauw kruis	8
1.4.5 Ontstekers	8
1.5 Abiotische corrosie	9
1.6 Uniforme corrosie	10
1.7 Galvanische corrosie	11
1.8 Biotische corrosie	13
1.8.1 Micro-organismen	14
1.8.2 Mechanismen	15
2 Experiment	20
2.1 Voorafgaande experiment	20

2.2	Werkwijze.....	21
2.3	Gelijkenissen en verschillen tussen de beide experimenteren	22
2.4	Metalen coupons, hun koppels, de oriëntaties en de bommenfragmenten	22
2.5	Coupons.....	23
2.6	Galvanische koppels	23
2.7	Oriëntatie van de plaatjes.....	27
2.8	Overige bommenfragmenten.....	27
2.9	Opstelling van het experiment	28
2.10	Berekeningen bij aanvang van het experiment.....	30
2.10.1	Statistische significantie	30
2.10.2	Aantal herhalingen.....	32
2.10.3	Aantal capsules per testbassin en de bijhorende dimensies	33
2.11	Tijdstippen.....	34
2.12	Gebruikte medium.....	34
2.13	Processen / methodes / metingen / parameters	35
2.13.1	G1 – 3 ASTM International (2011) “Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens”	35
2.14	Parameters.....	37
2.15	Ontroesten.....	40
2.16	Wegingen.....	43
2.17	XRF metingen.....	44
2.18	Fotograferen	46
3	Data en methode van data-analyse.....	48
3.1	Inleiding.....	48
3.2	Variantieanalyse.....	50
3.3	Interpretatie two-way ANOVA.....	51
4	Resultaten.....	53
4.1	Ijzercoupons.....	53
4.1.1	6 maanden	53
4.1.2	24 maanden	55
4.1.3	Two-way ANOVA voor ijzercoupons.....	57
4.1.4	6 maanden vs 24 maanden.....	59

4.2	<i>Zamak</i>	61
4.2.1	6 maanden	61
4.2.2	24 maanden	63
4.2.3	Two-way ANOVA voor zamakcoupons	65
4.2.4	6 maanden versus 24 maanden	67
5	Bespreking	70
5.1	<i>Uitkomst ANOVA soorten water</i>	71
5.2	<i>Uitkomst ANOVA voor de configuraties</i>	72
5.3	<i>Conclusie van de bespreking</i>	74
6	Discussie	75
6.1	<i>Fysieke beperkingen</i>	75
6.2	<i>Aantal herhalingen en de hoge foubalken (data 6 maanden)</i>	76
6.3	<i>Abiotische controle van het zoutwater testbassin</i>	76
6.4	<i>Galvanische koppel</i>	77
6.5	<i>Tijdsunten</i>	77
7	Conclusie	78
8	Bronvermelding	79

Lijst met figuren

Figuur 1: Afbakening site 'De Paardenmarkt'	3
Figuur 2: Een klomp Adamsite	4
Figuur 3: Een klomp mosterdgas	4
Figuur 4: een obus met een geel kruis (links), een obus met een groen kruis (midden) en een obus met een blauw kruis (rechts).....	7
Figuur 5: Uniforme corrosie.....	10
Figuur 6: Basis uniforme corrosieproces	11
Figuur 7: Mechanisme galvanische corrosie	12
Figuur 8: King's mechanisme	16
Figuur 9: DEUT	19
Figuur 10: Drie verschillende configuraties	22
Figuur 11: bomfragmenten begraven in een testbassin	28
Figuur 12: Vaste overloop.....	30
Figuur 13: Schaal effectgrootten: Pearson en Cohen	32
Figuur 14: Optimale bezetting capsules in testbassin	34
Figuur 15: Manta	37
Figuur 16: parameters zout water.....	39
Figuur 17: parameters zout water met natriumacetaat	39
Figuur 18: Saliniteit voor zout water (in ppt).....	40
Figuur 19: Hogedrukreiniger DIBO ECN-M 260/16 SS	41
Figuur 20: zamaktestcoupon ondergedompeld in zoutzuur (links) versus een gewone zamaktestcoupon	42
Figuur 21: verzadigd citroen- en zoutzuur	43
Figuur 22: Weegschaal KERN KB	44
Figuur 23: Opstelling XRF spectrometer	45
Figuur 24: Resultaat XRF	46
Figuur 25: Opstelling fotoapparaat	47
Figuur 26: MIC vs Zout - 6 maanden – Ijzer	55
Figuur 27: MIC vs Zout - 24 maanden – ijzer.....	57
Figuur 28: 6 maanden vs 24 maanden - MIC – Ijzer.....	60
Figuur 29: 6 maanden vs 24 maanden - Zout – ijzer.....	61

Figuur 30: MIC vs Zout - 6 maanden – Zamak	63
Figuur 31: MIC versus Zout – 24 maanden – Zamak	65
Figuur 32: 6 maanden vs 24 maanden - MIC – Zamak.....	68
Figuur 33: 6 maanden vs 24 maanden - Zout – Zamak.....	69
Figuur 34: Bimodaal corrosiemodel van Melchers	71

Lijst met Tabellen

Tabel 1: Verhouding kalibers 77 mm, 105 mm en 150 mm	7
Tabel 2: Onderscheid tussen kalibers	8
Tabel 3: Combinaties kalibers en ontstekers	9
Tabel 4: Galvanische reeks in zeewater	13
Tabel 5: Invloedrijke theoriën	15
Tabel 6: Eerste stadium van het Romeromechanisme.....	17
Tabel 7: Tweede stadium van het Romeroprincipe.....	17
Tabel 8: Derde stadium van het Romeroprincipe.....	18
Tabel 10: Gewichten coupons na reinigen zoet water en citroenzuur.....	25
Tabel 11: Gewichten coupons na reinigen met Clarke oplossing	26
Tabel 12: Gemiddelde gewichten na de reinigingsprocessen	26
Tabel 13: Gemiddeld gewichtsverlies per oppervlakte-eenheid	26
Tabel 14: Verschillende mogelijke combinaties	33
Tabel 15: Aantal minuten van onderdompeling	42
Tabel 16: Mogelijke combinaties	48
Tabel 17: Dataset Gemiddelden Corrosiesnelheid	50
Tabel 18: IJzer two-way ANOVA's	58
Tabel 19: T-test IJzer	58
Tabel 20: Zamak two-way ANOVA's.....	66
Tabel 21: T-test Zamak	66

Lijst met afkortingen

ANOVA	variantie-analyse	Analysis of Variance
BCSR	Biocatalytische kathodische sulfaatvermindering	
	Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction	
CDT	Kathodische depolarisatie theorie	Cathodic Depolarisation Theory
DEUT	Directe Electroneopname Theorie	Direct Electron Uptake Theory
DF	Vrijheidsgraad	Degree of Freedom
DO	Opgeloste zuurstof	Dissolved Oxygen
HE	Hoog explosief	
HZS	Hogere Zeevaartschool	Antwerp Maritime Academy
IOB	Ijzeroxiderende Bacteriën	Iron-Oxidizing Bacteria
IRB	Ijzerreducerende Bacteriën	Iron-Reducing Bacteria
MIC	Microbeel Geïnduceerde Corrosie	Microbially Induced Corrosion
MSO	Marien Station Oostende	
SFB	Slijmvormende Bacteriën	Slime-Forming Bacteria
SOB	Zwaveloxiderende Bacteriën	Sulphur-Oxidizing Bacteria
SRB	Sulfaatreducerende Bacteriën	Sulphate-Reducing Bacteria
SST	Zoutvernevelingstest	Salt Spray Test
TNT	Trinitrotolueen	
VLIZ	Vlaams Instituut voor de Zee	
XRF	X-ray Fluorescence	Röntgenstraal fluorescentie
ZAMAK	Zink Aluminium Magnesium Koper	

1 Inleiding

1.1 Theoretische achtergrond

1.1.1 Munitie

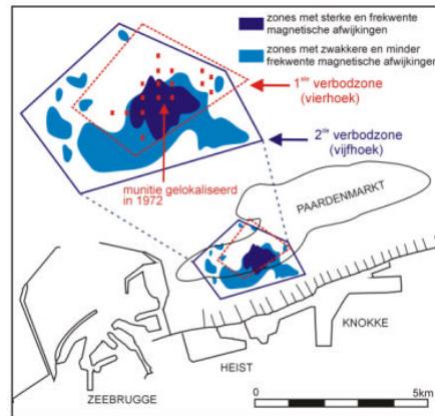
De Paardenmarkt is een zandbank gesitueerd op een kilometer van de kust van Knokke-Heist. Deze is eveneens een dumpsite waar in dumpingoperaties van 1919 tot en met 1920 naar schatting 32.000 ton aan granaten, waaronder 1/3^{de} gifgasgranaten (Missiaen & Henriët, 2002), van de Eerste Wereldoorlog zijn gedumpt. Deze cijfers zijn onderhevig aan discussie, aangezien de raming van 35.000 ton gebaseerd is op een mondelinge overlevering die twee generaties strekt. Meer recent raamt men ook dat bijna elke granaat een gifgasgranaat zou kunnen zijn (Vandeweyer, 2013). De dumpsite omvat zo'n drie vierkante kilometer en is afgebakend door een pentagonale figuur op de zeekaarten zoals weergegeven in Figuur 1, waar zowel vissen als ankeren verboden zijn.

Kort na de Eerste Wereldoorlog werden de granaten gedumpt, aangezien er veel ongelukken werden veroorzaakt door metaaldieven die onprofessioneel het materiaal van de granaten probeerden te winnen. De schattingen van zowel de hoeveelheid granaten als de verhouding van gifgasgranaten is gebaseerd op de herkomst van de obussen en de productie van deze wapens tijdens de Eerste Wereldoorlog. Het is voornamelijk Duitse munitie. De geraamde 32.000 ton is nog een relatief conservatieve schatting, aangezien er ook parlementaire rapporten zijn die de hoeveelheid van achtergelaten munitie schatten tussen 50.000 en 200.000 ton. Een deel van deze achtergelaten munitie is eveneens op andere manieren verwerkt. Er zijn aldus geen exacte cijfers, enkel ramingen. De staat van de granaten zouden tijdens een survey in 1972 'remarkably good' geschat zijn (Missiaen e.a., 2002).

Indien een chemische obus doorroest en de inhoud vrijkomt, betekent dit een grote ecologische ramp. De fauna en flora kunnen serieus worden beschadigd en via bio-accumulatie van deze gifgassen kunnen de voedselbronnen voor de mens eveneens gecontamineerd worden. Men wil dus weten in welke staat de bommen zijn en wat het effect is van zowel de biotische als de abiotische corrosie op de obussen. Deze thesis handelt over het effect van microbieel geïnduceerde corrosie op twee metalen: ijzer en zamak. De centrale onderzoeksvraag van deze thesis vergelijkt het effect van Microbieel Geïnduceerde Corrosie (MIC, Microbially Induced

Corrosion) met het effect van abiotische corrosie op zowel zamak als ijzer na zes maanden en twee jaar. Dit onderzoek is slechts een klein deel van het totale onderzoek van AMACORT, de onderzoeksgroep van de Hogere Zeevaartschool (HZS) die deel uitmaakt van het DISARM project. Dit DISARM project bestaat uit multidisciplinaire onderzoeksgroepen, met als uiteindelijke doel om een strategie te bekomen die omschrijft hoe men moet omgaan met gifgasgranaat dumpsites zoals de Paardenmarkt. De rol die de HZS invult is een accurate schatting te bekomen van de staat van de obussen aan de hand van een model, gebaseerd op experimentele data. Deze thesis beschrijft dus een klein gedeelte van dit experimentele onderzoek.

Verder wordt er in hoofdstuk 1 de theoretische achtergrond besproken; de verschillende strijdgasgroepen die mogelijks in de obussen zitten en het bijhorende effect dat deze stoffen op de natuur kunnen hebben alsook de fysieke opbouw van deze obussen. In dit hoofdstuk wordt eveneens de theoretische achtergrond van de corrosieverschijnselen uitgelegd, zowel de biotische als abiotische corrosie wordt besproken. In hoofdstuk 2 wordt het experiment verder uitgeschreven: enkele voorafgaande experimenten, de opstelling en de gebruikte metalen coupons, de tijdspunten, gebruikte medium, de werkwijzen, methodes en processen worden uitvoerig besproken. In hoofdstuk 3 wordt de berekening van de data en de interpretatie van deze data aan de hand van een twee-richtings variantieanalyse (ANOVA, analysis of variance) uitgelegd. In de hierop volgende hoofdstukken worden de resultaten uitvoerig besproken (hoofdstuk 4), waarna in hoofdstuk 5 de bespreking van dit onderzoek plaatsvindt. Hoofdstuk 6 is de discussie en het laatste hoofdstuk behandelt de conclusie van deze thesis.



Figuur 1: Afbakening site 'De Paardenmarkt'

Bron: Missiaen & Henriët (z.d.)

1.2 Drie strijdgasgroepen

Men schat dat er ongeveer een derde van de gedumpte granaten gifgasgranaten zijn, deze worden opgedeeld in gifgasgranaten met een groen, geel en blauw kruis (General Staff (Intelligence), 1918b). Deze kruizen verwijzen naar de gasinhoud van de granaat. Een verder onderscheid wordt in een later onderdeel uitgebreid behandeld. Men raamt dat er op de dumpsite zo'n 1200 ton aan chemische, giftige stoffen bevinden en ongeveer 2500 ton aan explosieven (Missiaen e.a., 2002).

1.2.1 Arseen-houdende stoffen

De groepering van de arseen-houdende stoffen omvat difenylaminechloorarsine (Adamsite) en Chlor-Arsen-Kampfstoff (Clark) (Missiaen, Söderström, Popescu, & Vanninen, 2010).

Adamsite is een arseen-houdende stof in de vorm van een giftig traangas (Nagarajan & Chandiramouli, 2020).

De Clarkgroep omvat twee soorten: difenylchloorarsine (Clark I) en difenylcyanarsine (Clark II). Beide zijn extreem giftig en breken in kleine hoeveelheden in zeewater snel af. In grote hoeveelheden breken ze immers traag af door het hydrolyse-proces (Missiaen e.a., 2002). Ze worden geclassificeerd als neus- en keelaantasters (Henriksson et al., 1996).

Clark I hydrolyseert naar de giftige stoffen difenylchloorarsine en waterstofchloride. Deze giftige arseenverbindingen zijn stabiel maar kunnen verspreiden in het mariene milieu. Clark II hydrolyseert naar difenylarseenoxide en waterstofcyanide. Deze producten zijn niet stabiel in het mariene milieu en ze vormen methaanzuur en bijhorende zouten (Andrulewicz, 2007).

De hydrolyseproducten van Clark I, II en Adamsite breken snel af in een waterachtige omgeving, maar de producten zijn eveneens zeer giftig en kunnen langdurige, schadelijke effecten veroorzaken voor het mariene milieu. Men vermoedt dat Adamsite op de zeebodem kan transformeren naar een wasachtige vaste stof (Figuur 2) (Missiaen e.a., 2010).



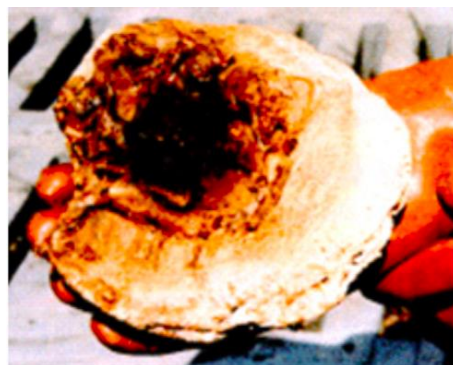
Figuur 2: Een klomp Adamsite

Bron: Missiaen e.a. (2010)

1.2.2 Mosterdgas

1.2.2.1 Dichloorethylsulfide

Mosterdgas of Yperiet is vrijwel het bekendste chemische strijdgas van de Eerste Wereldoorlog. Na een trage hydrolyse in water vormt het thiodiglycol en zoutzuur (HCl), de producten zijn niet toxisch maar zoutzuur is wel corrosief (Wormser, 1991). Mosterdgas kan zoals Adamsite transformeren naar een wasachtige vaste stof (Figuur 3). Deze vorm is stabiel, maar is nog actief genoeg om ernstige verwondingen te veroorzaken (Andrulewicz, 2007). Besmetting zou enkel lokale gevolgen hebben. De voornaamste oorzaak van lichamelijke letsels en omgevingscontaminatie volgt uit een direct contact met de yperietklompen.



Figuur 3: Een klomp mosterdgas

Bron: Missiaen e.a. (2010)

1.2.2.2 *Ethylchloroarsine en dichloormethylether*

Dit zijn beide gassen die fysiologische effecten teweegbrengen zoals extreme keel, neus en oogirritaties, hoofdpijn, overgeven en gevoelloosheid in de extremiteiten. Ze worden gecombineerd in één obus in gelijke delen. Het zijn afgeleiden van het befaamde mosterdgas, maar ze verspreiden zich sneller (General Staff (Intelligence), 1918b).

1.2.2.3 *Chloorpicrine, fosgeen en difosgeen*

Chloorpicrine, fosgeen en difosgeen tasten voornamelijk de luchtwegen aan en kunnen uiteindelijk leiden tot dood. De gassen veroorzaken extreme ademhalingsproblemen zoals longoedemen, longemfyseem en irritaties, maar ook huidaantasting, onomkeerbare longschade zoals fibrose en oogirritaties zijn gevolgen (Lizardo-Huerta et al., 2018; Pesonen & Vähäkangas, 2020). In bepaalde obussen worden deze stoffen vermengd met elkaar. Obussen met een mengeling van difosgeen en chloorpicrine zijn uiterst dodelijk en is meer persistent dan de individuele stoffen. Obussen met de mengeling van fosgeen, difosgeen en Clark I zijn eveneens dodelijk, tasten de traanwegen en ademhalingsstelsel hard aan maar zijn minder persistent dan andere combinaties (General Staff (Intelligence), 1918b).

1.3 Conclusie: een ecologische ramp is imminent aanwezig

Het nettoresultaat van herhaaldelijke sedimentatie- en erosieprocessen over een tijdspanne van zo'n 100 jaar is een begraving van de meeste granaten met een sediment laag tussen twee en zes meter onder de zeebodem. Dit heeft men geconcludeerd uit magnetische metingen (Missiaen, 2013). Ondanks het feit dat een deel van de granaten begraven zijn, kunnen ze nog steeds een gevaar vormen. Het doorroesten van de granaathulzen kan ernstige gevolgen met zich meebrengen.

Eén van zulke gevolgen is bioaccumulatie van zowel de bovengenoemde gassen als de zware metalen. Bioaccumulatie is de opeenstapeling van vervuilende, synthetische stoffen in organismen in een bepaald milieu (Bryan e.a., 1979). De stoffen die het meest gevoelig zijn voor bioaccumulatie zijn mosterdgas, Clark I, Clark II, trinitrotolueen (TNT) en de zware metalen (Bryan et al., 1979).

Obussen gevuld met fosgeen, difosgeen of chloorpicrine of een mengeling van deze stoffen zijn dodelijk en kunnen de traanwegen acuut aantasten, wat een traan verwekkend effect teweegbrengt. In de atmosfeer zal de persistentie van deze stoffen afhangen van de onderlinge verhouding van de mengeling. Difosgeen is hoogst dodelijk, heeft een lichtelijk traan verwekkend effect en heeft een lage persistentie. De combinatie van difosgeen en chloorpicrine is eveneens dodelijk met een krachtig traan verwekkend effect. Een mengeling van fosgeen, difosgeen en difenylchloorarsine heeft bovenop een dodelijk en traan verwekkend effect, ook de eigenschap dat het de neus, keel en longen irriteert (Francken et al., 2006). Deze mengeling heeft tegenover de tweede combinatie een lage persistentie (General Staff (Intelligence), 1918b).

De stoffen kunnen in de obus reeds degraderen, waarbij degradatieproducten corrosieve en schadelijke eigenschappen kunnen hebben. Fosgeen is vanuit nature niet corrosief, maar wanneer het hydrolyseert vormt het waterstofchloride, wat wel corrosief is (Missiaen e.a., 2002). Chloorpicrine, fosgeen en difosgeen hebben snelle hydrolyseprocessen in zeewater (Missiaen & Henriet, z.d.). Arseenverbindingen (Clark I & II), mosterdgas, TNT en zware metalen vormen echter wel een groot gevaar voor het milieu (Missiaen e.a., 2002).

Mosterdgas en Clark breken traag af en zijn zeer giftig. Ook de afbraakstoffen zijn giftig. Clark hecht zich snel aan sedimentdeeltjes, wat bodemfauna rondom de lekkende granaten in gevaar brengt. Bodemvoeders zoals grijze garnalen, platvis, wijting en kabeljauw zijn rechtstreekse risicogroepen. Er zijn in deze regio twintig vogelsoorten aanwezig (Missiaen, 2013). De ecologische gevolgen zijn duidelijk: het ecosysteem kan zwaar aangetast worden. Indien de obussen doorroesten kunnen voedselbronnen uit de zee aangetast worden. Dit resulteert in een grote ramp die invloed zal hebben op zowel mens als dier.

1.4 Opbouw van de bom

1.4.1 Kaliber en inhoud van de verschillende soorten bommen

In de Eerste Wereldoorlog werden vele soorten munitie gebruikt met verschillende dimensies en opbouw. De kalibers die teruggevonden kunnen worden op de Paardenmarkt zijn 77 mm, 105 mm en 150 mm. De verhouding van de kalibers volgens stockcijfers van DOVO is respectievelijk 66 procent, 28 procent en 7 procent, zie Tabel 1 (Sabbe & Hoef, 2022a). Dit

wordt bevestigd door duikoperaties die in 1972 zijn uitgevoerd (Missiaen e.a., 2002). Zoals eerder reeds aangehaald, kunnen de obussen met chemische inhoud ook verdeeld worden naargelang de inhoud.

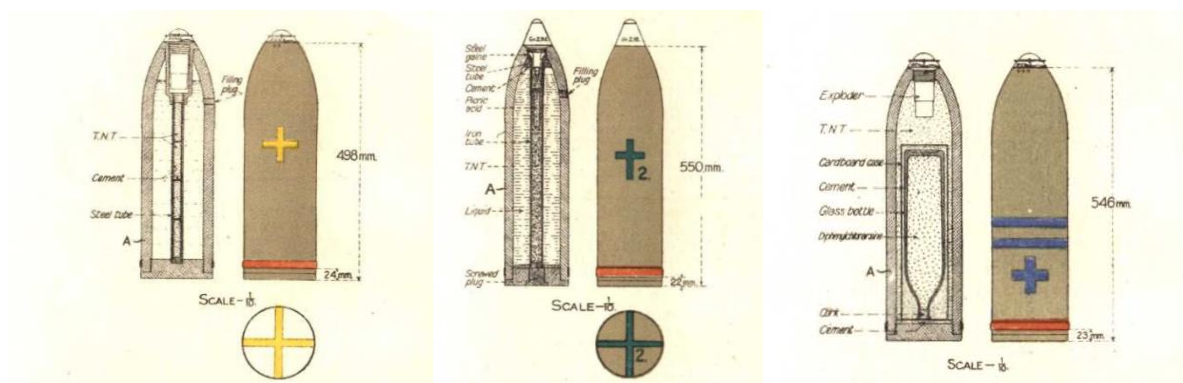
Tabel 1: Verhouding kalibers 77 mm, 105 mm en 150 mm

Bron: bewerkt van Sabbe & Hoef (Sabbe & Hoef, 2022a)

Kaliber	Aantal in %	Aantal in cijfers	Waarvan toxisch
77 mm	65,57	34753	8080
105 mm	27,87	14770	3427
150 mm	6,56	3475	1424
	Totaal	52998	12931

1.4.2 Obussen met een geel kruis

De inhoud van obussen met een geel kruis is het befaamde mosterdgas of dichloorethylsulfide. Hier valt een onderscheid te bemerken: een geel kruis, zoals te zien in Figuur 4 (links), en een geel kruis met een cijfer één. De obus die waarop het gele kruis staat afgebeeld, bevat mosterdgas. De variatie, een geel kruis met een cijfer één, bevat in gelijke delen ethyldichloorarsine en dichloormethylether (General Staff (Intelligence), 1918b).



Figuur 4: een obus met een geel kruis (links), een obus met een groen kruis (midden) en een obus met een blauw kruis (rechts)

Bron: General Staff (Intelligence) (1918b)

1.4.3 Obussen met een groen kruis

Er zijn drie verschillende obussen met een groen kruis: het gewone groene kruis, het groene kruis met een één genoteerd en het groene kruis, genoteerd met een twee. In Figuur 4 is een

obus met een groen kruis en een twee te zien (midden). De inhoud van de obus met een gewoon groen kruis is difosgeen. De obus met het groene kruis één bevat difosgeen, gemengd met chloropicrine. De derde obus wordt aangegeven als een groen kruis met een twee. Deze obus bevat fosgeen, difosgeen en difenylchloorarsine (General Staff (Intelligence), 1918b).

1.4.4 Obussen met een blauw kruis

Deze obus is gevuld voor twee derde met Hoog Explosieven (Hoog Explosief, H.E.) en staat uitgebeeld in Figuur 4 (rechts). De term H.E. staat voor een explosief waarbij de zuurstof en de brandstof beide in de molecule gebouwd zijn. De stof kan in combinatie met een detonatie, een stimulus in de vorm van een schokgolf, gewelddadig ontploffen (Fordham, 1980). Een belangrijke eigenschap van H.E. is brisantie, de eigenschap om een schokgolf te creëren die objecten kan vernietigen (Los Alamos National Laboratory, z.d.). De resterende ruimte van de obus is ingepalmd door een glazen fles met Clark I (General Staff (Intelligence), 1918b).

Tabel 2: Onderscheid tussen kalibers

(Sabbe & Hoef, 2022a)

Kaliber	77 mm	105 mm	150 mm
1.	K. Gr. 14 / 15 Grkz	10,5 cm Gr 15	15 cm Gr. 12 (49,8 cm)
2.	K. Gr. 16	10,5 cm LFH	15 cm Gr. 12 nA (54,7 cm)
3.	L.F.K.		15 cm Gr. 12 (55,5 cm)
4.			15 cm Hbgr. (76,3 cm)

1.4.5 Ontstekers

Bij de galvanische corrosie is het belang van de combinatie van de ontstekers en de bommen niet weg te cijferen. Terwijl de obussen voornamelijk vervaardigd zijn uit staal (General Staff (Intelligence), 1918b), kunnen de ontstekers bestaan uit zink legering, gietijzer, staal, koper-zinklegering en witmetaal (General Staff (Intelligence), 1918a). Zoals in Tabel 3 wordt gedemonstreerd, varieert de combinatie van ontsteker en huls ook afhankelijk van het kaliber, zie Tabel 2.

Tabel 3: Combinaties kalibers en ontstekers

Bron: Bewerkt van (General Staff (Intelligence), 1918a, 1918b)

Kaliber	Kleur kruis (gas)	Afkorting	Materiaal
77 mm	Groen / Geel	EKZ 17	Zinklegering + Gietijzer + aluminium of hol staal (<i>projecting rod</i>)
	Blauw	EKZ 16	Zinklegering + staal + aluminium of hol staal (<i>projecting rod</i>)
	Groen	KZ 14 nA	Zink lichaam + stalen hoed
105 mm	Groen	HZ 14 Fb	Zink of zink – koperlegering lichaam + stalen hoed
	Blauw	EHZ 16	/
	Geel	EHZ 17	Zinklegering lichaam + staal (<i>projecting rod</i>)
150 mm	/	Gr. Z. 92	Zink – koperlegering
	/	Gr. Z. 17	Staal en witmetaal

1.5 Abiotische corrosie

Corrosie is een belangrijk onderwerp in vele industrieën wegens de gigantische kost die het fenomeen teweegbrengt. In de meest recente, diepgaande berekening raamt men dat de wereldwijde kost van corrosie neerkomt op zo'n 2,5 biljoen USD. Indien het juiste Corrosion Management System (CMS) toegepast wordt, kan men hier ongeveer 15 procent tot wel 35 procent op besparen, respectievelijk \$ 375 miljard en \$ 875 miljard (Koch, 2017).

1.6 Uniforme corrosie

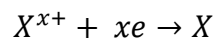
Uniforme corrosie is corrosie die zeer gelijkmatig verdeeld is over het aangetaste oppervlak en wordt de meest voorkomende corrosievorm geacht. De corrosie leidt tot een zeer uniform metaalverlies, zoals aangetoond in Figuur 5 (Bardal, 2004). Uniforme corrosie is een vorm van elektrochemische corrosie.



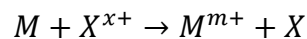
Figuur 5: Uniforme corrosie

Bron: Bardal (2004)

Vergelijking 2: Algemene kathodische reactie

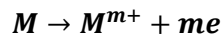


Vergelijking 3: Combinatie anodische en kathodische reacties

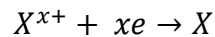


In de meest eenvoudige waterachtige corrosievorm zal het metaal geoxideerd worden, waarna het een ion vormt en overgedragen wordt naar de oplossing. Dit is de anodische reactie (Vergelijking 1): de reactie waarbij de metaalionen worden opgelost, terwijl er tegelijkertijd een hoeveelheid elektronen vrijkomen. Het metaal ondergaat oxidatie, aangezien het een elektron afgeeft (Stansbury & Buchanan, 2000). Deze vrije elektronen worden gebruikt in de kathodische reactie (Vergelijking 2). De sites waar de anodische en kathodische reacties plaatsvinden, heten respectievelijk de anodische en kathodische sites (Iverson, 1987). Er ontstaat een stroom van elektronen tussen de twee sites (Javaherdashti, 2017). De combinatie van deze twee reacties, weergegeven in Vergelijking 3, vormt het corrosieproces (Stansbury & Buchanan, 2000).

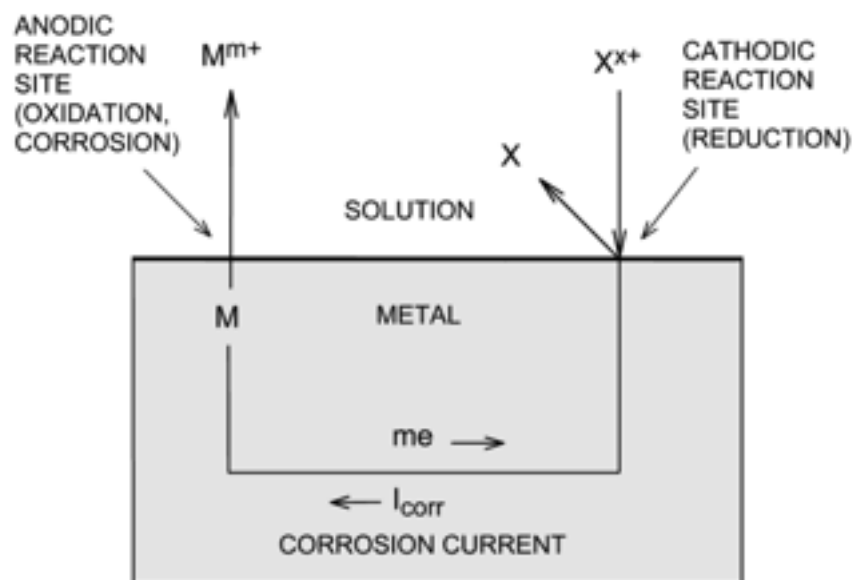
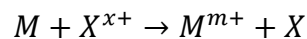
Vergelijking 1: Algemene anodische reactie



Vergelijking 2: Algemene kathodische reactie



Vergelijking 3: Combinatie anodische en kathodische reacties



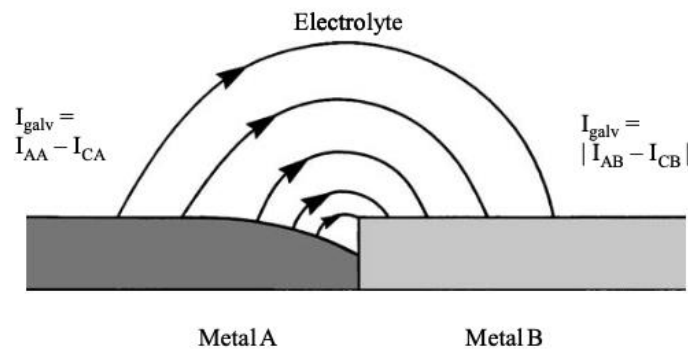
Figuur 6: Basis uniforme corrosieproces

Bron: Stansbury & Buchanan (2000)

1.7 Galvanische corrosie

Galvanische corrosie treedt op wanneer er een potentiaalverschil loopt tussen twee verschillende metalen in een elektrolytenmengsel. Het actieve metaal dat corrodeert is de anode, het meest edele metaal dat niet corrodeert is de kathode (Oldfield, 1988). In Figuur 7 wordt dit duidelijk geïllustreerd, waarbij 'Metal A' de anode is en 'Metal B' de kathode. Galvanische corrosie kan enkel plaatsvinden wanneer er een elektrolytmengsel aanwezig is. De stroom tussen de twee metalen noemt men de galvanische stroom (Zhang, 2011).

Men kan ook zeggen dat de zelf-corrosie van een anode versnelt en dat van de kathode vertraagt (Dexter, 1999).



Figuur 7: Mechanisme galvanische corrosie

Bron: Bardal (2004)

De kans op galvanische corrosie op de site is reëel. De ontstekers van de obussen met het kaliber 77 mm en 105 mm kunnen vervaardigd zijn uit zink of zamak (zinklegering), gietijzer, gewoon staal en in mindere mate aluminium.

In Tabel 4 wordt de onderlinge relatie van de galvanische series benadrukt. Zink is een zeer sterke anode en zal beginnen corroderen wanneer het in contact komt met staal (de kathode). In hoeverre dit reeds gebeurt op de site is niet geweten, maar de mogelijkheid op galvanische corrosie is reëel bij de combinaties van de kalibers 77 mm en 105 mm en de bijbehorende ontstekers die in Tabel 3 zijn vermeld. Bij de combinaties die gevormd worden met het kaliber 150 mm en de bijbehorende ontstekers, vermeld in Tabel 3, zal galvanische corrosie in de andere richting optreden. Hierbij zal de zink – koperlegering fungeren als kathode, en het staal als anode.

Tabel 4: Galvanische reeks in zeewater*Bron: Dexter (1999)*

<i>Alloy</i>	<i>Voltage Range of Alloy vs. Reference Electrode*</i>	
	Anodic or Active End	
Magnesium		-1.60 to -1.63
Zinc		-0.98 to -1.03
Aluminum Alloys		-0.70 to -0.90
Cadmium		-0.70 to -0.76
Cast Irons		-0.60 to -0.72
Steel		-0.60 to -0.70
Aluminum Bronze		-0.30 to -0.40
Red Brass, Yellow Brass, Naval Brass		-0.30 to -0.40
Copper		-0.28 to -0.36
Lead-Tin Solder (50/50)		-0.26 to -0.35
Admiralty Brass		-0.25 to -0.34
Manganese Bronze		-0.25 to -0.33
Silicon Bronze		-0.24 to -0.27
400 Series Stainless Steels**		-0.20 to -0.35
90-10 Copper-Nickel		-0.21 to -0.28
Lead		-0.19 to -0.25
70-30 Copper-Nickel		-0.13 to -0.22
17-4 PH Stainless Steel †		-0.10 to -0.20
Silver		-0.09 to -0.14
Monel		-0.04 to -0.14
300 Series Stainless Steels ** †		-0.00 to -0.15
Titanium and Titanium Alloys †		+0.06 to -0.05
Inconel 625 †		+0.10 to -0.04
Hastelloy C-276 †		+0.10 to -0.04
Platinum †	Cathodic or Noble End	+0.25 to +0.18
Graphite		+0.30 to +0.20

* These numbers refer to a Saturated Calomel Electrode.

** In low-velocity or poorly aerated water, or inside crevices, these alloys may start to corrode and exhibit potentials near -0.5 V.

† When covered with slime films of marine bacteria, these alloys may exhibit potentials from +0.3 to +0.4 V.

1.8 Biotische corrosie

Microbieel Geïnduceerde Corrosie is een vorm van corrosie, die beïnvloed wordt door micro-organismen. MIC kan ook gedefinieerd worden als de degradatie van een materiaal, meestal een metaal, door de activiteit van micro-organismen (Loto, 2017). Micro-organismen kunnen de kinetiek van corrosieprocessen aanpassen: ze kunnen het proces initiëren, faciliteren of versnellen (Javaherdashti, 2017). Men treft anaerobe MIC voornamelijk in watersystemen, olievelden, pijplijnen (Li e.a., 2018) en in de mariene sector (Loto, 2017; Wade et al., 2011). Anaerobe MIC wordt economisch gezien het meest vernielend geacht (Blackwood, 2018). MIC is indirect één van de oorzaken van de vervuiling van ecosystemen doordat het pijplijnen en andere faciliteiten aantast (Li e.a., 2018). Het is moeilijk te bepalen welk aandeel van de

wereldwijde corrosie veroorzaakt wordt door MIC, maar naarmate het bewustzijn omtrent MIC verhoogt, wordt het fenomeen meer en meer opgemerkt (Loto, 2017). Er wordt echter geschat dat MIC 20 % van de corrosiegevallen veroorzaakt (Javaherdashti, 2017). De voorwaarden voor MIC zijn de aanwezigheid van micro-organismen, een energiebron, een koolstofbron, een elektrondonor, een elektronacceptor en water (Javaherdashti, 2017).

MIC wordt beschouwd vanuit twee standpunten: elektrochemisch en microbiologisch. De oorzaak van corrosie wordt gelinkt aan micro-organismen, terwijl het proces een elektrochemische aard heeft (Javaherdashti, 2017). Hierdoor ontstaat er verwarring omtrent de interpretatie van termen zoals aeroob en anaeroob. Vanuit het elektrochemische standpunt is het centrale aspect de aard van de kathodische reactie. In waterachtige omgevingen komt dit overeen met de reductie van opgeloste zuurstof (Dissolved Oxygen – DO). De omstandigheden waaronder de reductie gebeurt zullen dus bepalen welke term gebruikt wordt. In een aerobe toestand zal als kathodische reactie DO gereduceerd worden, in een anaerobe toestand zal er een ander reagens gereduceerd worden. Deze definities zijn eveneens metaal-specifiek (Little et al., 2020). Vanuit het microbiologische standpunt verwijzen de termen aeroob en anaeroob naar de metabolische strategieën die gebruikt worden door het micro-organisme (Little et al., 2020). Dit betekent dat de term anaeroob niet uitsluit dat zuurstof aanwezig is (Tanner, 2007).

1.8.1 Micro-organismen

De micro-organismen die geassocieerd worden met MIC kunnen worden onderverdeeld in drie groepen: bacteriën, fungi en algen (Iverson, 1987). Men heeft geconstateerd dat de verhouding tussen de verschillende micro-organismen die MIC veroorzaken syntrofisch is, wat wil zeggen dat ze een samenwerkingsverband vertonen (Emerson, 2019). Ijzerreducerende bacteriën (*Iron-Reducing Bacteria*, IRB) kunnen bijvoorbeeld een omgeving creëren die de overleving van zwavelreducerende bacteriën (*Sulphate-Reducing Bacteria*, SRB) mogelijk maakt (Javaherdashti, 2017).

De bacteriën die voornamelijk invloed kunnen hebben op het corroderen van ijzer zijn sulfaat-reducerende bacteriën (*Sulphate-Reducing Bacteria*, SRB), zwavel-oxiderende bacteriën (*Sulphur-Oxidizing Bacteria*, SOB), slijmvormende bacteriën (*Slime-Forming Bacteria*, SFB), ijzer-oxiderende bacteriën (*Iron-Oxidizing Bacteria*, IOB) en ijzer-reducerende bacteriën (*Iron-Reducing Bacteria*, IRB). Uit vroegere onderzoeken kan men afleiden dat SRB de ‘meest

verwoestende micro-organismen zijn in anaerobe MIC' (Sarioğlu et al., 1997). Deze stelling wordt in meer recente onderzoeken door dezelfde auteur afgezwakt en benoemt tot de “SRB mythe” (Javaherdashti, 2017).

1.8.2 Mechanismen

Er zijn reeds verscheidene theoriën voorgesteld, maar er is geen duidelijke consensus omtrent een algemeen omvattende theorie. Er zijn doorheen de tijd een heel hoop interessante theoriën opgesteld geweest, opgelijst in Tabel 5. De belangrijkste theoriën worden kort besproken in de volgende paragrafen.

Tabel 5: Invloedrijke theoriën

1934	- Cathodic Depolarisation Theory door Hydrogenase
1971	- King's Mechanisme
1983	- Volatile Phosphorous Compound Theory
1984	- Anodic Depolarization
1995	- Fe-binding Polymers Theory
1995	- Sulphide and Hydrogen-Induced Stress Corrosion Cracking (SCC)
1998	- Sulphide
2005	- Three Stages / Romero Mechanisme
2009	- Biocatalytic Cathodic Sulphate Reduction (BCSR)
2013	- Direct Electron Uptake (Venzlaff et al., 2013).

1.8.2.1 Cathodic Depolarisation Theory (CDT)

Polarisatie is het aanbrengen van een stroom, waardoor het potentiaal van de elektrode veranderd. Dit heeft een directe invloed op de elektrochemische reactie die plaatsvindt. Depolarisatie is het verwijderen van factoren die de snelheid van een elektrochemische reactie vertragen (Javaherdashti, 2017).

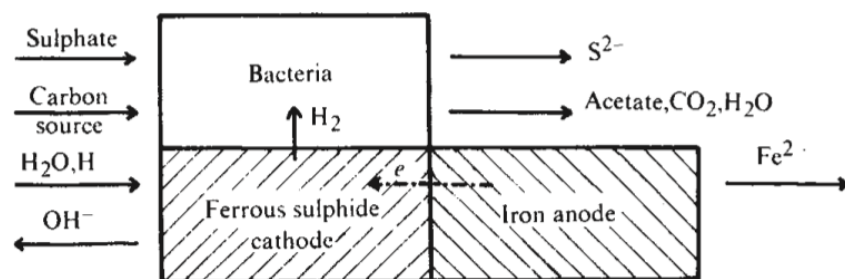
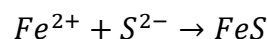
De klassieke Cathodic Depolarisation Theory is gebaseerd op een aantal feiten: SRB kunnen waterstofsulfide (H_2S) creëren (Iverson, 1987). Ze kunnen anderzijds waterstof (H_2) creëren door een fermentatieproces en gebruiken als energiebron (Baffert et al., 2019). De bacteriën gebruiken H_2 om SO_4^{2-} te reduceren (Iverson, 1987). De theorie neemt aan dat de aanwezigheid van waterstof (H_2) een polarisatie veroorzaakt van de kathoden, wat een vertraging van het

corrosieproces veroorzaakt (Costello, 1974). Het subsequeante weghalen van waterstof zou dus zorgen voor een kathodische polarisatie, aldus (von Wolzogen Kühr & Van der Vlugt, 1964) een kritische stap in het corrosieproces. De kathodische depolarisatiestap wordt uitgevoerd door SRB. Deze theorie werd gedemonstreerd op mild staal, waarbij een kathodische depolarisatiestroom werd waargenomen veroorzaakt door *Desulfovibrio desulfuricans* (Booth & Tiller, 1960; Iverson, 1966). Costello (1974) weerlegt immers deze demonstratie, met als reden dat benzyliologen als een elektronacceptor gebruikt werd in het onderzoek. De schijnbare depolarisatieactiviteit, toegeschreven aan SRB, is enkel effectief indien er een reductie-oxidatie kleurstof zoals benzyliologen aanwezig is (Costello, 1974). Bevindingen van Booth & Tiller (1960) werden eveneens weerlegd (King & Miller, 1971).

1.8.2.2 King's Mechanisme

Men heeft experimenteel aangetoond dat de totale corrosiesnelheid in een rechtstreeks verband staat met de hoeveelheid ijzer(II)sulfide. Deze theorie berust op het feit dat SRB S^{2-} produceert. De kathodische reactie gebeurt op de ijzer(II)sulfide, die geproduceerd wordt volgens de reactie weergegeven in Vergelijking 4. Deze ijzer(II)sulfide activiteit vermindert naarmate de tijd vordert. Deze activiteit wordt echter hersteld door bacteriële hydrogenase-activiteit, beschreven in paragraaf 1.8.2.1 (King & Miller, 1971).

Vergelijking 4: reactie naar ijzer(II)sulfide



Figuur 8: King's mechanisme

Bron: King & Miller (1971)

King's mechanisme is essentieel een galvanische cel, waarbij het metaal dat bedekt is in een ijzer(II)sulfidelaag als kathode fungeert en het metalen oppervlak als anode (Cernousek et al., 2021).

1.8.2.3 Romero Mechanisme

Het Romero mechanisme bestaat uit drie cruciale stappen. In het eerste stadium wordt er een zeer kleine, galvanische cel gecreëerd door de producten van ijzer(III)sulfide (Kakooei et al., 2012). Mackinawiet (FeS) en pyriet (FeS_2), de producten van ijzer(III)sulfide, worden in andere mechanismen reeds gelinkt aan MIC (Hamilton, 1985). De chemische reacties die plaatsvinden in het eerste stadium worden weergegeven in Tabel 6.

Tabel 6: Eerste stadium van het Romeromechanisme

Bron: Kakooei, Ismael & Ariwahjoedi (2012)

$H_2S \rightleftharpoons HS + H^+$	
$Fe^{++} + HS \rightleftharpoons FeS + H^+$	
$FeS + HS \rightleftharpoons FeS_2 + H^+ + 2e^-$	
$3FeS + HS \rightleftharpoons Fe_3S_4 + H^+ + 2e^-$	
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	
$Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e^-$	(galvanic)
$Fe + HS \rightleftharpoons FeS + H^+ + 2e^-$	(microbial)

Het tweede stadium omvat een equilibrium tussen de bacteriën en de inorganische stoffen, weergegeven in Tabel 7. Het tweede stadium kenmerkt zich door het iets nobeler worden van het metaal, bacteriële corrosie en filmstabilisatie, teweeggebracht door het equilibrium (Kakooei et al., 2012). Deze filmstabilisatie komt voort uit het compacter worden van de ijzer(III)sulfidefilm, vermengd met SRB gevormde polymeren (de Romero, 2005).

Tabel 7: Tweede stadium van het Romeroprincipe

Bron: Kakooei, Ismael & Ariwahjoedi (2012)

$FeS_2 (C) \rightleftharpoons FeS_2 (O)$	
$Fe_3S_4 (R) \rightleftharpoons Fe_3S_4 (C)$	
$Fe + HS^- \rightleftharpoons FeS + H^+ + 2e^-$	(microbial)
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	

Het derde stadium kent een lokale daling in de zuurtegraad, veroorzaakt door SRB. Vervolgens reduceert SRB de neergeslagen producten van ijzer(III)sulfide, wat een extreme, lokale corrosie

geeft. In dit stadium, waarvan de chemische reacties zijn weergegeven in Tabel 8, groeien de SRB exponentieel (de Romero, 2005). Hierdoor wordt er eveneens meer H_2S geproduceerd, wat corrosie versnelt zonder de absorptie van atomaire waterstof (Kakooei et al., 2012).

Tabel 8: Derde stadium van het Romeroprincipe

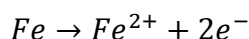
Bron: Kakooei, Ismael & Ariwahjoedi (2012)

$FeS_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow 6 FeS + HS^-$	
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	(galvanic)
$Fe + HS^- \rightarrow 6 FeS + H^+ + 2e^-$	(microbial)
$H_2S + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$	
$7FeS + HS^- \rightarrow Fe_7S_8 + H^+ + 2e^-$	

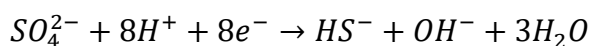
1.8.2.4 Biocatalytic Cathodic Sulphate Reduction

De Biocatalytic Cathodic Sulphate Reduction theorie (BCSR) stelt dat MIC gebeurt wegens een corrosieve biofilm van SRB die op het oppervlak van het metaal gevestigd is (Kakooei et al., 2012). Er gebeurt een sulfaatreductie aan de kathode en het metaal lost op aan de anode. Het oplossen van het metaal bevrijdt elektroden, die gebruikt worden voor het reduceren van het sulfaat. Dit gehele proces wordt ondersteund door een biokatalysator. De anodische ijzeroplossing en de kathodische sulfaatreductie worden voorgesteld volgens de chemische reacties in Vergelijking 5 en Vergelijking 6 (Gu et al., 2009). De kathodische reactie vindt nauwelijks plaats bij de afwezigheid van biokatalyse door de biofilms (Gu et al., 2009).

Vergelijking 5: Anodische reactie BCSR



Vergelijking 6: Kathodische reactie BCSR

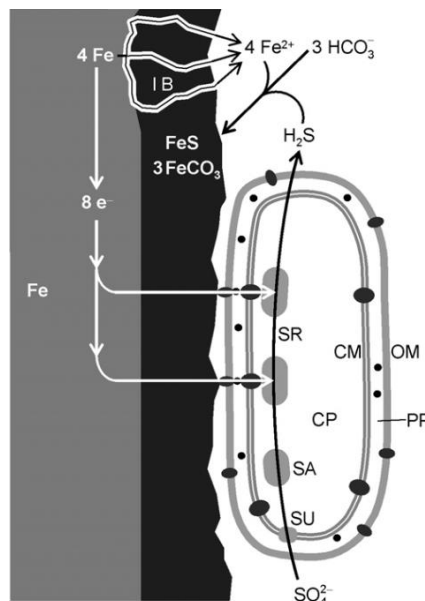


BCSR wordt ondersteunt door meerdere experimentele en mathematische onderzoeken (Anguita et al., 2022).

1.8.2.5 Direct Electron Uptake Theory

Uit experimenten blijkt dat de corrosieve eigenschap van SRB toe te schrijven is aan de directe consumptie van elektronen afkomstig van ijzer, niet aan het weghalen van het polariserende waterstof (Venzlaff et al., 2013). De Direct Electron Uptake Theory (DEUT), uitgebeeld in

Figuur 9, berust op het reduceren van sulfaat, gedreven door elektronen verkregen van ijzer via een geleidende ijzer(II)sulfide (Dinh et al., 2004; Venzlaff et al., 2013).



Figuur 9: DEUT

Bron: Venzlaff e.a. (2013)

De manier waarop deze elektronen worden getransporteerd is nog niet duidelijk. Een aantal voorgestelde mechanismen zijn (Blackwood, 2018):

- i. Direct contact tussen de cel en het metalen substraat
- ii. Conductieve pili
- iii. Endogene mediators
- iv. Exogene mediators

De eerste twee directe transfermechanismen zijn reeds ontkracht, wegens de onwaarschijnlijkheid vanuit een elektrochemisch standpunt. De afstanden die de elektronen dienen af te leggen zijn immers te groot. De laatste twee mechanismen zijn afhankelijk van redox mediators, die fungeren als pendelmedium voor de elektronen (Blackwood, 2018).

1.8.2.6 Conclusie MIC mechanismen

Ondanks verscheidene onderzoeken, verspreid over een lange periode, is er nog altijd geen consensus omtrent een verenigde theorie van MIC. Hoewel de CDT reeds ontkracht is, valt het belang van deze theorie zeker niet te onderschatten. Er zijn talloze theorieën die verderbouwen op CDT, waardoor het nog altijd zeer invloedrijk is. Het ontkrachten van deze theorieën valt buiten de reikwijdte van deze thesis.

2 Experiment

Aangezien men de obussen gelegen op de paardenmarkt niet uit het water mag halen om ze nauwkeurig te onderzoeken en de effecten van corrosie op te meten, moet men dit gaan simuleren in een experiment dat nauw gekoppeld is aan de realiteit. In dit experiment heeft men getracht om de effecten van elke relevante soort corrosie zo goed mogelijk vast te leggen, om later met de bekomen empirische data een model uit te bouwen en zo de toestand van de obussen op de Paardenmarkt in te schatten. In het experiment van het AMACORT project werden er metalen plaatjes gebruikt die op drie verschillende manieren (configuraties) in vier soorten water werden gedompeld voor vijf tijdspunten. De totale duurtijd van het experiment was 36 maanden en het experiment omvatte vijf verschillende metaalcombinaties. Het kleinere experiment omschreven in deze thesis is een gedeelte van het totale experiment: het omsloeg slechts twee tijdspunten (6 maanden en 24 maanden), er werden slechts twee metalen onderzocht (zamak en ijzer) en de coupons werden enkel ondergedompeld in zout water en MIC water.

Het gewicht voor de onderdompeling werd in dit experiment vergeleken met het gewicht na de periode van onderdompeling. Dit verschil is dan het gewichtsverlies in een bepaald tijdsinterval door corrosie. Het corrosiemodel dat zal worden opgesteld in het kader van dit project berust op dit gewichtsverlies per oppervlakte per tijdspunt. In deze thesis werd er gefocust op de vergelijking tussen de coupons die in de MIC-bak hebben gezeten en de coupons die in de zoutwaterbakken hebben gezeten. Het water in de MIC-bak is zout water aangevuld met natrium acetaat om de groei van bacteriën te stimuleren (Bernal et al., 2016). Natrium acetaat wordt doorgaans gebruikt als koolstofbron voor het kweken van bacteriën in wetenschappelijke experimenten en is reeds uitgebreid onderzocht als groeibron van bacteriën (Kim et al., 2021).

2.1 Voorafgaande experiment

Het AMACORT-experiment dat in deze thesis behandeld wordt, is gebaseerd op een experiment eerder uitgevoerd aan de universiteit van Newcastle (Peterson et al., 2019). De opstelling die werd gebruikt in dit experiment werd overgenomen van het experiment aan

Newcastle. Omwille van deze reden wordt dit experiment kort besproken in de aansluitende paragrafen.

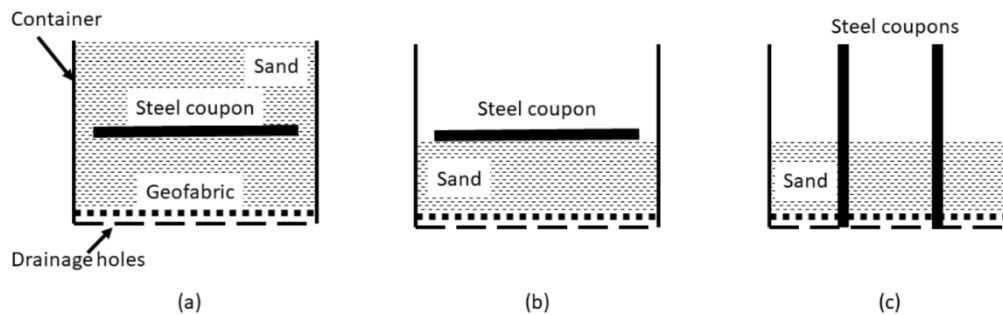
2.2 Werkwijze

Het experiment van Peterson is een proef om het corrosie-effect te meten van mild staal in contact met zeewater en zand. Het experiment test 132 coupons van mild staal met dimensies 60 mm x 50 mm x 3 mm (Lengte x Breedte x Dikte). Alvorens het experiment aanvatte, werden de coupons ondergedompeld in een geremde zoutzuuroplossing (“inhibited hydrochloric acid solution”) voor 1 minuut, om hierna afgedroogd te worden met de hand. Dit gebeurde volgens de G1 – 3 ASTM International (2011) “Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens”, een internationale standaard in het voorbereiden van een onderzoek omtrent corrosie.

Vervolgens werden de coupons in een oven gelegd voor één uur aan 60 °C, waarna de exacte dimensies gemeten werden met een digitale schuifmaat. De coupons werden eveneens bewaard in deze oven aan 60 °C totdat ze konden worden gebruikt in de experimentele opstelling.

Men heeft gekozen voor halfopen cilindervormige pvc-containers als capsules met een binnenste diameter van 100 mm. Er werden een aantal gaten geboord in de onderkant van de capsules, met een dikte van drie millimeter om een trage doorstroming van water te krijgen doorheen de capsule. Daarbovenop heeft men gekozen voor een dun textiel om aan de onderkant van de capsule te leggen om te voorkomen dat de media kunnen ontsnappen en vrijkomen in het experiment. Men maakte gebruik van drie verschillende media: gewoon duinzand met een nominale gemiddelde deeltjesdiameter van 1 mm en twee soorten siliciumcarbide zand met een verschillende deeltjesdiameter. Aangezien het siliciumcarbide zand van geen betrekking is op het AMACORT-experiment, zal dit niet verder besproken worden. Er zijn drie relevante opstellingen of configuraties: (a) een horizontaal georiënteerde coupon die volledig is begraven, (b) een horizontaal georiënteerde coupon die op een zandlaag ligt (niet begraven dus) en (c) een verticaal georiënteerde coupon die half in het zand staat en half uit het zand steekt. Deze configuraties zijn weergegeven in Figuur 10. Men heeft in deze studie gebruik gemaakt van twee soorten water: normaal zeewater en vervuild

zeewater. Om het vervuilde zeewater na te bootsen heeft met calciumnitraat tetrahydraat $Ca(NO_3)_2$ toegevoegd. Aangezien een studie omtrent de corrosie in vervuild zeewater geen directe correlatie heeft met de AMACORT-studie, wordt dit onderwerp niet verder besproken in deze thesis.



Figuur 10: Drie verschillende configuraties

Bron: (Peterson et al., 2019)

2.3 Gelijkenissen en verschillen tussen de beide experimenten

Hoewel het experiment van Peterson een vergelijking tracht te maken tussen de corrosie van mild staal in gewoon zeewater en vervuild zeewater, is het experiment van AMACORT duidelijk toegespitst op de modellering van het corrosie-effect van de obussen op de paardenmarkt. Het zand dat men heeft gebruikt in het experiment van Peterson is lokaal proper duinzand afkomstig uit Williamtown (Peterson et al., 2019), terwijl het AMACORT-experiment gebruik maakt van een zand – slibmengsel gebaseerd op een onderzoek naar het sediment op de Paardenmarkt, dit wordt verder verduidelijkt in 2.12. Het AMACORT-experiment onderzoekt de corrosie van verschillende metalen: zamak, messing en ijzer en de galvanische koppels zamak – ijzer en messing – ijzer terwijl het experiment van Peterson zich enkel focust op mild staal.

2.4 Metalen coupons, hun koppels, de oriëntaties en de bommenfragmenten

In dit hoofdstuk worden de metalen coupons, de gevormde galvanische koppels, de oriëntaties van deze metalen coupons in de potjes met de inhoud van zand/slib en de bommenfragmenten

besproken die gebruikt zijn in het experiment van AMACORT en aldus in het experiment dat wordt behandeld in deze thesis.

2.5 Coupons

Het testmateriaal zijn metalen vierkante plaatjes met een lengte en breedte van 60 millimeter en een dikte van 3 millimeter. Een enkelvoudige coupon heeft één gaatje van zes millimeter om het tagnummer aan te bevestigen. Indien er twee verschillende metalen werden gekoppeld, werd er gebruik gemaakt van twee nylon schroeven en twee nylon bouten om de koppels te vormen. De maat van de bout (of moer), waarmee de diameter bedoeld wordt, is acht millimeter. Deze maat is belangrijk voor de berekening van de aantastbare oppervlakte van het metaal en dus ook voor de corrosiesnelheid.

2.6 Galvanische koppels

De obussen zijn samengesteld uit verschillende materialen: ijzer, messing (koper/zink legering van respectievelijk 70% en 30%) en zamak (zinklegering) zoals eerder vermeld in hoofdstuk 1.4. De patronen bestaan uit messing en de hulzen bestaan uit ijzer. Er is een grote diversiteit aan de soorten ontstekers en de corresponderende metalen waaruit deze zijn opgebouwd, maar voor de gifgasbommen op de Paardenmarkt gebruikte men doorgaans de combinatie zamak en ijzer. Het patroon komt in aanraking met de huls en de ontsteker komt in aanraking met de huls (General Staff (Intelligence), 1918b). Het patroon en de huls vormen het galvanische koppel messing – ijzer en de ontsteker en de huls vormen het galvanische koppel zamak – ijzer. Men moet dus rekening houden met het effect van galvanische corrosie. Er zijn dus vijf soorten coupons: ijzer, zamak, messing, zamak – ijzer en messing – ijzer.

De binding van deze combinaties werd praktisch verwezenlijkt door twee gaten te boren in de twee metalen plaatjes, waarna ze worden gebonden met nylon vijzen en moeren. Men heeft nylon gekozen aangezien het niet aangetast wordt door corrosie en geen extra galvanische koppels te weeg brengt. Om de coupons te herkennen gaat men tewerk met plastieken tagplaatjes, waarvoor eveneens een gaatje is voorzien. Bij het reinigen en het wegen van de coupons na de onderdompeling worden de koppels ontkoppeld: de twee metalen plaatjes worden zowel afzonderlijk als samen gewogen. Indien de plaatjes samen worden gewogen,

zal dit gebeuren met de nylon twee nylon bouten en moeren erbij. Bij een afzonderlijke weging worden enkel de metalen plaatjes gewogen.

2.6.1.1 *Zamak of zink?*

Alvorens het AMACORT experiment plaatsvond, werd er een vergelijkende studie uitgevoerd tussen zamak en zink. Dit wegens het feit dat zamak een beduidend duurder materiaal is, maar er werd in de ontstekers van de obussen gelegen op de Paardenmarkt voornamelijk gebruik gemaakt van zamak (General Staff (Intelligence), 1918a). Zamak is de duurdere optie, maar het bootst de realiteit het beste na. Er werd onderzocht of de corrosiesnelheid en het corrosie-effect van zink en zamak gelijken op elkaar. Uit dit experiment blijkt dat de corrosie-effecten van deze twee metalen niet hard genoeg op elkaar lijken om het vervangen van zamak door zink te rechtvaardigen. In de volgende paragrafen wordt het experiment kort besproken.

Zamak is een legering die is opgebouwd uit Zink, Aluminium, Magnesium en Koper. De term zamak is een acroniem, afgeleid vanuit het Duits (Sharma et al., 2015). Het hoofdbestanddeel van zamak is zink.

In samenwerking met OCAS heeft men een Salt Spray Test (SST) uitgevoerd van één maand. De metalen zink, messing, zamak en hun combinaties met ijzer werden getest (=6 samples). Dit experiment is van kwalitatieve aard: elk koppel of stuk metaal werd slechts één keer getest (Verhasselt, 2020). Zowel het gewicht als de dimensies werden nauwkeurig opgemeten bij de aanvang van het vergelijkend experiment. Na de SST en voor de chemisch ontroestingsprocessen werden de plaatjes eveneens zorgvuldig gewogen en gemeten, zie **Error! Reference source not found..** De resultaten zijn weergegeven in maar zijn van relatief weinig belang aangezien de corrosieproducten nog niet zijn weggehaald. Het zuivere gewichtsverlies, veroorzaakt door de corrosie, kan pas bepaald worden wanneer deze corrosieproducten verwijderd zijn.

Na de SST werden de coupons zorgvuldig afgedroogd en gereinigd. Daarna werden ze ondergedompeld in citroenzuur en weer afgedroogd, zie Tabel 9. De combinatie messing / ijzer en messing werden vervolgens ondergedompeld in een Clarke oplossing, zie Tabel 10. Dit is een oplossing van zoutzuur en de additieven antimoon(III)oxide (Sb_2O_3) aan 20 gram/liter en tin(II)chloride ($SnCl_2$) aan 50 gram/liter zoals de ASTM standaarden voorschrijven ((Baboian, 2005). In Tabel 11 geeft men het totale gewichtsverlies weer per proces per metaal en metaalkoppel. Aangezien de coupons verschillen in dimensie, heeft men gekozen in dit experiment om het corrosie-effect weer te geven per eenheid oppervlakte, wat te zien is in Tabel 12. Hieruit valt op te merken dat het corrosie-effect van zink en zamak beduidend verschilt; het gewichtsverlies per oppervlakte-eenheid van het individuele zinkplaatje is $0,04799 \frac{gram}{cm^2}$ terwijl het gewichtsverlies per oppervlakte-eenheid van het individuele zamakplaatje $0,0729 \frac{gram}{cm^2}$ is. Het gewichtsverlies per oppervlakte-eenheid voor de combinatie Zink – Ijzer komt neer op $0,0547 \frac{gram}{cm^2}$ terwijl de combinatie Zamak – Ijzer neerkomt op $0,0760 \frac{gram}{cm^2}$. Men merkt op dat het gewichtsverlies per oppervlakte-eenheid per tijdseenheid (1 maand) te hard verschilt om het verwisselen van zink met zamak te verantwoorden.

Tabel 9: Gewichten coupons na reinigen zoet water en citroenzuur

Bron: bewerkt van (Verhasselt, 2020)

Coupon					
Zink	44,02	44,02	44,03	44,03	44,02
Zink + Ijzer	132,46	132,46	132,45	132,45	132,47
Messing	91,08	91,05	91,06	91,06	91,05
Messing + Ijzer	172,82	172,82	172,85	172,82	172,83
Zamak	36,51	36,49	36,49	36,50	36,49
Zamak + Ijzer	129,23	129,24	129,24	129,24	129,23

Tabel 10: Gewichten coupons na reinigen met Clarke oplossing

Bron: bewerkt van (Verhasselt, 2020)

Coupon					
<i>Zink + Ijzer</i>	132,12	132,11	132,12	132,11	132,1
<i>Messing</i>	90,95	90,93	90,93	90,93	90,92
<i>Messing + Ijzer</i>	172,41	172,42	172,41	172,43	172,41
<i>Zamak + Ijzer</i>	128,81	128,81	128,81	128,82	128,81

Tabel 11: Gemiddelde gewichten na de reinigingsprocessen

Coupon	Voor de SST	Na de SST	Na citroenzuur	Na Clarke's oplossing
<i>Zink</i>	56,4521 ± 0,0001	61,6034 ± 0,0001	44,024 ± 0,006	
<i>Zink + Ijzer</i>	136,9979 ± 0,0001	138,7855 ± 0,0001	132,458 ± 0,009	132,112 ± 0,009
<i>Messing</i>	91,0626 ± 0,0001	91,0950 ± 0,0001	91,060 ± 0,013	90,932 ± 0,011
<i>Messing + Ijzer</i>	176,4058 ± 0,0001	178,1781 ± 0,0001	172,828 ± 0,014	172,416 ± 0,009
<i>Zamak</i>	39,4261 ± 0,0001	39,9671 ± 0,0001	36,496 ± 0,009	
<i>Zamak + Ijzer</i>	135,4356 ± 0,0001	138,0750 ± 0,0001	129,236 ± 0,006	128,812 ± 0,005

Tabel 12: Gemiddeld gewichtsverlies per oppervlakte-eenheid

Bron: bewerkt van (Verhasselt, 2020)

Coupon	Gewichtsverlies (g)	Oppervlakte (cm ²)	Gewichtsverlies per oppervlakte-eenheid ($\frac{g}{cm^2}$)
<i>Zink</i>	12,4281 ± 0,0055	249,7 ± 2,3	0,04977 ± 0,00046
<i>Zink + Ijzer</i>	4,8859 ± 0,0084	89,3 ± 2,0	0,0547 ± 0,0012
<i>Messing</i>	0,131 ± 0,011	79,2 ± 1,7	0,0016 ± 0,0029
<i>Messing + Ijzer</i>	3,9898 ± 0,0090	86,4 ± 2,1	0,0462 ± 0,0012
<i>Zamak</i>	2,9301 ± 0,0090	40,2 ± 3,0	0,0729 ± 0,0054
<i>Zamak + Ijzer</i>	6,6236 ± 0,0045	87,2 ± 2,0	0,0760 ± 0,0017

2.7 Oriëntatie van de plaatjes

De capsule waarin de plaatjes liggen zijn zwarte halfopen cilinders met een diameter van 9,3 centimeter. De bodem is geperforeerd met een aantal gaten van 6 mm zodat het water daar alsnog door kan. Deze kleine gaten bevorderen de doorstroom van water aan een zeer traag tempo, wat de afvoer van corrosieproducten mogelijk maakt en brengt een constante toevoer van nutriënten tot stand brengt. Deze gaten zijn bedekt met een stuk linnen om te voorkomen dat het zand ontsnapt uit het potje. Indien er te veel zand ontsnapt, kan het zijn dat de coupons bloot komen te liggen die normaal gezien bedekt moeten zijn.

Er moet rekening gehouden worden met het feit dat de obussen op de paardenmarkt niet allemaal netjes gesorteerd liggen. Om deze situatie zo realistisch mogelijk te simuleren, zijn de plaatjes op drie verschillende manieren georiënteerd: rechtopstaand (half in het zand, half uit het zand), volledig horizontaal begraven onder het zand en liggend op het zand. Deze drie oriëntaties zijn eveneens gebruikt geweest in het experiment van Peterson, zoals eerder naar verwezen in hoofdstuk 2.1.

2.8 Overige bommenfragmenten

Men heeft ook besloten om een reeks bommenfragmenten te begraven in de testbassins in aanvulling van de metalen coupons. De coupons maken deel uit van het kwantitatieve experiment terwijl de bommenfragmenten eerder kwalitatief zijn. Figuur 11 illustreert deze fragmenten in een testbassin. De bommenfragmenten worden uiteindelijk niet gebruikt in een onderzoek, aangezien deze bij aanvang van het experiment niet voldoende accuraat in kaart zijn gebracht: de oppervlakken zijn zeer moeilijk te berekenen, wat ook wil zeggen dat de foutenpropagaties voor de berekeningen van de corrosiesnelheid (per oppervlakte eenheid, per tijdseenheid) zeer moeilijk te berekenen zijn. Deze berekeningen zijn bij aanvang niet gebeurd, dus is een onderzoek naar het effect van corrosie moeilijk uit te voeren.



Figuur 11: bomfragmenten begraven in een testbassin

Bron: (Sabbe & Hoef, 2022b)

2.9 Opstelling van het experiment

In deze paragraaf wordt de opbouw van het AMACORT experiment besproken. Zoals reeds verklaard, is het experiment, besproken in deze thesis, slechts een klein deel van het AMACORT experiment. Ondanks het verschil in omvang, komt alles op hetzelfde neer: de werkwijze, de opstelling, de onderzoeksvraag,...

De opstelling van dit experiment bestaat uit 14 bassins die geplaatst zijn in een vrachtcontainer. Deze container staat op het terrein van het Marien Station Oostende (MSO). Een bassin is vervaardigd uit hoge dichtheid polyethyleen (high-density polyethylene; PE-HD), met een binnenmaat van $1110 \times 910 \times 605$ mm (l×b×h). Deze binnenmaat werd gebruikt in de berekening van het aantal capsules dat tegelijkertijd in een bassin past, dit wordt verder besproken in paragraaf 2.10.3. In het totaal maakt men gebruik van 14 bassins met een inhoud van ongeveer een halve kubieke meter. Deze 14 bassins worden onderverdeeld in 7 testbassins en 7 waterreservoirs. Een testbassin is het bassin waarin de testcoupons worden gestoken, terwijl het waterreservoir een bassin is waarin er enkel water zit. Het AMACORT experiment tracht (onder andere) om de corrosiesnelheden te vergelijken van metalen coupons die zijn ondergedompeld in vier verschillende soorten water: zoet water, brak water, zout water en zout water met het additief natrium acetaat. Een testbassin voor zoet water wordt verbonden aan een waterbassin gevuld met zoet water, een testbassin voor brak water wordt verbonden aan een waterbassin gevuld met brak water, een testbassin voor zout water wordt verbonden aan een waterbassin gevuld met zout water en een testbassin voor zout water met het additief natrium acetaat wordt verbonden met een waterbassin gevuld met zout

water met het additief natrium acetaat. In het experiment zijn er 2 testbassins en 2 waterreservoirs voor zoet water, 2 testbassins en 2 waterreservoirs voor brak water, 2 testbassins en 2 waterreservoirs voor zout water en slechts 1 testbassin en 1 waterreservoir voor het MIC water. Vanaf nu wordt er verwezen naar een combinatie van 1 testbassin en 1 waterreservoir als een eenheid. In deze eenheid staat het testbassin gestapeld op het waterreservoir. In het testbassin werden doorheen het experiment de capsules, waarin de testcoupons zich bevinden, geplaatst op een stevige rooster. Dit rooster rust op vier betonblokken: één betonblok in elke hoek. Onder het rooster bevindt zich een laag zand waarin een aantal bomfragmenten begraven liggen, zie hoofdstuk 2.8 en de bijhorende Figuur 11. Het onderste vat is het waterreservoir: via het afloopsysteem van het bovenste vat komt het water van het testbassin terecht in het reservoir, terwijl er tegelijkertijd water van het reservoir naar het testbassin gepompt wordt. De trechter in het testbassin heeft een vaste hoogte boven de bodem van het bassin, wat zorgt voor een decanteereffect, zoals geïllustreerd in Figuur 12. Dit voorkomt overstromingen van het testbassin en het voorkomt eveneens het tot stilstand komen van het water in het testbassin en het verstopping van de pomp. Het proces is al bij al zelfregulerend, maar heeft een regelmatige opvolging nodig. In warme periodes kan het water verdampen, wat al snel voor een hoge dichtheid kan zorgen. Dit wordt verder besproken in hoofdstuk 2.14.



Figuur 12: Vaste overloop

Bron: (Aneca, 2020a)

2.10 Berekeningen bij aanvang van het experiment

2.10.1 Statistische significantie

De statistische significantie van een uitgevoerd experiment meet de kans dat de nulhypothese correct is binnen een vooraf bepaald niveau van vertrouwen (level of confidence) omtrent de juistheid van het bekomen resultaat. Een onderzoeker kan nooit 100 procent zeker zijn dat zijn onderzoeksvraag juist is beantwoord aangezien er meerdere factoren op inspelen. Men gaat dus een nulhypothese opstellen, meestal de inverse stelling van de onderzoeksvraag, die men bij overtuigend bewijs zal verwerpen. Men mag de nulhypothese verwerpen indien de P-waarde, die berekend is bij afloop van het experiment, lager ligt dan de vooraf bepaalde alfa (Tenny & Abdelgawad, 2023).

Aangezien de onderzoeker nooit 100 % zeker kan zijn van een uitkomst, kijkt men naar een significantieniveau. Dit significantieniveau, weergegeven door alfa (α), geeft weer hoe vaak de onderzoeker kan accepteren dat hij of zij *fout* is: het AMACORT experiment kiest voor een alfa-waarde van 0,05 (Sabbe & Hoef, 2022a). Dit wil zeggen dat indien er 100 experimenten worden uitgevoerd die exact hetzelfde zijn, de onderzoeker bereid is om 5 keer fout en 95 keer juist te zijn.

Verder is er ook de P-waarde van een experiment: deze wordt bij afloop van het experiment berekend en geeft weer hoe groot de kans is dat de bekomen meetresultaten toevallig zijn. Het is van groot belang dat men bij het berekenen van deze P-waarde het juiste statistische

instrument gebruikt. Indien dit niet gebeurt, zal men een onnauwkeurige P-waarde bekomen en weet men niet of de nulhypothese mag worden verworpen zoals eerder aangehaald. De nulhypothese van dit experiment luidt: *het massaverschil dat gemeten wordt op de coupons, wordt niet veroorzaakt door corrosie in de testopstelling*. De alternatieve hypothese is dan dat het gemeten massaverlies van de coupons wel wordt veroorzaakt door corrosie in de testopstelling (Sabbe & Hoef, 2022a).

Naast foute berekeningen of het gebruiken van foute statistische instrumenten zijn er twee statistische fouten die kunnen plaatsvinden: een fout van type I en type II. Een type I fout is een valse positieve conclusie: bij het maken van deze fout verwerpt men de nulhypothese ten onrechte. Men zal dan concluderen dat het massaverschil dat gemeten wordt op de coupons wordt veroorzaakt door de corrosie in de testopstelling, terwijl dit in realiteit niet het geval is. In realiteit heeft de corrosie in de testopstelling geen invloed gehad op het massaverschil van de testcoupons, zoals wordt vermoed in de nulhypothese (die onterecht wordt verworpen in een type I fout). Een type II fout is een valse negatieve fout: hierbij verwerpt men ten onrechte de nulhypothese niet, terwijl de alternatieve hypothese correct is. In het kader van dit experiment zou dat betekenen dat het gewichtsverlies wel wordt veroorzaakt door de corrosie in de testopstelling, maar door de type II fout wordt het niet aan de corrosie binnen de testopstelling toegewijd (Moore et al., 2020). Om te voorkomen dat men een type-I of type II fout maakt, dient men het onderscheidingsvermogen, de significantie en de effectgrootte van het experiment te bepalen (Sabbe & Hoef, 2022b). Het volledig voorkomen van het maken van zowel een type I als een type II fout is vrijwel onmogelijk, maar men kan de kans op het maken van de beide fouten verkleinen door de steekproefgrootte te vergroten (Moore et al., 2020).

Bij aanvang van het experiment heeft men gekozen voor een onderscheidingsvermogen (statistical power) van 0,90 (Sabbe & Hoef, 2022b). Dit is de kans dat een fout van type II voorkomen wordt. De effectgrootte geeft weer hoe betekenisvol de relatie tussen bepaalde variabelen is in een experiment (Bhandari, 2022). Het geeft simpelweg weer hoe groot het effect is van het experiment en haar opstelling op de bekomen data. Deze effectgrootte is bij aanvang van het experiment bepaald en bedraagt 2.0. Men heeft bij het bepalen hiervan gebruik gemaakt van de formules van Pearson (Aneca, 2020b), zie Figuur 13.

Effectgrootte	Cohen's <i>d</i>	Pearson's <i>r</i>
Klein	0.2	0.1 tot 0.3 of -0.1 tot -0.3
Medium	0.5	0.3 tot 0.5 of -0.3 to -0.5
Groot	0.8 of hoger	0.5 of hoger of -0.5 of lager

Figuur 13: Schaal effectgrootten: Pearson en Cohen

Bron: (Bhandari, 2022)

2.10.2 Aantal herhalingen

De coëfficiënt van variantie (C_v) is de verhouding tussen de standaarddeviatie (σ) en het gemiddelde (μ). Uit het experiment van Peterson kan men immers afleiden dat de coëfficiënt van variantie 0,13 bedraagt (Verhasselt, 2024). Vervolgens berekent men de veronderstelde effectgrootte (hypothesized effect size) door de inverse te nemen van de coëfficiënt van variantie:

$$\text{Hypothesized Effect Size} = \frac{1}{C_v} = \frac{1}{0,13} = 7$$

Om een minimale steekproefhoeveelheid te berekenen gebruikt men de veronderstelde effectgrootte. De minimale steekproefhoeveelheid om met een kans van 80 % een statistische significantie met een alfa van 0,05 te bekomen is 4 (Verhasselt, 2024). Dit is bepaald aan de hand van tabellen die opgesteld zijn op basis van experimenten die minder complex zijn dan het AMACORT experiment. Men heeft aldus besloten om een minimale steekproefgrootte van 6 toe te passen in dit experiment. Deze steekproefgrootte is van betrekking op elke unieke configuratie in het experiment:

Tabel 13: Verschillende mogelijke combinaties

Bron: (Eigen werk)

Tijdstpunten	Oriëntaties	Coupons en galvanische combinaties	Soorten water
2 maanden	Rechtopstaand	IJzer	Zout
6 maanden	Liggend	Messing	Brak
12 maanden	Liggend, begraven	Zamak	Zoet
24 maanden		Messing – ijzer	MIC
36 maanden		Zamak - ijzer	

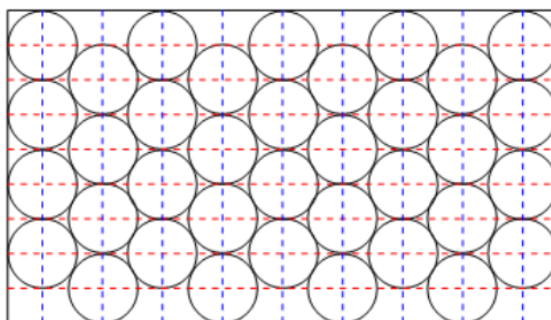
Als men een minimale steekproefgrootte neemt van 6 en vervolgens 5 tijdstpunten heeft, 3 oriëntaties, 5 soorten coupons en 4 soorten water, dan komt dit neer op 1800 individuele coupons die minimaal getest moeten worden.

Vergelijking 7: Totaal aantal coupons

$$N_{tot} = N_{water} \times N_{coupons} \times N_{oriëntaties} \times N_{tijdstpunten}$$

2.10.3 Aantal capsules per testbassin en de bijhorende dimensies

De grootte van de binnenmaat van het testbassin is 1110 x 910 x 605 mm. Aan de hand van Figuur 14 en met een minimale gewenste bezetting van 100 capsules heeft doctorandus Verhasselt berekend dat de buitenste diameter van elke cilindervormige capsule minder dan 10 cm dient te zijn. Voor de capsule is er dan uiteindelijk gekozen voor een cilindrische capsule met een buitenste diameter van 9,3 cm, een binnenste diameter van 8,9 cm, een diepte van 7,53 cm en een inhoud van 350 ml (Verhasselt, 2024).



Figuur 14: Optimale bezetting capsules in testbassin

Bron: (Verhasselt, 2024)

2.11 Tijdspunten

De tijdspunten zijn de perioden van onderdompeling. Deze perioden zijn 2 maanden, 6 maanden, 12 maanden, 24 maanden en 36 maanden. Men neemt 5 verschillende tijdspunten voor dit model aangezien er bij te weinig tijdspunten het gevaar van het ‘onderfitten’ ontstaat en bij te veel tijdspunten het gevaar van ‘overfitten’ ontstaat. Dit onder- en overfitten kan de oorzaak zijn van slechte voorspellingen in een datamodel: bij het overfitten bekomt men ingewikkelde polynomen en bij onderfitten kan men te simpele modellen bekomen. Het experiment gebruikt dus ook relatief lange tijdspunten (één, twee en drie jaar) aangezien corrosie een natuurlijk proces is en aangezien het model langere tijdspannen moet kunnen omschrijven: de obussen liggen reeds zo’n 100 jaar op de zeebodem.

2.12 Gebruikte medium

Het zand – slibmengsel dat wordt omschreven in de thesis van Nicolas en Gust op pagina 47: bronvermelding is (AMACORT 2021a).

Het medium dat men gebruikt in het experiment moet zo goed mogelijk gelijken aan de grond van de Paardenmarkt. Er moet dus eerst bepaald worden wat de samenstelling van deze grond is en welke site het meest representatief is van de Paardenmarkt, aangezien men geen grond van de Paardenmarkt kan halen (Verhasselt, 2024). Doormiddel van een uitgebreid bodemonderzoek heeft men kunnen bepalen dat de site K16 het meest representatief is (Sabbe & Hoef, 2022b). Er wordt dus getracht om deze bodem zo nauwkeurig mogelijk na te bootsen. Men heeft door middel van verder bodemonderzoek kunnen vaststellen dat de samenstelling van de bodem van de K16 site voor 94 % bestaat uit zand, 3 % slib en 3 % klei

(Francken, 2006). Zoals boven eerder vertoond wordt de typische verhouding van een grond onderverdeeld in drie hoofdcomponenten: zand, slib en klei. slib wordt grotendeels geassocieerd met de biologische activiteit of aanwezigheid van biomassa in een bepaald type grond (Stotzky & Bollag, 1996). De slib component is aldus van groot belang voor een onderzoek naar de rol van MIC in het gehele corrosie-effect. Hoe correcter we deze verhouding kunnen schatten, hoe exacter we het experiment aan de werkelijkheid kunnen toetsen.

Het medium dat men gebruikt is dus een zand – slibmengsel met de verhouding van 15 eenheden zand vermengd met één eenheid slib. De uiteindelijke verhouding van de grond die men in het experiment gebruikt is 93 % zand en 7 % slib. Dankzij NV De Cloedt en de heer F. Nollet werd er 5 m³ verkregen, afkomstig van een site vlakbij de Paardenmarkt. Vervolgens heeft NV De Cloedt 2 m³ slib geleverd.

2.13 Processen / methodes / metingen / parameters

De potjes met de metalen plaatjes en de verschillende combinaties worden ondergedompeld voor een bepaalde periode in de verschillende vaten. Na het verloop van de respectievelijke tijdsperiode van een set potjes, worden deze uit het testbassin gehaald en begint het ontroest- en meetproces. In dit deel worden de gebruikte methodes besproken.

2.13.1 G1 – 3 ASTM International (2011) “Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens”

Deze standaard omvat de procedures voor de voorbereiding, reiniging en evaluatie van corrosie testmateriaal, met andere woorden: het voorbereiden van metalen testcoupons, het verwijderen van corrosieproduct van deze coupons en het evalueren van het corrosie-effect. Deze ASTM-standaarden worden niet exact toegepast in dit experiment. De standaarden worden louter gebruikt als een leidraad doorheen het AMACORT experiment, hoewel de formule om de corrosiesnelheid te berekenen wel werd gebruikt.

De voorbereiding omschrijft hoe men de identificatie van testcoupons het beste kan bevorderen, bijvoorbeeld door bepaalde patronen te etsen in de coupons of door het gebruik van labels. In het AMACORT experiment heeft men dan ook gebruik gemaakt van gekleurde labels met een 6-cijferige identificatiecode.

Vervolgens omschrijft men het reinigingsproces, waarbij het ideale reinigingsproces enkel de corrosieproducten wegneemt en het basismetaal van de coupon niet aantast. Er zijn drie verschillende manieren om een testcoupon te reinigen: chemische reiniging, mechanische reiniging en elektrolytische reiniging. De chemische reinigingsmethoden geven over het algemeen een goed resultaat: aan de hand van chemische reiniging krijgt men het overgrote merendeel aan corrosieproducten weg terwijl het basismateriaal bijna niet aangetast wordt. Om de onzekerheid te minimaliseren die bestaat over het corroderen van het basismateriaal van de testcoupon, zal men meerdere opeenvolgende reinigingscycli (onderdompelen in de chemische stof en afdrogen) moeten worden uitgevoerd. Tussen elke cyclus zal de testcoupon moeten worden gemeten, waarmee men een functievoorschrift kan opstellen. Nadat men een aantal methodes heeft uitgetest kan men de functies analyseren: de methode waarvan de functie het minst stijl is, met andere woorden evenwijdig met de x-as, zal de voorkeur krijgen (*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, 2017).

Nadat de onderzoeksdata verzameld is, zal men overgaan naar de evaluatie en analyse van deze data. De G1 – 3 richtlijnen stellen hier een gestandaardiseerde formule van de corrosiesnelheid voor:

Vergelijking 8: Corrosiesnelheid

$$Corrosion\ rate = (K * W) / (A * T * D)$$

Met:

K = een constante

W = massaverlies in gram

A = totale oppervlakte in cm^2

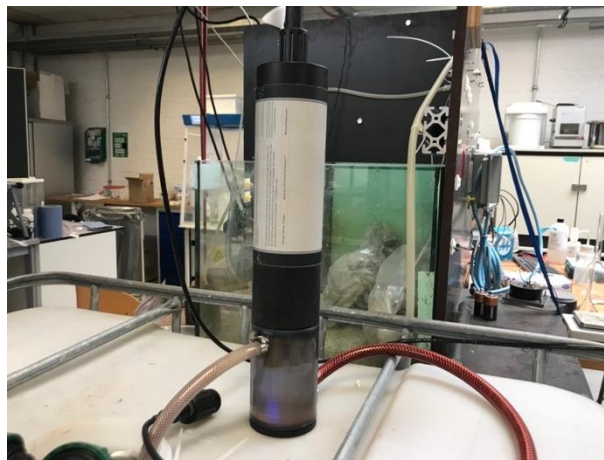
T = tijd van blootstelling in uren

D = dichtheid $\frac{g}{cm^3}$

In hoofdstuk Data en methode van data-analyse wordt de formule verder toegelicht in het kader van dit experiment.

2.14 Parameters

Het water in de containers moet regelmatig gecontroleerd worden op een aantal parameters. De voornaamste parameters die doorheen het gehele experiment zijn opgemeten zijn de temperatuur, het zoutgehalte, de zuurtegraad en DO (Dissolved Oxygen), zie Figuur 16 en Figuur 17. Dit gebeurde in het begin van het experiment voornamelijk aan de hand van specifieke sensoren, toegespitst op het meten van slechts één van deze variabelen. Men is tegen het einde van het experiment gebruik beginnen maken van de Manta (Figuur 15): een module waarin er verschillende sensoren zijn geïntegreerd.

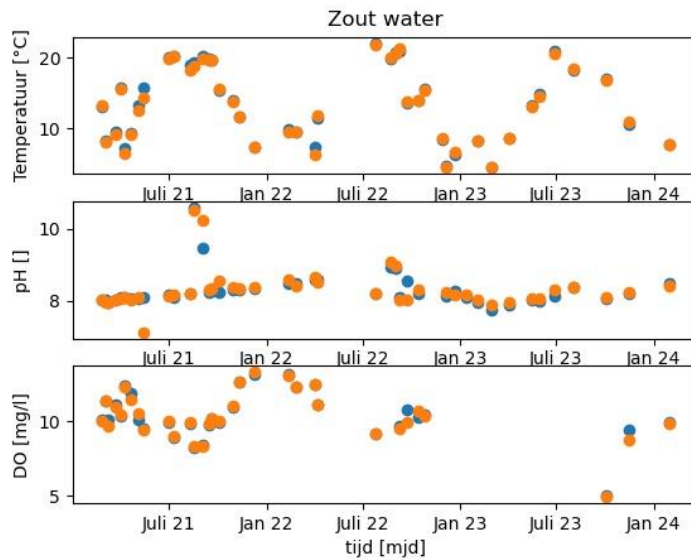


Figuur 15: Manta

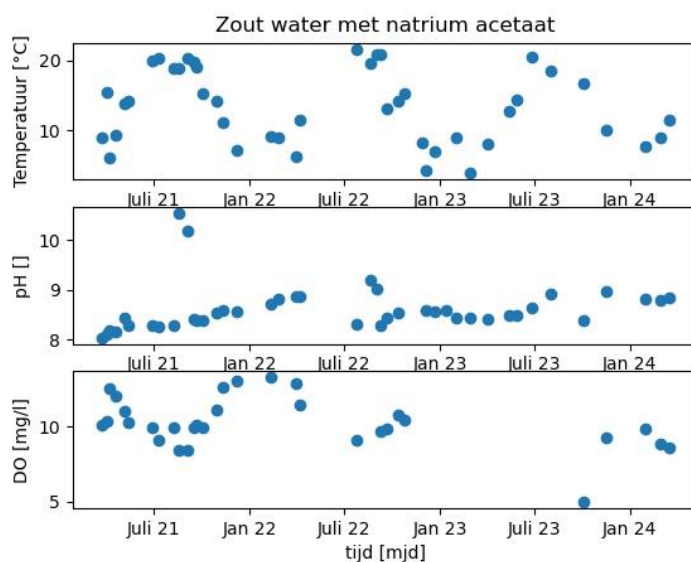
Bron: Eigen werk

De parameters doorheen de duur van het experiment van het zout water worden weergegeven in Figuur 16, de parameters van de MIC bak wordt weergegeven in Figuur 17. Deze figuur vertoont zowel oranje als blauwe datapunten terwijl Figuur 17 enkel blauwe punten weergeeft. Dit komt doordat er in de opstelling van het experiment twee zoutwater bakken zijn en slechts één MIC bak. Wat opvalt bij het vergelijken van de parameters tussen zout water en MIC water is dat deze quasi identiek zijn. Bij het bestuderen van de parameters ziet men dat de pH-waarde van zowel de zout water bakken als de MIC bakken een licht stijgende trend hebben: bij de aanvang van het experiment ligt de pH-waarde op 8. Op het einde van het experiment is de zuurtegraad ongeveer 9. Bij zowel de twee zout water bakken als de MIC bakken stijgt en daalt de temperatuur van het water naargelang de seizoenen. Aangezien alle bakken in dezelfde container zijn ondergebracht is de omgevingstemperatuur exact hetzelfde, en is de temperatuur van de twee watersoorten naargelang quasi identiek. Wat opmerkelijk is

in de beide watersoorten, is dat de opgeloste zuurstof invers gecorreleerd is aan de temperatuur. Wanneer de temperatuur op zijn hoogste punt is, komt de opgeloste zuurstof op haar laagste waarde en vice versa. Wanneer de temperatuur daalt zal de opgeloste zuurstof stijgen. De schommelingen in de temperatuurmetingen (en dus ook de DO metingen) zijn te wijten aan de seizoenschommelingen. De uitschieters van de pH waarden net na juli in 2021 zijn waarschijnlijk foutmetingen. Al bij al zijn de metingen best stabiel doorheen het gehele experiment. Tussen januari 2023 en juli 2023 zijn er geen DO metingen gebeurd aangezien de DO sensor defect was.

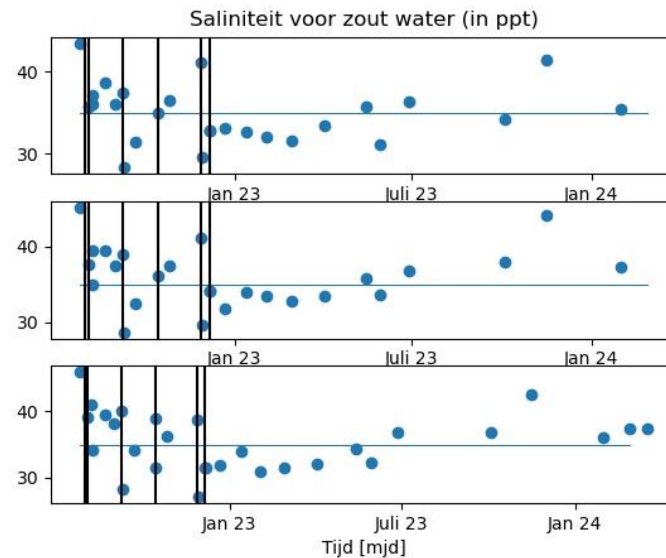


Figuur 16: parameters zout water



Figuur 17: parameters zout water met natriumacetaat

Een van de belangrijkste onderhoudsparameters voor het totale experiment is de saliniteit: men wil vergelijken wat de invloed is van de verschillende watersoorten (zout, zoet, brak en MIC) op een reeks metalen. De vergelijking die gemaakt wordt in deze thesis is tussen MIC water en zout water. Het MIC water is gewoonweg zoutwater met het additief natrium acetaat (zie Figuur 18). Het zoutgehalte van het MIC water is dus ongeveer hetzelfde als dat van het zoutwater.



Figuur 18: Saliniteit voor zout water (in ppt)

Aangezien het experiment berust op een gesloten watersysteem zullen deze parameters normaliter zeer constant blijven als de omgevingstemperatuur constant blijft. Indien er voor langere periodes warm weer is, kan het water verdampen. Aangezien het absolute zoutgehalte (en andere parameters) constant blijft, zal het relatieve zoutgehalte (per liter water) aldus fluctueren (in het geval van waterverdamping zal het relatieve zoutgehalte stijgen). Dit zorgt ervoor dat het water te zout wordt, wat de resultaten van het experiment kan beïnvloeden indien dit niet op tijd wordt opgelost. Het gehele experiment dient de reële situatie goed na te bootsen. Aangezien het kleinere experiment omschreven in deze thesis een vergelijkende studie is tussen corrosiesnelheden in zoutwater en MIC water, is het belangrijkste dat de parameters zoals temperatuur, DO en saliniteit exact hetzelfde zijn. De verticale strepen die te zien zijn in Figuur 18, duiden de momenten aan waarop een correctie heeft plaatsgevonden. Een correctie is bijvoorbeeld een toevoeging van water na het verdampen of het toevoegen van zout.

2.15 Ontroesten

Het ontroesten is een kritische stap in het bekomen van het correcte gewicht van ieder plaatje. Indien er nog resten van het corrosieproduct aan de coupon hangen, kan dit grote fouten veroorzaken in het weegproces (Verhasselt, 2020).

Het ontroestingsproces van de coupon hangt af van het metaal. Dit proces bestaat uit twee opeenvolgende stappen: (1) het (fysieke) ontroesten met een waterstraal op hoge druk (200 bar) en (2) het chemisch ontroesten aan de hand van zoutzuur (oplossing van 23 %) of citroenzuur (oplossing van 10 %).

Met de waterstraal wordt er een groot deel van het corrosieproduct en vuil verwijderd zonder het metaal aan te tasten. Dit gebeurt aan de hand van een hogedrukreiniger (DIBO ECN-M 260/16 SS), uitgebeeld in Figuur 19. Vervolgens schakelt men over naar het chemische ontroesten: de coupon wordt in een beker van 400 milliliter zoutzuur of citroenzuur gedeponeerd voor een bepaalde tijd. Hierna wordt de coupon afgedroogd en ondergaat de coupon een visuele inspectie. Indien de corrosieaanslag niet weg is, moet de coupon een tweede keer in de corresponderende chemische stof gedompeld worden. Na deze onderdompeling wordt de coupon weer grondig afgedroogd om flashcorrosie te voorkomen.



Figuur 19: Hogedrukreiniger DIBO ECN-M 260/16 SS

De tijd van onderdompeling in het zoutzuur of citroenzuur hangt af van wat het tijds punt is van de coupon. Onderstaande tabel geeft weer dat bij een tijds punt van twee maanden het plaatje 1,5 minuten wordt ondergedompeld. Bij een tijds punt van zes maanden wordt het plaatje 2,5 minuten ondergedompeld, bij 12 maanden 4 minuten, bij 24 maanden 5 minuten en bij 36 maanden 6 minuten.

Tabel 14: Aantal minuten van onderdompeling

Bron: eigen werk

Aantal maanden	Aantal minuten
2	1,5
6	2,5
12	4
24	5
36	6

Zoutzuur wordt gebruikt bij de behandeling van de ijzer- en messingplaatjes terwijl citroenzuur enkel gebruikt wordt bij het ontroesten van zamakplaatjes. Zoutzuur wordt niet gebruikt bij het ontroesten van zamak, aangezien het niet enkel de corrosieproducten oplost, maar ook het zamak zelf. Vervolgens zal het zamak zwart kleuren en gewicht verliezen, zoals afgebeeld in Figuur 20. Aangezien dit een vertekend beeld geeft voor de gewichtsmetingen en het bijhorende beeldmateriaal, wordt citroenzuur gebruikt. Citroenzuur wordt op zijn beurt niet gebruikt bij het ontroesten van de ijzer- en messingplaatjes aangezien het citroenzuur het corrosieproduct niet kan oplossen. Men wil de coupons zo zuiver en proper mogelijk maken aangezien onzuiverheden en vuil de XRF-metingen, gewichtswegingen en foto's kunnen beïnvloeden.



Figuur 20: zamaktestcoupon ondergedompeld in zoutzuur (links) versus een gewone zamaktestcoupon

Nadat het metalen plaatje in het zoutzuur of citroenzuur is ondergedompeld voor de corresponderende tijd, wordt het eruit gehaald en in een beker met water gedompeld.. Daarna

worden de coupons uitgebreid afgedroogd aan de hand van absorberende papieren doekjes. Dit doet men om flashroest te voorkomen. Flashroest is een roestproces dat zeer snel toeslaat, meestal na het reinigen van een metalen substraat en in ruimten met een zeer hoge relatieve vochtigheidsgraad (Kalendová, 2002).

Hierna worden de coupons direct gewogen, daarna neemt men een foto van de beide zijden van de coupon en dan neemt men een XRF van beide zijden. Het model dat uit dit experiment wordt opgesteld maakt enkel gebruik van de gewichtsmetingen. De XRF-metingen en de foto's hebben geen directe betrekking op het model, maar aangezien een experiment als dit zeer tijdrovend is heeft men besloten deze data alsook te verzamelen voor eventueel verder onderzoek.

Nadat er vier coupons zijn ondergedompeld in de beker met het water, citroenzuur of het zoutzuur, wordt de vloeistof verversed om een optimale werking te bevorderen. Indien dit niet gebeurt, zullen de zuren verzadigd geraken en de afbrekende werking zal serieus afgeremd worden, zie Figuur 21.



Figuur 21: verzadigd citroen- en zoutzuur

Bron: Eigen werk

2.16 Wegingen

De wegingen gebeuren doorheen het ganse experiment met dezelfde weegschaal, afgebeeld in Figuur 22. Het betreft een KERN KB weegschaal met een maximumgewicht van 2000 gram, tot op 0.01 gram nauwkeurig. De wegingen zijn accuraat tot op twee decimalen na de komma. Dit wil zeggen dat de weegschaal accuraat is tot op een honderdste van een gram. Elke

coupon wordt zowel voor als na de onderdompeling gemeten met zowel de nylon vijzen en moeren (indien deze van toepassing zijn) als een plastieken tagplaatje. Zoals eerder vermeld worden de nylon vijzen en moeren gebruikt om de koppels aan elkaar te bevestigen. Het verschil tussen deze twee wegingen is dan het corrosieverlies, waarop het model gebaseerd zal worden en waarmee een eventuele invloed van MIC bepaald kan worden binnen dit experiment. Zoals eerder vermeld zal dit gebeuren door een vergelijkende analyse van de corrosiesnelheden van de coupons uit de MIC-bak en de gewone zoutwaterbak.



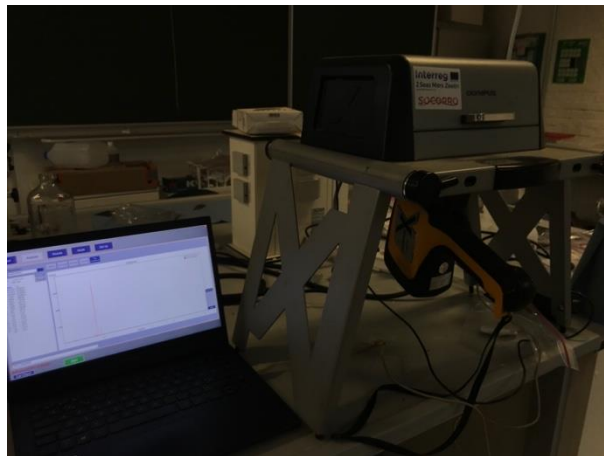
Figuur 22: Weegschaal KERN KB

Bron: Eigen werk

2.17 XRF metingen

De XRF-metingen laten zien wat de materiële samenstelling is van de testcoupon. X-ray Fluorescentie (X-ray Fluorescence; XRF) is het proces waarbij er een röntgenstraal wordt afgevuurd op een materiaal. Hierdoor komen de atomen van dit materiaal in een opgewekte staat: een elektron wordt verplaatst van een lagere elektronenschil naar een hogere elektronenschil. Tegelijkertijd wordt er een foton uitgezonden met dezelfde energie als het energieverval tussen de beginstatus en de eindstatus van het verplaatste elektron. Aan de hand van het energieniveau van de uitgezonden foton kan men bepalen op welk atoom de röntgenstraal is gebotst en teruggekaatst (Jenkins, 1999).

De XRF metingen gebeuren met de Olympus DELTA Rev E XRF spectrometer. Een aantal voordelen aan het gebruik van XRF spectrometrie is dat het de elementen van Natrium tot en met Uranium kan detecteren en dat de onzekerheden van de grote elementen tussen de 0,2 en 0,4 % bedragen. Dit zorgt voor een hoge zekerheid bij het optellen van alle elementen tot 100 %. Deze techniek kan een zeer brede waaier van elementen detecteren. De elementen met atoomnummers onder Natrium ($Z < \text{Na}$) kunnen enorm accuraat worden gedetecteerd, terwijl de detectie van elementen met hogere atoomnummers iets minder accuraat is (Potts & Webb, 1991). De opstelling van de XRF is constant hetzelfde: de XRF spectrometer wordt in een opstand gemonteerd langs de onderkant van het oppervlak, zie Figuur 23. Op de opstand is er een stralingsdichte kist gemonteerd om de operator te beschermen tegen de röntgenstraling die wordt uitgezonden door de spectrometer. De coupon wordt op het glas gelegd waaronder de spectrometer gemonteerd is. De spectrometer is verbonden met een computer, waarmee het apparaat wordt aangestuurd. De werking van het apparaat kan dus gemonitord worden op het scherm en de resultaten van elke meting worden in een bestand opgeslagen, zie Figuur 24.



Figuur 23: Opstelling XRF spectrometer

Bron: Eigen werk



Figuur 24: Resultaat XRF

Bron: Eigen werk

Na de fysieke en chemische reiniging en na het wegen worden er twee XRFs genomen van de beide zijden van de testcoupon. Er wordt telkens een XRF genomen van de linkeronderhoek en rechterbovenhoek. Hoewel het nemen van een XRF een integraal deel is in het proces van het vergaren van de data in het totale experiment, zal deze data niet gebruikt worden in dit bepaald onderzoek. De twee voornaamste redenen om een XRF te nemen van een testcoupon zijn (1) voor de karakterisatie van de verschillende corrosieproducten en (2) om de selectieve corrosie te bestuderen binnen de legering zelf.

2.18 Fotograferen

Er wordt van elke testcoupon langs beide zijden een foto genomen. Voor de opstelling van het fotoapparaat maakt men gebruik van twee heldere LED lampen, een meetlat en een opzetstuk voor het fotoapparaat dat altijd op dezelfde hoogte is ingesteld (zie Figuur 25). De foto's worden zowel voor als na de fysieke en chemische reiniging genomen van beide zijden. Net zoals de XRF is het nemen van de foto's een belangrijk onderdeel van het proces, maar worden ze niet actief gebruikt in het onderzoek dat wordt omschreven in deze thesis.



Figuur 25: Opstelling fotoapparaat

Bron: Eigen werk

3 Data en methode van data-analyse

3.1 Inleiding

De data die geanalyseerd is, representeert niet het gehele experiment. Wegens tijdgebrek en het feit dat nog niet alle coupons verwerkt zijn, worden in deze thesis enkel de ijzer- en zamakcoupons besproken, ondergedompeld in MIC-water en zout water voor een periode van 6 en 24 maanden. De centrale vraag is dan ook of er weldegelijk een statistisch significant verschil is tussen de corrosiesnelheden van de metalen coupons, ondergedompeld in de twee soorten water.

De analyse van de metalen koppels wordt niet behandeld in deze thesis, aangezien de effecten van galvanische corrosie niet centraal staan in deze thesis terwijl de effecten van MIC dit wel zijn. Wat de data zelf betreft: voor elke combinatie waarvan het metaal is ondergedompeld in zout water is er een reeks van 8 coupons. Voor elke combinatie waarvan het metaal in MIC water is ondergedompeld, bestaat er een reeks van 4 coupons. De mogelijke combinaties die in deze analyse behandeld zullen worden, zijn (zamak OF ijzer) x (6 maanden OF 24 maanden) x (MIC OF zout water), zie **Error! Reference source not found..** Dit komt neer op 8 combinaties, wat neerkomt op 144 coupons. De samengevatte dataset, waaruit alle grafieken zijn opgesteld, is afgebeeld in Tabel 16.

Tabel 15: Mogelijke combinaties

#	Combinatie	Hoeveelheid coupons
1.	6 maanden + ijzer + MIC	4
2.	6 maanden + ijzer + zout	8
3.	6 maanden + zamak + MIC	4
4.	6 maanden + zamak + zout	8
5.	24 maanden + ijzer + MIC	4
6.	24 maanden + ijzer + zout	8
7.	24 maanden + zamak + MIC	4
8.	24 maanden + zamak + zout	8

De verwerking van data en de berekening van de corrosiesnelheid zijn uitgevoerd door een programma dat ontwikkeld is in kader van het DISARM project. In dit programma wordt de corrosiesnelheid berekend zoals in onderstaande vergelijking, zie Vergelijking 9. Voor de constante K heeft men 365 gekozen, de totale oppervlakte is uitgedrukt in vierkante millimeter, de tijd is uitgedrukt in dagen en de densiteit in gram per kubieke millimeter. De corrosiesnelheid wordt dus berekend door de constante K (365) te vermenigvuldigen met het gewichtsverlies, gedeeld door de totale oppervlakte, de totale onderdompelingsperiode en de densiteit. Het gewichtsverlies wordt bekomen door de coupon voor en na de onderdompeling te wegen.

Vergelijking 9: Corrosiesnelheid

$$Corrosion\ rate = (K * W) / (A * T * D)$$

Met:

K = een constante = 1/365

W = massaverlies in gram

A = totale oppervlakte in mm^2

T = tijd van blootstelling in dagen

D = densiteit $\frac{g}{mm^3}$

Tabel 16: Dataset Gemiddelden Corrosiesnelheid

	Tijd	Metaal	Water	Configuratie	Gemiddelde	Std	Count
0	24	Ijzer	Zout	Liggend op zand	0,020732938	0,00398	8
1	24	Zamak	Zout	Liggend op zand	0,004930343	0,002898	8
2	24	Ijzer	Zout	Begraven in zand	0,023980997	0,009892	8
3	24	Zamak	Zout	Begraven in zand	0,006651082	0,004803	8
4	24	Ijzer	Zout	Rechtopstaand	0,03601197	0,010059	8
5	24	Zamak	Zout	Rechtopstaand	0,014546954	0,004116	8
6	24	Ijzer	MIC	Liggend op zand	0,022566976	0,007913	4
7	24	Zamak	MIC	Liggend op zand	-0,010915904	0,002923	4
8	24	Ijzer	MIC	Begraven in zand	0,013655811	0,001902	4
9	24	Zamak	MIC	Begraven in zand	-0,009112616	0,001712	4
10	24	Ijzer	MIC	Rechtopstaand	0,024321299	0,003214	4
11	24	Zamak	MIC	Rechtopstaand	-0,002885261	0,001102	4
12	6	Ijzer	Zout	Liggend op zand	0,032098125	0,011604	8
13	6	Zamak	Zout	Liggend op zand	0,005423243	0,015156	8
14	6	Ijzer	Zout	Begraven in zand	0,015024893	0,004126	8
15	6	Zamak	Zout	Begraven in zand	0,005883697	0,002785	8
16	6	Ijzer	Zout	Rechtopstaand	0,046790247	0,021392	8
17	6	Zamak	Zout	Rechtopstaand	0,020564841	0,008685	8
18	6	Ijzer	MIC	Liggend op zand	0,020440846	0,021938	4
19	6	Zamak	MIC	Liggend op zand	-0,011145471	0,034835	4
20	6	Ijzer	MIC	Begraven in zand	0,017225326	0,006273	4
21	6	Zamak	MIC	Begraven in zand	-0,007333753	0,030191	4
22	6	Ijzer	MIC	Rechtopstaand	0,02523302	0,029286	4
23	6	Zamak	MIC	Rechtopstaand	0,030718345	0,005838	4

3.2 Variantieanalyse

Voor de analyse van de data is er gebruik gemaakt van een two-way variantieanalyse (Analysis of Variance, ANOVA). Dit is een statistisch instrument dat gebruikt wordt om te bepalen welke invloed twee onafhankelijke variabelen hebben op een afhankelijke variabele. We hebben te maken met een two-way ANOVA met interactie, dit wil zeggen dat er drie nulhypotheseën getest worden (Iversen & Norpoth, 1976):

- Er is geen verschil in groepsgemiddelden op een niveau veroorzaakt door de eerste onafhankelijke variabele.
- Er is geen verschil in groepsgemiddelden op een niveau veroorzaakt door de tweede onafhankelijke variabele.
- Het effect van de eerste onafhankelijke variabele is niet afhankelijk van het effect van de tweede of vice versa.

De vrijheidsgraden (df; Degrees of Freedom) beoordelen de variabiliteit binnen en tussen groepen data. Vervolgens wordt er bij de two-way ANOVA gebruik gemaakt van de F-test om de statistische significantie te meten. De F-test vergelijkt de variantie van elke groepsgemiddelde met de totale variantie van de afhankelijke variabele. Vervolgens wordt de p-waarde van deze F-waarde berekend ($\Pr(F)$). Dit geeft aan hoe groot de kans is dat de F-waarde zou plaatsvinden als de geteste nulhypothese waar is. In dit experiment wordt er een maximale p-waarde van 0,05 toegepast. Dit wil dus zeggen dat als de p-waarde van een berekende F-waarde onder de 0,05 ligt, dat de uitkomst van de ANOVA extreem genoeg is om de nulhypothese te verwerpen (Iversen & Norpoth, 1976). Anders verwoord: indien de p-waarde onder een vooraf bepaalde waarde ligt (bijvoorbeeld 0,05), dan kunnen we met redelijke zekerheid zeggen dat de twee onafhankelijke variabelen (de drie configuraties en de twee soorten water) een effect hebben op de afhankelijke variabele (de corrosiesnelheid).

3.3 Interpretatie two-way ANOVA

Men gebruikt de two-way ANOVA om significante onderlinge relaties aan te duiden tussen één of twee onafhankelijke variabelen en de afhankelijke variabele. In dit experiment zijn de onafhankelijke variabelen de soorten water en de configuraties, de afhankelijke variabele is de corrosiesnelheid, uitgedrukt in $[\frac{mm}{jaar}]$.

Indien er dus uit de p-test (in onderstaande tabellen p-waarde) een waarde komt die lager ligt dan een vooraf bepaalde alfa-waarde (0,05), weten we dat de onafhankelijke variabele een significante invloed heeft op de afhankelijke variabele. De alfa-waarde van 0,05 duidt de maximaal geaccepteerde foutmarge aan: uit elke 20 (exact dezelfde) experimenten zal er gemiddeld 1 experiment zijn waarbij de nulhypothese vals verworpen wordt. Dit is een waarde die bij aanvang van het experiment bepaald werd. Indien deze onafhankelijke variabele uit meer dan twee variabelen bestaat en indien de uitkomst van de p-test minder dan 0,05 bedraagt, en omdat er drie testen zijn uitgevoerd, zal er een post-hoc test (Bonferroni) uitgevoerd moeten worden om te bepalen of er weldegelijk een significantie is. De Bonferroni correctie wordt dus toegepast aangezien er meerdere testen zijn uitgevoerd, en dus om de kans van het maken van een type I fout te verlagen.

In dit onderzoek zal er gebruik gemaakt worden van een tweezijdige t-test uitgevoerd met twee steekproeven met ongelijke varianties. De t-test is tweezijdig aangezien er nog niet met zekerheid geweten is welke richting het verschil tussen de twee groepen uitgaat (Iversen & Norpoth, 1976). Met andere woorden; men weet niet met zekerheid of het verschil in de corrosiesnelheid tussen de configuraties “Begraven in zand” en “Liggend op zand” te danken is aan één van de beide configuraties. Deze t-test werd ook uitgevoerd aan de hand van twee steekproeven met ongelijke varianties: de twee datagroepen komen niet uit een verdeling met dezelfde varianties. Verder wordt de Bonferroni correctie toegepast zodat we een nieuwe gecorrigeerde maximale p-waarde bekomen. De nieuwe alfa waarde wordt berekend door de originele alfa-waarde te delen door de hoeveelheid testen die uitgevoerd zijn (Vergelijking 10). We hebben drie verschillende configuraties, dus het aantal uitgevoerde testen is gelijk aan drie. De vorige alfa-waarde is 0,05. De gecorrigeerde Bonferroni p-waarde is dus gelijk aan 0,017. Indien de verkregen waarde uit de t-test onder de Bonferroni p-waarde ligt, heeft het combinatie-effect van de twee configuraties een significant effect op de afhankelijke variabele.

Vergelijking 10: Gecorrigeerde Bonferroni p-waarde

$$p' = \frac{\alpha}{n}$$

Een t-test uitvoeren voor de watergroepen en het combinatie-effect water-configuratie is overbodig: voor de watergroepen is het genoeg om te weten dat de soort water een significant effect heeft op de afhankelijke variabele. Voor het combinatie-effect is het praktisch gezien quasi onmogelijk (en niet nodig) om een t-test uit te voeren. Hierbij is het belangrijk om te weten dat de combinatie een significant effect heeft op de afhankelijke variabele. Zoals te zien is in de onderstaande ANOVA-tabellen is er geen sprake van een p-waarde onder de 0,05 voor de combinatie-effecten. We kunnen dus met zekerheid zeggen dat een combinatie-effect van de configuraties en de watersoorten geen invloed heeft gehad op de corrosiesnelheden.

4 Resultaten

De corrosiesnelheden van de ijzeren en zamak coupons, ondergedompeld voor 6 maanden en 24 maanden in zoutwater of MIC water, worden besproken in de volgende paragrafen. De eenheid van deze corrosiesnelheden is uitgedrukt in millimeter per jaar [$\frac{mm}{jaar}$]. Eerst worden alle gemiddelde corrosiesnelheden van de ijzeren coupons vernoemd, daarna worden de hoogste en laagste waarden aangehaald en vervolgens worden de algemene trends kort besproken. De uitgevoerde variantieanalyses en de groepen coupons die een significant verschil hebben worden besproken.

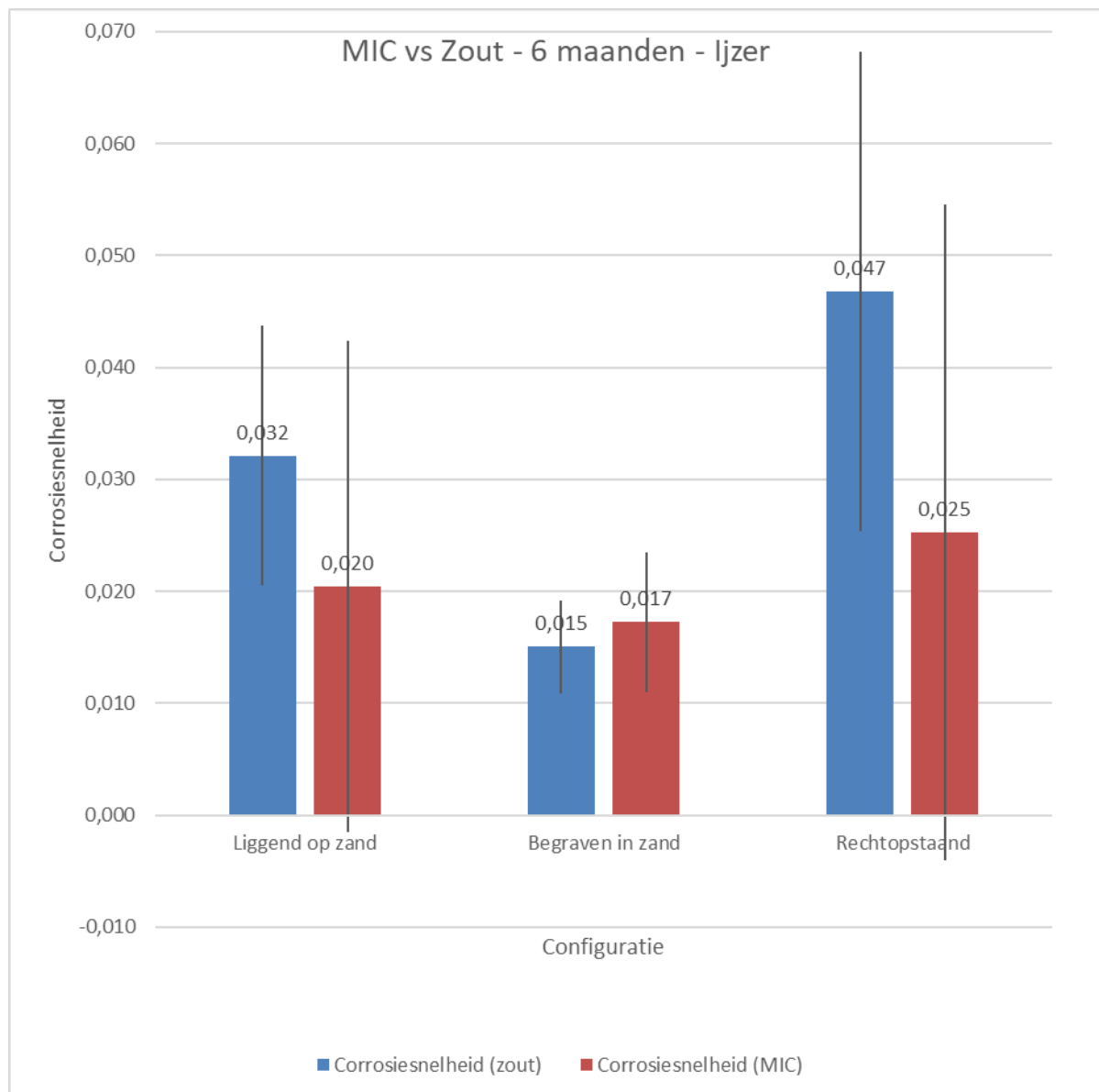
4.1 Ijzercoupons

De corrosiesnelheden van de ijzeren coupons die 24 maanden zijn ondergedompeld in zout water en MIC water (zout water met natriumacetaat) en de corrosiesnelheden van de ijzeren coupons ondergedompeld voor 6 maanden in zowel zout als MIC water worden besproken in de volgende paragrafen.

4.1.1 6 maanden

De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 6 maanden in de configuratie “Liggend op zand” bedraagt $0,032 \pm 0,011 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 6 maanden, bedraagt $0,020 \pm 0,022 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 26. De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 6 maanden in de configuratie “Begraven in zand” bedraagt $0,015 \pm 0,004 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 6 maanden, bedraagt $0,017 \pm 0,006 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 26. De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 6 maanden in de configuratie “Rechtopstaand” bedraagt $0,047 \pm 0,021 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 6 maanden, bedraagt $0,025 \pm 0,029 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 26. De standaarddeviatie van de gemiddelde corrosiesnelheden van de ijzeren MIC coupons (6 maanden) met de configuraties “Liggend op zand” en “Rechtopstaand” is groter dan de

corrosiesnelheid zelf. De grootste gemiddelde corrosiesnelheid van de ijzeren coupons ondergedompeld voor 6 maanden is $0,047 \pm 0,021 \frac{mm}{jaar}$ voor de coupons ondergedompeld in zout water in de configuratie “Rechtopstaand”. De kleinste gemiddelde corrosiesnelheid van de ijzeren coupons ondergedompeld voor 6 maanden is $0,015 \pm 0,004 \frac{mm}{jaar}$ voor de coupons ondergedompeld in zout water in de configuratie “Begraven in zand”. Zowel de kleinste als de grootste gemiddelde corrosiesnelheid komen voor bij de zoutwatercoupons. De twee laagste corrosiesnelheden zijn beide van de coupons in de configuratie “Begraven in zand”, terwijl de twee hoogste corrosiesnelheden (per watersoort) afkomstig zijn van de coupons in de configuratie “Rechtopstaand”.



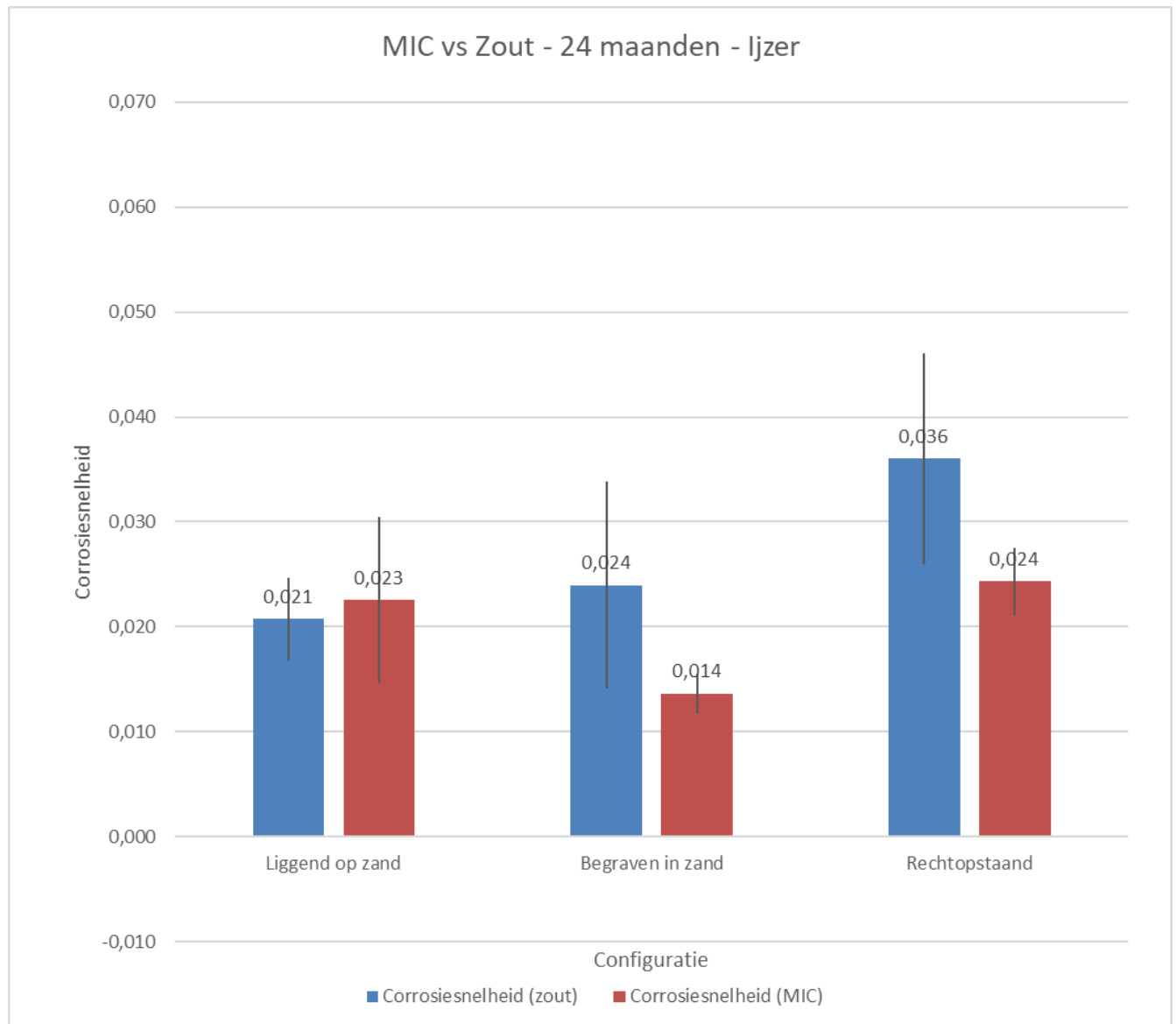
Figuur 26: MIC vs Zout - 6 maanden – Ijzer

Bron: eigen werk

4.1.2 24 maanden

De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 24 maanden in de configuratie “Liggend op zand” bedraagt $0,021 \pm 0,004 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 24 maanden, bedraagt $0,023 \pm 0,008 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 27Figuur 26. De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 24 maanden in de configuratie “Begraven in zand” bedraagt $0,024 \pm 0,010 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde

corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 24 maanden, bedraagt $0,014 \pm 0,002 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 27. De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 24 maanden in de configuratie “Rechtopstaand” bedraagt $0,036 \pm 0,010 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 24 maanden, bedraagt $0,024 \pm 0,003 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 27. De coupons met de hoogste gemiddelde corrosiesnelheid, ondergedompeld voor 24 maanden, zijn wederom de zoutwater coupons in de configuratie “Rechtopstaand” met een gemiddelde corrosiesnelheid van $0,036 \pm 0,010 \frac{mm}{jaar}$. De coupons met de laagste gemiddelde corrosiesnelheid, ondergedompeld voor 24 maanden, zijn de MIC coupons in de configuratie “Begraven in zand” met een gemiddelde corrosiesnelheid van $0,014 \pm 0,002 \frac{mm}{jaar}$. De standaarddeviatie van deze corrosiesnelheden relatief gezien veel kleiner dan bij de corrosiesnelheden van de coupons ondergedompeld voor 6 maanden.



Figuur 27: MIC vs Zout - 24 maanden – ijzer

Bron: eigen werk

4.1.3 Two-way ANOVA voor ijzercoupons

Uit de two-way ANOVA uitgevoerd voor de ijzercoupons, ondergedompeld voor 6 maanden blijkt dat de configuraties een significant effect hebben op de corrosiesnelheid. De p-waarde voor de configuratie is 0,006 terwijl de alfa-waarde 0,05 is, zie Tabel 17. De post-hoc t-test, uitgevoerd voor de configuraties en met een gecorrigeerde Bonferroni p-waarde van 0,017, duidt aan dat er een significant verschil is tussen de corrosiesnelheden van de configuraties “Rechtopstaand” en “Begraven in zand”: de p-waarde is 0,008 (zie Tabel 18). In Figuur 26 merken we duidelijk op dat de corrosiesnelheden van de configuratie “Rechtopstaand” groter

zijn dan de corrosiesnelheden van de andere configuraties voor de ijzercoupons ondergedompeld voor 6 maanden.

Uit de two-way ANOVA uitgevoerd voor de ijzercoupons, ondergedompeld voor 24 maanden blijkt dat zowel de watersoorten als de configuraties een significant effect hebben op de corrosiesnelheid, zie Tabel 17. De p-waarde voor de watersoorten in de two-way ANOVA is 0,018 en de p-waarde van de configuraties is 0,001. Aan de hand van Figuur 27 zien we duidelijk dat de corrosiesnelheid van de zoutwater coupons overal hoger ligt dan de MIC water coupons in dezelfde configuratie. Aan de hand van de resultaten van de uitgevoerde t-testen kan afgeleid worden dat de configuratie “Rechtopstaand” een significant effect heeft op de corrosiesnelheid: de p-waarde van de combinatie “Rechtopstaand/Begraven in zand” is 0,008 en de p-waarde van de combinatie “Rechtopstaand/Liggend op zand” is 0,004 (Tabel 18), zie Figuur 27.

Tabel 17: IJzer two-way ANOVA's

Bron: eigen werk

<i>IJzer</i>						
	6 maanden			24 maanden		
	df	F-waarde	p-waarde	df	F-waarde	p-waarde
C(Water)	1	3,05354572	0,09079171	1	6,26478188	0,01799161
C(Configuratie)	2	6,09654051	0,00600068	2	8,67458182	0,00106447
C(Water):C(Configuratie)	2	1,35629568	0,27295722	2	2,55808795	0,09423464

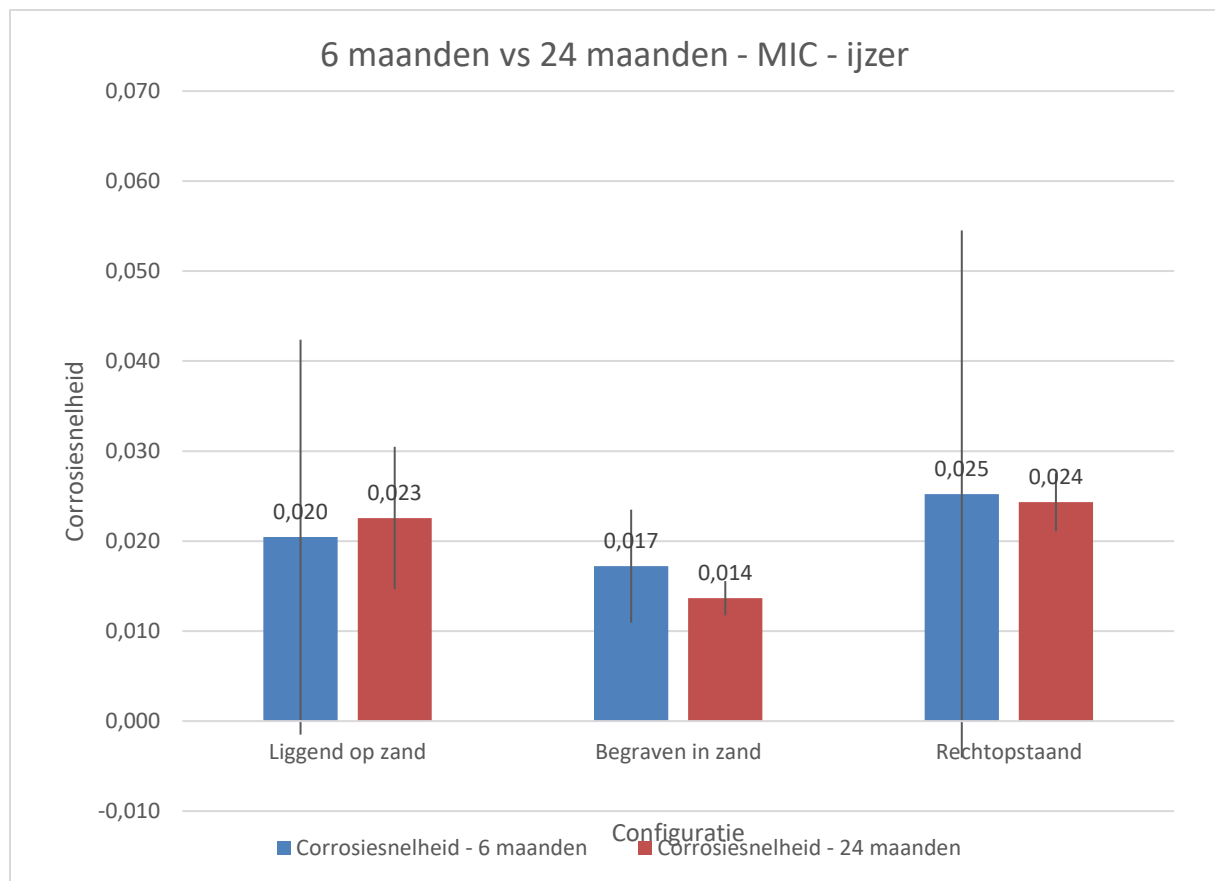
Tabel 18: T-test IJzer

Bron: eigen werk

T-test: IJzer				
	6 maanden		24 maanden	
Configuratie	Rechtopstaand	Liggend op zand	Rechtopstaand	Liggend op zand
Begraven in zand	0,007595459	0,021493154	0,008070597	0,799654572
Rechtopstaand		0,201475353		0,004371467

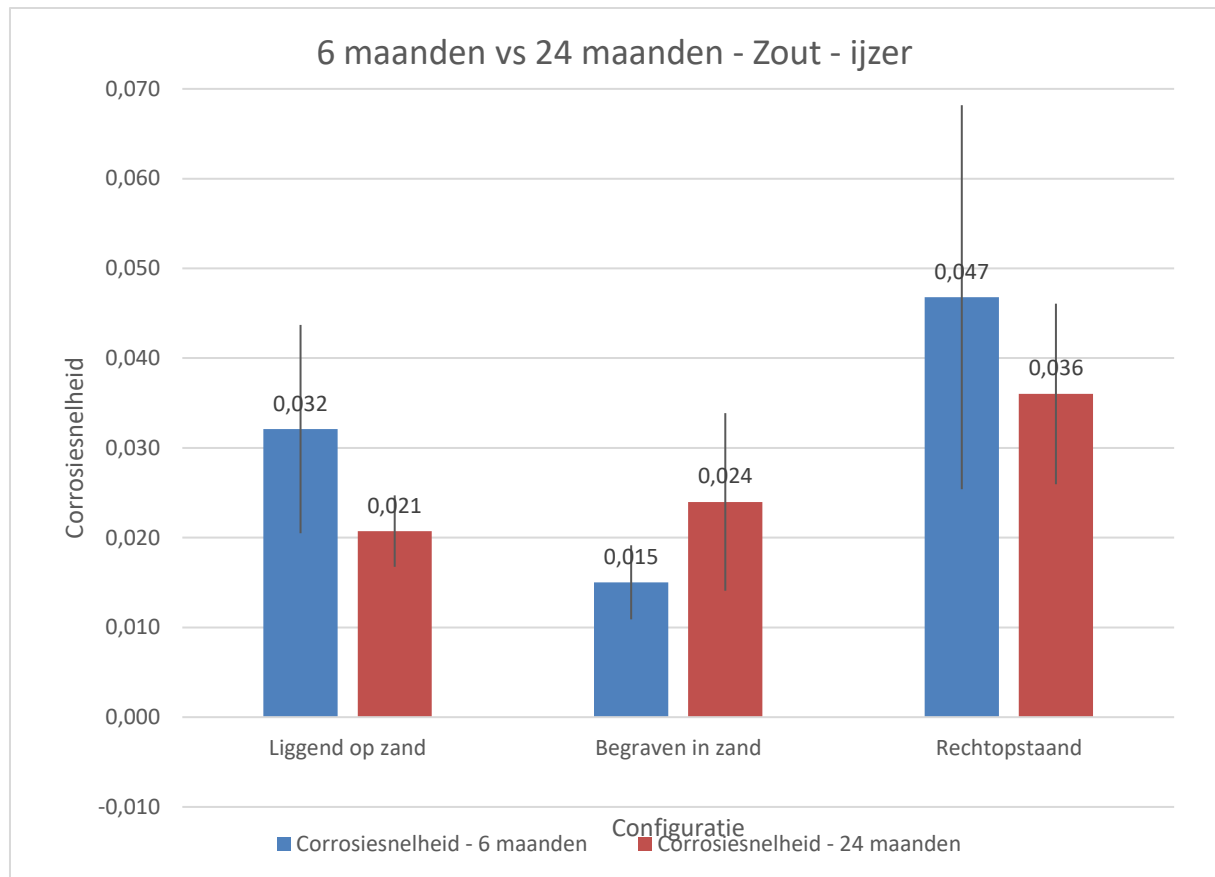
4.1.46 maanden vs 24 maanden

De corrosiesnelheid van de zoutwater ijzercoupons is groter bij een onderdompeling van 6 maanden in vergelijking met 24 maanden, zie Figuur 29. Dit geldt voor de configuraties “Liggend op zand” en “Rechtopstaand”. Bij de configuratie “Begraven in zand” is de snelheid van 6 maanden lager dan de snelheid van 24 maanden. Bij de vergelijking tussen de twee tijdstippen van de ijzercoupons, ondergedompeld in het MIC water, is er geen opvallend verschil te bemerken, buiten het feit dat de standaarddeviaties proportioneel zeer groot zijn, zie Figuur 28. De snelheden zijn ongeveer gelijkend, behalve bij de configuratie “Begraven in zand”, waarbij de corrosiesnelheid van de 6 maanden-coupons sneller is dan die van de 24 maanden-coupons. Hieruit kunnen we afleiden dat de corrosiesnelheid van de ijzercoupons in het MIC water doorheen de tijd relatief stabiel blijft, zie Figuur 28. Het is opnieuw opvallend dat de gemiddelden zeer dicht bij elkaar liggen van alle configuraties, maar dat bij de configuraties “Liggend op zand” en “Rechtopstaand” de foutenbalken zeer groot zijn.



Figuur 28: 6 maanden vs 24 maanden - MIC – Ijzer

Bron: eigen werk



Figuur 29: 6 maanden vs 24 maanden - Zout – ijzer

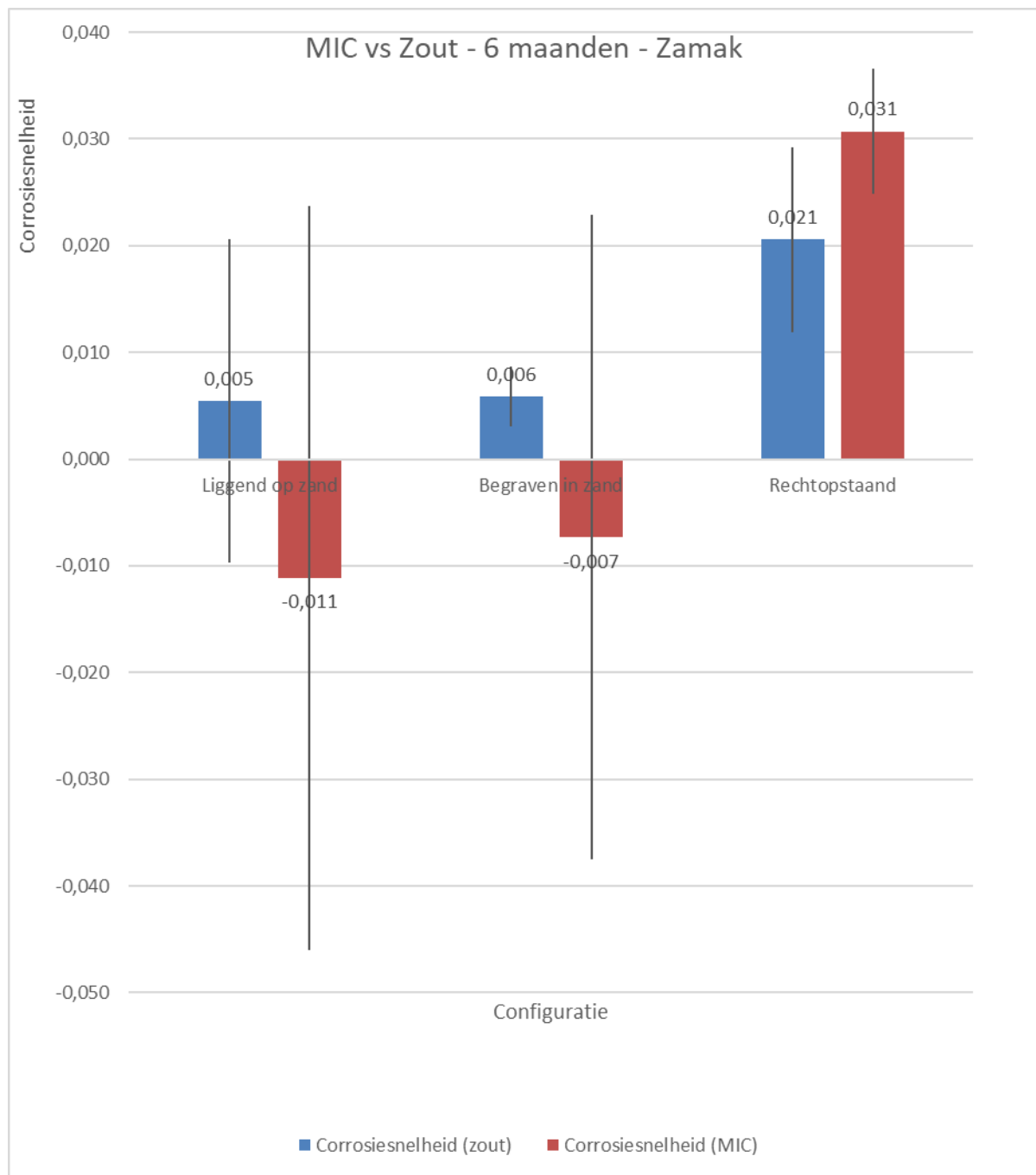
Bron: eigen werk

4.2 Zamak

4.2.16 maanden

De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zout water zamakcoupons ondergedompeld voor 6 maanden in de configuratie “Liggend op zand” bedraagt $0,005 \pm 0,015 \frac{\text{mm}}{\text{jaar}}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 6 maanden, bedraagt $-0,011 \pm 0,035 \frac{\text{mm}}{\text{jaar}}$, zie Figuur 30. De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 6 maanden in de configuratie “Begraven in zand” bedraagt $0,006 \pm 0,003 \frac{\text{mm}}{\text{jaar}}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 6 maanden, bedraagt $-0,007 \pm 0,030 \frac{\text{mm}}{\text{jaar}}$, zie Figuur 30. De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 6 maanden in de configuratie “Rechttopstaand”

bedraagt $0,021 \pm 0,009 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 6 maanden, bedraagt $0,031 \pm 0,006 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 30. De standaarddeviatie van de corrosiegemiddelden van de coupons in de configuratie “Liggend op zand”, zowel ondergedompeld in MIC water als in zoutwater, is veel groter dan de berekende gemiddelde corrosiesnelheid. De standaarddeviatie van de coupons in de configuratie “Begraven in zand”, ondergedompeld in MIC water, is eveneens groter dan de gemiddelde corrosiesnelheid. Deze grote foutbalken kunnen wijzen op een corrosiesnelheid van één (of meerdere coupons) die ver weg ligt van de mediaan. De grootste gemiddelde corrosiesnelheid is $0,031 \pm 0,006 \frac{mm}{jaar}$, voor de coupons ondergedompeld in MIC water in de configuratie “Rechtopstaand”, terwijl de laagste corrosiesnelheid $-0,011 \pm 0,035 \frac{mm}{jaar}$ bedraagt voor de coupons ondergedompeld in MIC water in de configuratie “Liggend op zand”. De corrosiesnelheden van de verschillende configuraties van de coupons ondergedompeld in MIC water zijn verspreid, terwijl de corrosiesnelheden van de verschillende configuraties van de coupons ondergedompeld in zoutwater dicht bij elkaar liggen. De gemiddelde corrosiesnelheden van de laatst vernoemde groepen coupons varieert tussen $0,005 \pm 0,015 \frac{mm}{jaar}$ en $0,021 \pm 0,009 \frac{mm}{jaar}$.



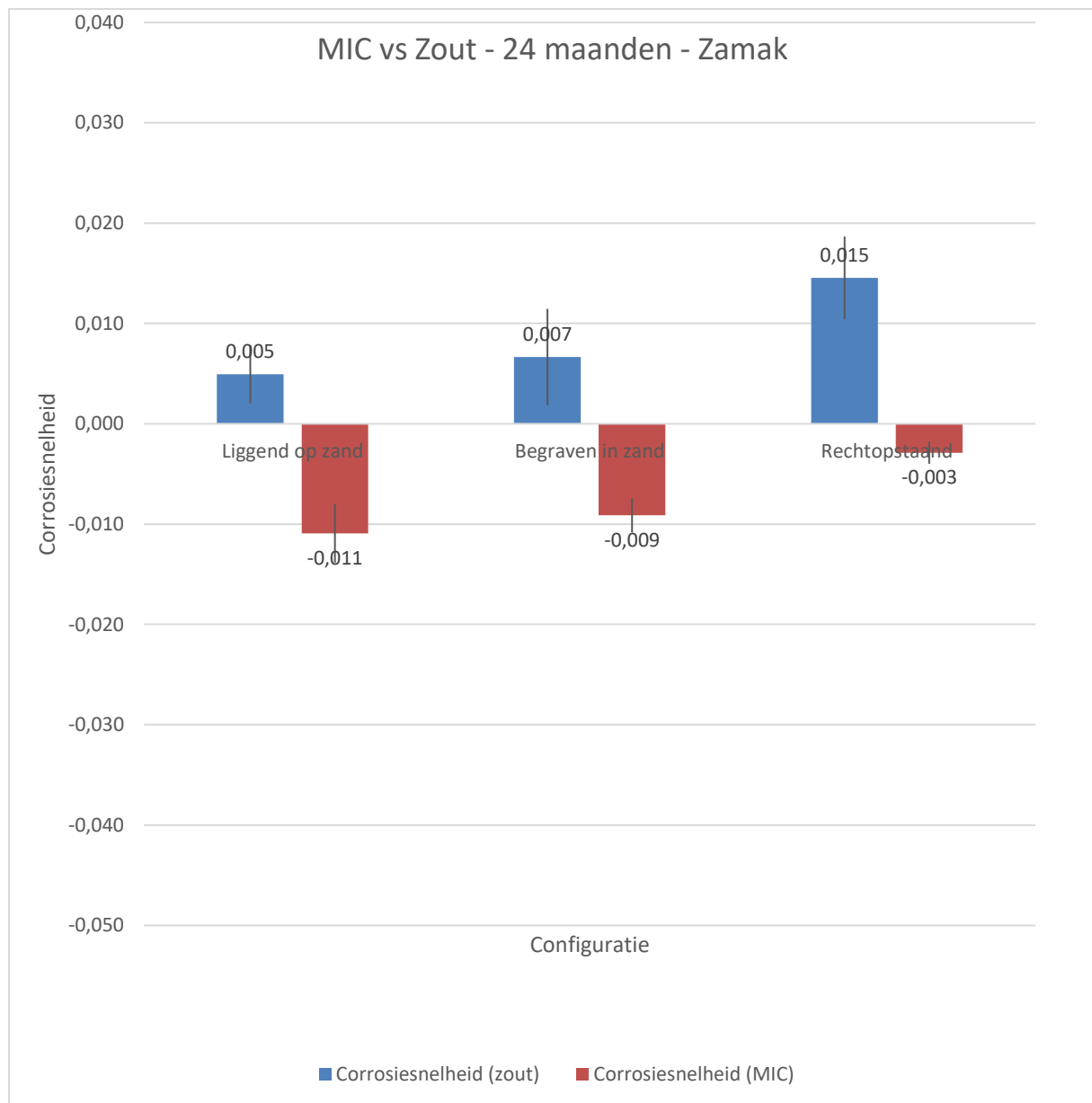
Figuur 30: MIC vs Zout - 6 maanden – Zamak

Bron: eigen werk

4.2.2 24 maanden

De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwater zamakcoupons ondergedompeld voor 24 maanden in de configuratie “Liggend op zand” bedraagt $0,005 \pm 0,003 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 24 maanden, bedraagt $-0,011 \pm 0,003 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 31. De gemiddelde

corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 24 maanden in de configuratie “Begraven in zand” bedraagt $0,007 \pm 0,005 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 24 maanden, bedraagt $-0,009 \pm 0,002 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 31. De gemiddelde corrosiesnelheid voor de zoutwatercoupons ondergedompeld voor 24 maanden in de configuratie “Rechtopstaand” bedraagt $0,015 \pm 0,004 \frac{mm}{jaar}$, terwijl de gemiddelde corrosiesnelheid voor de coupons in dezelfde oriëntatie, ondergedompeld in MIC water voor 24 maanden, bedraagt $-0,003 \pm 0,001 \frac{mm}{jaar}$, zie Figuur 31. De hoogste gemiddelde corrosiesnelheid van de zamakcoupons, ondergedompeld voor 24 maanden, is $0,015 \pm 0,004 \frac{mm}{jaar}$ voor de configuratie “Rechtopstaand” en ondergedompeld in zoutwater. De laagste gemiddelde corrosiesnelheid is $-0,011 \pm 0,003 \frac{mm}{jaar}$ voor de configuratie “Liggend op zand” en ondergedompeld in MIC water.



Figuur 31: MIC versus Zout – 24 maanden – Zamak

Bron: eigen werk

4.2.3 Two-way ANOVA voor zamakcoupons

Uit de two-way ANOVA uitgevoerd voor de zamakcoupons, ondergedompeld voor 6 maanden blijkt dat de configuraties een significant effect hebben op de corrosiesnelheid. De p-waarde voor de configuratie is 0,002, zie Tabel 19. De post-hoc test (met de Bonferroni gecorrigeerde p-waarde van 0,017) geeft een p-waarde voor de combinatie “Rechttopstaand/Begraven in zand” van 0,00005. De p-waarde voor de combinatie “Rechttopstaand/Liggend op zand” is 0,0002 (Tabel 20). Er is dus een significant verschil tussen zowel de corrosiesnelheden van de configuraties “Rechttopstaand” en “Begraven in

zand”, als de corrosiesnelheden van de configuraties “Rechtopstaand” en “Liggend op zand”, zoals vertoont in Figuur 30. Volgens de ANOVA is er geen aanwijzing dat de soort water waarin de coupons zijn ondergedompeld een significant verschil maakt in de corrosiesnelheid.

Uit de two-way ANOVA uitgevoerd voor de zamakcoupons, ondergedompeld voor 24 maanden blijkt dat zowel de watersoorten als de configuraties een significant effect hebben op de corrosiesnelheid. De p-waarde voor de watersoort is $6,7 \times 10^{-14}$, zie Tabel 19. Dit duidt aan dat er een significant verschil is tussen de corrosiesnelheden van de coupons ondergedompeld in zoutwater en MIC water. De p-waarde voor de configuratie is $1,2 \times 10^{-6}$. De post-hoc test (Bonferroni p-waarde van 0,017) geeft een p-waarde voor de combinatie “Rechtopstaand/Begraven in zand” van 0,0002. De p-waarde voor de combinatie “Rechtopstaand/Liggend op zand” is $2,1 \times 10^{-6}$ (Tabel 20). Ook voor de zamakcoupons ondergedompeld voor 24 maanden is er een significant verschil zowel tussen de corrosiesnelheden van de configuraties “Rechtopstaand” en “Begraven in zand”, als tussen de corrosiesnelheden van de configuraties “Rechtopstaand” en “Liggend op zand”, zie Figuur 31.

Tabel 19: Zamak two-way ANOVA's

Bron: eigen werk

<i>Zamak</i>						
	6 maanden			24 maanden		
	df	F-waarde	p-waarde	df	F-waarde	p-waarde
C(Water)	1	1,18589573	0,28482995	1	170,155668	6,74E-14
C(Configuratie)	2	7,51665231	0,00225846	2	22,2086197	1,21E-06
C(Water):C(Configuratie)	2	1,95604001	0,15903855	2	0,18769343	0,82983463

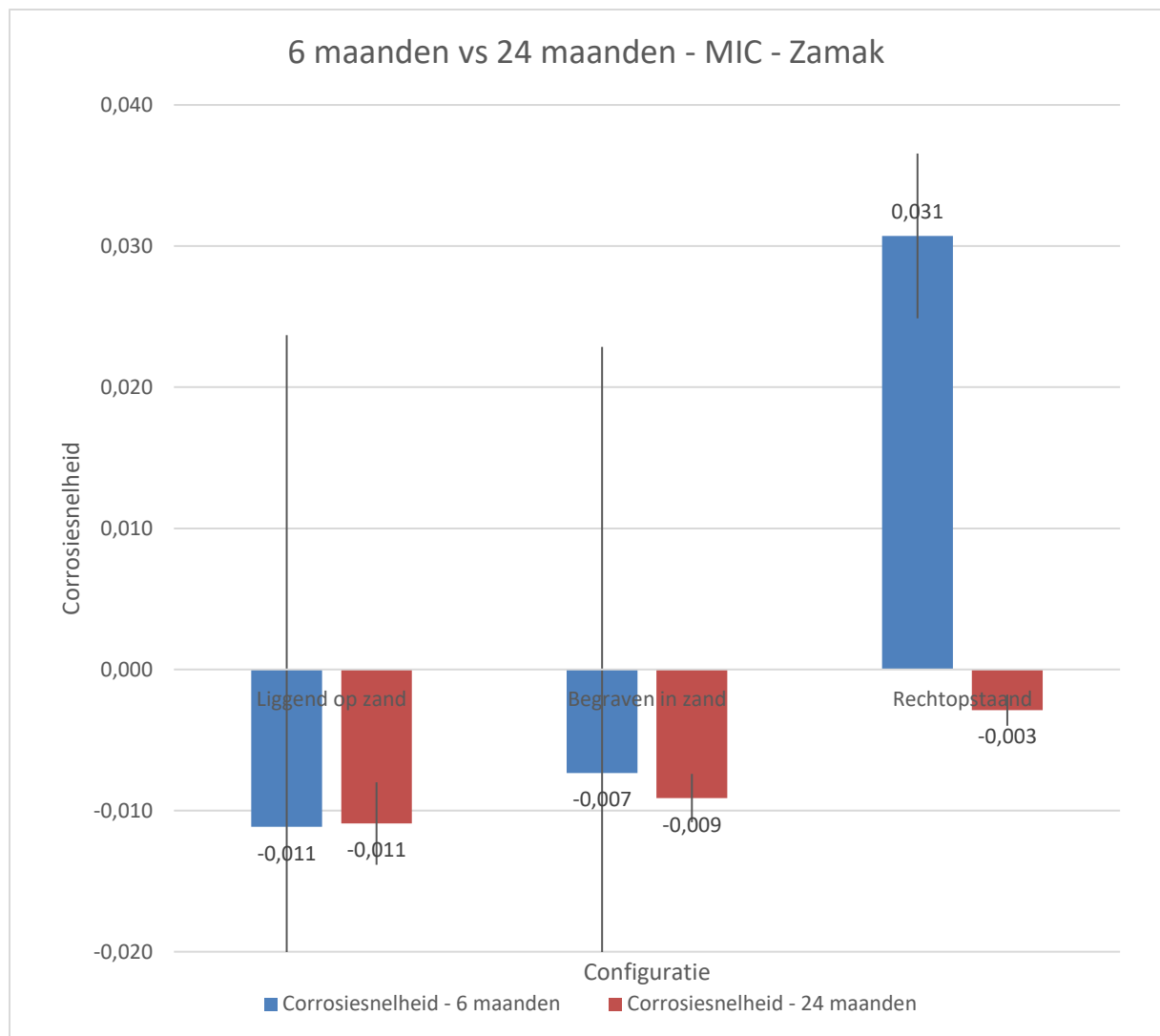
Tabel 20: T-test Zamak

Bron: eigen werk

T-test: Zamak				
	6 maanden		24 maanden	
Configuratie	Rechtopstaand	Liggend op zand	Rechtopstaand	Liggend op zand
Begraven in zand	4,75209E-05	0,428695616	0,000221071	0,458870112
Rechtopstaand		0,000147954		2,19321E-06

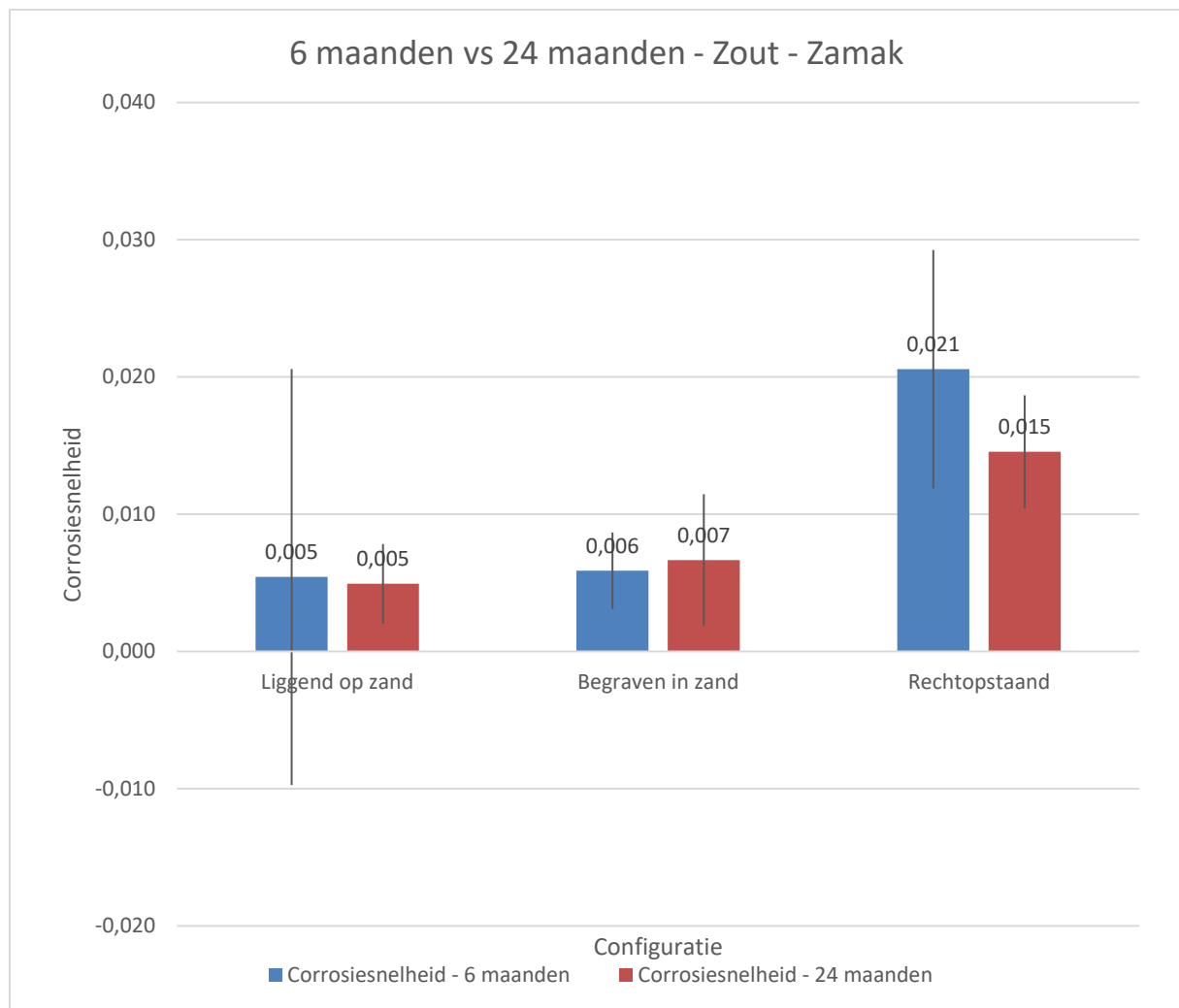
4.2.46 maanden versus 24 maanden

Als men de twee periodes van onderdompeling gaat vergelijken, dan valt het op dat de corrosiesnelheden, zowel bij de MIC- als de zoutwatercoupons, zeer dicht bij elkaar liggen voor de configuraties “Liggend op zand” en “Begraven in zand”. Het grootste verschil komt voor bij de zamakcoupons in de configuratie “Rechtopstaand”, ondergedompeld in het MIC-water; hier is de corrosiesnelheid van de 24-maanden coupons licht negatief ($-0,003 \frac{mm}{jaar}$) terwijl de 6-maanden coupons een gemiddelde corrosiesnelheid $0,031 \pm 0,006 \frac{mm}{jaar}$ hebben. Dit is veruit de hoogste gemiddelde corrosiesnelheid die is vastgelegd bij de zamakcoupons, voor zowel MIC- als zoutwater en voor zowel de 6 maanden periode als de 24 maanden periode.



Figuur 32: 6 maanden vs 24 maanden - MIC – Zamak

Bron: eigen werk

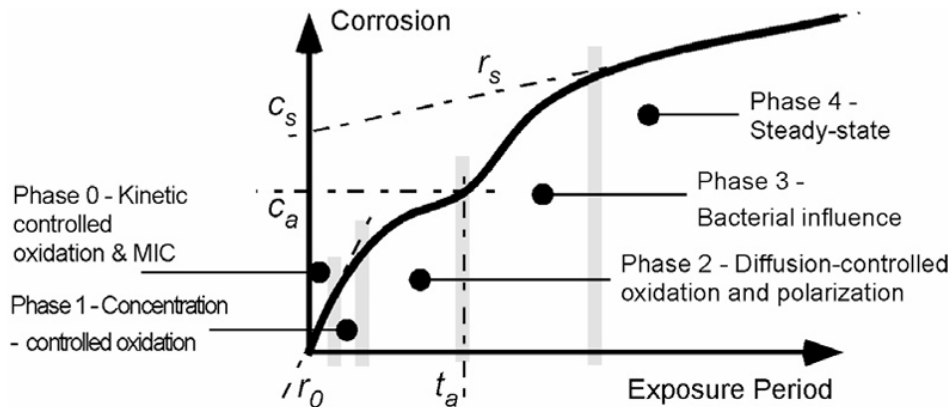


Figuur 33: 6 maanden vs 24 maanden - Zout – Zamak

Bron: eigen werk

5 Bespreking

De corrosiesnelheden worden berekend over de gehele periode van onderdompeling, zoals men kan zien in Vergelijking 8; dit wil zeggen dat als we de 6 maanden coupons en de 24 maanden coupons vergelijken, men moet onthouden dat we niet weten wat het exacte verloop (per dag of maand) van de corrosiesnelheid is. Voor de 24 maanden coupons weten we dus de gemiddelde corrosiesnelheid over 24 maanden, maar we weten niet hoeveel gewichtsverlies er bijvoorbeeld tussen maand 7 en maand 24 heeft plaatsgevonden. In bijna alle vergelijkingen tussen de twee tijdsperiodes volgt dat de gemiddelde corrosiesnelheden van de coupons die ondergedompeld zijn voor 24 maanden trager zijn dan de snelheden van de coupons die ondergedompeld zijn voor 6 maanden. Hieruit kunnen we afleiden dat de corrosiesnelheid, zowel bij MIC-water als bij zoutwater, quasi constant blijft naarmate de tijd vordert en dat het meeste gewichtsverlies plaatsvindt in de eerste 6 maanden van het corrosieproces. In sommige gevallen neemt de corrosiesnelheid zelfs af naarmate de onderdompelingsperiode vordert. Er zijn natuurlijk een aantal uitzonderingen te vinden, deze worden in de volgende paragrafen besproken. Het feit dat de corrosiesnelheid afneemt is niet vreemd; volgens het bimodaal corrosiemodel van Melchers neemt de corrosiesnelheid na de initiële nulfase af, zie Figuur 34. In deze nulfase is de corrosiesnelheid relatief hoog, waarna deze afzwakt in de eerste fase en verder begint te stagneren in de tweede fase. In de derde fase komt het MIC effect ter sprake, terwijl de vierde fase wordt gekenmerkt aan de hand van de constante corrosiesnelheid. Dit model verklaart de vertraging van de corrosiesnelheid: het bimodaal model van Melchers toont aan welke factor het limiterende effect is van het gewichtsverlies door corrosie in functie van de tijd. In de nulfase wordt de corrosiesnelheid gelimiteerd door kinetische oxidatie en een eventuele aanwezigheid van MIC. In de eerste fase is de limitatie de concentratie DO, in de tweede fase is dit door de snelheid van zuurstofdiffusie (gelimiteerd door de aandikking van corrosieproducten) en in de derde fase zou MIC de limiterende factor zijn.



Figuur 34: Bimodaal corrosiemodel van Melchers

Bron: (Melchers, 2013)

5.1 Uitkomst ANOVA soorten water

De variantieanalyse toont in twee gevallen aan dat de soorten water een significant effect hadden op de corrosiesnelheden, zie Tabel 17 en Tabel 19. Dit is het geval voor de ijzeren coupons, ondergedompeld voor 24 maanden, en voor de zamakcoupons, ook ondergedompeld voor 24 maanden. Dit toont aan dat het effect van MIC pas merkbaar wordt na een langere onderdompelingsperiode, Figuur 34. Het valt op dat MIC bij de ijzercoupons van 24 maanden ondergedompeld in zoutwater eerder een remmend effect heeft gehad op de corrosiesnelheid: Bij de configuraties “Begraven in zand” en “Rechttopstaand” is de gemiddelde corrosiesnelheid van de MIC coupons beduidend kleiner dan de gemiddelde corrosiesnelheid van de ijzercoupons, zie Figuur 27. Bij de configuratie “Liggend op zand” is de gemiddelde corrosiesnelheid van de MIC coupons iets groter dan de gemiddelde corrosiesnelheid van de ijzercoupons, maar de foutenbalk van de snelheid van de MIC coupons is dubbel zo groot als de foutenbalk van de zoutwater coupons. Het significante verschil in corrosiesnelheid tussen de zamakcoupons, ondergedompeld in MIC water en zoutwater, is duidelijk merkbaar, zie Figuur 31. De gemiddelde corrosiesnelheden van de MIC coupons (alle configuraties) zijn negatief, wat kan duiden op een vorm van concretie. De concretie is een aanslag van calcium en silicium, wat een laag vormt over het metalen oppervlak. Indien er geen sprake is van de invloed van MIC bij de corrosie van de obussen, zal het corrosieproces van de zamakcomponenten op een normale (net massaverlies) wijze verlopen. De corrosiesnelheden van deze zamakcomponenten blijkt trager te zijn dan de ijzeren componenten van de obussen,

zie Figuur 27 en Figuur 31. Indien er wel sprake is van een MIC invloed bij de corrosie van deze obussen, zal dit een negatief effect hebben op de corrosiesnelheid, met andere woorden: er is een netto massawinst op deze zamakcomponenten.

5.2 Uitkomst ANOVA voor de configuraties

Uit de variantieanalyses blijkt voor de ijzercoupons van 6 maanden dat er een significant verschil is tussen de corrosiesnelheden van de configuraties “Rechtopstaand” en “Begraven in zand”, zie Tabel 17 en Tabel 18. De variantieanalyse van de ijzercoupons van 24 maanden geeft een significant verschil tussen de corrosiesnelheden van de configuraties “Rechtopstaand” en “Liggend op zand”, zie Tabel 17 en Tabel 18. Hieruit kunnen we concluderen dat de configuratie “Rechtopstaand” voor de ijzercoupons relatief gezien een grotere impact heeft gehad op het corrosieproces in dit experiment. De corrosiesnelheden van de ijzercoupons in de configuratie “Rechtopstaand” van zowel 6 maanden als 24 maanden, gezien per watersoort zijn telkens de grootste, terwijl de corrosiesnelheden van de ijzercoupons begraven in zand voor zowel 6 maanden als 24 maanden, telkens de laagste is (behalve voor de zoutwater coupons na een onderdompeling van 24 maanden). Hieruit kan men dus concluderen dat na een langere tijdsperiode, de configuratie “Rechtopstaand” voordelig is voor de corrosiesnelheid, terwijl er zich bij de configuraties “Begraven in zand” en “Liggend op zand” een tragere corrosiesnelheid voordoet. Eveneens opvallend is dat de configuratie “Rechtopstaand” in bijna elke datagroep (behalve ijzercoupons ondergedompeld voor 6 maanden) een significant effect hebben op de corrosiesnelheid. Dit kan te wijten zijn aan het contact met proper water dat constant circuleert doorheen de opstelling in tegenstelling tot de configuratie “Begraven in zand”, waarvan de gemiddelde corrosiesnelheid doorgaans het laagste is. Het verschil tussen de configuraties “Rechtopstaand” en “Liggend op zand” is moeilijk te verklaren. We zien aan de hand van deze analyses omtrent de configuraties niet duidelijk wat het effect van anaerobe corrosie heeft op de coupons. We zien wel dat de coupons, in direct contact met het circulerende water bijna altijd een hogere corrosiesnelheid hebben. Een reden voor het verschil tussen deze twee configuraties kan zijn dat de liggende coupon meer beschermt is van het circulerende water, terwijl de rechtopstaande coupon minder beschermt wordt door de capsule. Dit circulerende water zorgt voor het afvoeren van corrosieproducten en het toevoeren van zuurstof aan de reactie. Dit zijn twee stappen die de corrosiereactie positief kunnen beïnvloeden, terwijl de afwezigheid van deze stappen een

vertragend effect kunnen hebben op de corrosiesnelheid. Indien we dit willen projecteren naar de obussen gelegen op de Paardenmarkt, zien we dat de bommen die in de configuratie “Rechtopstaand” een grotere corrosiesnelheid kunnen hebben. De bommen die volledig begraven zijn of op de zeebodem liggen hebben dan waarschijnlijk een lagere corrosiesnelheid. Er is voor de ijzercoupons, ondergedompeld voor 24 maanden, een significant verschil te bemerken tussen de corrosiesnelheden van de coupons ondergedompeld in zout water en in MIC water.

Verder kan het effect van differentiële aeratie dienen als uitleg voor het significante verschil tussen corrosiesnelheden van de configuratie “Rechtopstaand” tegenover de andere configuraties. Differentiële aeratie is een proces dat de normale natuurlijke corrosie versterkt. Dit komt voor wanneer er een waterstroom een turbulentie veroorzaakt, denk bijvoorbeeld aan de watercirculatie die een turbulentie veroorzaakt wanneer deze in aanraking komt met de bovenkant van een capsule waar er een coupon inzit. Deze turbulentie zorgt voor een verhoogde aanvoer van opgeloste zuurstof. Op de rechtstaande coupon, waarop de opgeloste zuurstof als het ware landt, ontstaan er nu (verschillende) plaatsen met een hoge en lage concentratie zuurstof (Martins & Nunes, 2006). De plaats met een hoge concentratie zuurstof zal initieel een zeer hoge natuurlijke corrosiepotentiaal en stroom ontwikkelen. Volgens de differentiële aeratie wordt deze natuurlijke corrosiepotentiaal gepolariseerd, waardoor het potentieel in deze plaats verminderd: dit is de kathodische polarisatie. De anodische polarisatie vindt plaats op de plek waar er de minste hoeveelheid (of alleszins minder) zuurstof aanwezig is. Deze polarisatie veroorzaakt een verhoogd potentiaal op deze plaats. Deze polarisatie zorgt dus uiteindelijk voor de stromen die voorkomen in de kathodische en anodische corrosiereacties: de corrosiedistributie verandert constant door deze polarisatie. De corrosiestroom op de plaats van hoge zuurstof verlaagt doorgaans, terwijl de corrosiestroom op de plaats met minder zuurstof verhoogt (Liu & Li, 2021).

De variantieanalyse voor de configuraties van de zamakcoupons (voor zowel 6 maanden als 24 maanden) toont aan dat er een significant verschil is tussen de corrosiesnelheden van de coupons in de configuraties “Rechtopstaand” / “Begraven in zand” en “Rechtopstaand” / Liggend op zand”, zie Tabel 19 en Tabel 20. Deze significante verschillen zijn duidelijk; wanneer men per watersoort vergelijkt valt het op dat de corrosiesnelheden van de configuratie “Rechtopstaand” steeds de grootste is, zie Figuur 31. De configuratie

“Rechtopstaand” toont dus ook bij zamak een grotere corrosiesnelheid dan de andere configuraties, zowel voor MIC water als bij zoutwater. Volgens dit experiment zouden de zamakcomponenten van de obussen op de Paardenmarkt die half uit de bodem steken (en dus de configuratie “Rechtopstaand” simuleren) het snelst corroderen. De obussen die volledig begraven zijn onder de bodem zullen vervolgens het traagst corroderen en de obussen die op de bodem liggen zullen eveneens traag corroderen.

5.3 Conclusie van de bespreking

De nulhypothese van dit experiment luidt: *het massaverschil dat gemeten wordt op de coupons, wordt niet veroorzaakt door corrosie in de testopstelling*. De alternatieve hypothese is dan dat het gemeten massaverlies van de coupons wel wordt veroorzaakt door corrosie in de testopstelling. De nulhypothese kan dus verworpen worden en de alternatieve hypothese kan aangenomen worden: het massaverschil wordt in dit experiment weldegelijk gelinkt aan corrosie, er werd namelijk op elke coupon corrosieproducten aangetroffen. De data toont aan dat er een significant verschil is tussen de corrosiesnelheden van de coupons ondergedompeld in MIC water en zoutwater (voor 24 maanden). Men kan hieruit dus wel afleiden dat er binnen het experiment een MIC effect aanwezig was, alleen was dit MIC effect eerder een vertragend effect op de corrosiesnelheid van ijzer. Ditzelfde MIC effect heeft zelfs gezorgd voor een negatieve corrosiesnelheid bij zamak. Dit wil zeggen dat als er een invloed van MIC zou zijn op de Paardenmarkt (wat we dus niet zeker weten), dat de corrosiesnelheid van de zamakcomponenten van de obussen hierdoor beïnvloed zal worden. Men ziet hier een netto massa-aanwinst: per configuratie gezien, zal de concretie het meest aanslagen bij de componenten die begraven liggen onder de bodem. De concretie zal eveneens relatief hoog zijn bij de componenten die op de zeebodem liggen en de concretie zal relatief laag zijn bij de componenten die rechtstaan in de bodem. De corrosiesnelheid op de ijzeren componenten van de obussen zal bij de aanwezigheid van MIC eveneens een invloed ondervinden: de corrosiesnelheid neemt bij een invloed van MIC namelijk af.

6 Discussie

Het AMACORT onderzoek is opgesteld om een realistische nabootsing te maken van de corrosieve effecten op de obussen van een bommensite genaamd de Paardenmarkt, voor de kust van België. Het uiteindelijke doel van het gehele onderzoek is om een corrosiemodel op te stellen om de staat van deze obussen in te kunnen schatten. Het doel van deze thesis is een vergelijkend experiment uitvoeren tussen metalen coupons (ijzer en zamak), die ondergedompeld zijn in twee verschillende media: zout water en zout water met het additief natriumacetaat (MIC water). Met het toevoegen van natriumacetaat heeft men geprobeerd om een gunstig klimaat te creëren voor microbieel leven, die op hun beurt eventueel een MIC-effect kunnen veroorzaken. We weten niet met zekerheid of deze MIC bacteriën zelfs aanwezig waren in de MIC bassins gedurende het experiment. De data gebruikt in deze thesis is die van de ijzer- en zamakcoupons, ondergedompeld voor ofwel 6 maanden of 24 maanden en in ofwel zoutwater, of MIC water. Wat uit de vergelijkende analyses reeds zeer snel opviel, is dat er een significant verschil is bij de vergelijking van de watersoorten voor de coupons van 24 maanden. Verder heeft men ook gekeken naar de configuratie waarin de coupon zich kan bevinden, aangezien de obussen verstrooid liggen op en onder de zeebodem. In dit hoofdstuk zal het experiment worden besproken; wat verliep goed en wat verliep slecht, welke verbeteringen kunnen toegepast worden, de resultaten en eventuele weerleggingen,...

6.1 Fysieke beperkingen

Een groot nadeel aan dit experiment is dat elke coupon handmatig behandeld moest worden: elke coupon moet bij aanvang van het experiment handmatig in een potje worden gestoken in een bepaalde configuratie. Dit potje moet bij het verstrijken van de onderdompelingsperiode uit het testbassin gehaald worden, vervolgens handmatig worden afgekuist met de hoge drukreiniger en met het zout- of citroenzuur. Bij aanvang en bij het einde van het experiment worden ze gewogen, terwijl enkel na de onderdompeling de coupons werden gefotografeerd van beide zijden en vervolgens werden ze van beide zijden geXRFt. Dit is allemaal zeer tijdrovend, aangezien er ongeveer 2000 coupons zijn gebruikt in dit experiment.

6.2 Aantal herhalingen en de hoge foutbalken (data 6 maanden)

Het aantal herhalingen (en dus de hoeveelheid coupons die voor dit experiment gebruikt zijn) is berekend aan de hand van een formule, zoals besproken in paragraaf 2.10.2. Hoewel deze hoeveelheid bepaald is door een formule, zien we in de realiteit dat de foutbalken bij een aantal datagroepen nog altijd enorm groot zijn. De foutbalken van de ijzercoupons, ondergedompeld voor 6 maanden voor de configuraties “Liggend op zand” en “Rechtopstaand” zijn tegenover de bijhorende corrosiesnelheid enorm groot (Figuur 26). Hetzelfde kan gezegd worden voor de zamakcoupons, ondergedompeld voor 6 maanden voor de configuraties “Liggend op zand” en “Begraven in zand”. Het is opvallend dat dit dan ook enkel bij de coupons voorkomt die slechts voor 6 maanden zijn ondergedompeld. De foutbalken berekend voor de coupons die ondergedompeld zijn voor 24 maanden hebben een relatief kleine foutbalk. Deze data kan dus ook met meer vertrouwen bestudeerd worden. Bij de coupongroepen die hiervoor benoemd zijn (voornamelijk MIC), ziet men dat de datagroepen om de gemiddelde corrosiesnelheid mee te berekenen slechts 4 corrosiesnelheden bevat in plaats van 8 corrosiesnelheden (zoals bij de zoutwater coupon). Uit de berekeningen kwam een aantal herhalingen van 7. Men heeft uiteindelijk gekozen voor 8 herhalingen, aangezien hier plaats voor was. Om grote foutbalken te voorkomen kan men in de toekomst dus beter kiezen voor meer dan 8 herhalingen. Indien dit experiment opnieuw opgesteld moet worden, kan men dus ook voor de MIC coupons het beste kiezen voor 8 herhalingen of meer.

6.3 Abiotische controle van het zoutwater testbassin

Doorheen het experiment is er nooit een meting gedaan naar de aanwezigheid van microbieel leven (zoals MIC-bacteriën) in de zoutwater testbassins of waterreservoirs. Men kan de aanwezigheid van MIC-bacteriën dus niet volledig uitsluiten bij het bekijken van de resultaten. Men moet de resultaten dus niet interpreteren als een vergelijking tussen de gemiddelde corrosiesnelheden van de coupons uit een MIC testbassin en uit een zoutwatertestbassin, maar eerder als een vergelijking tussen de gemiddelde corrosiesnelheden van de coupons uit een MIC testbassin en uit een zoutwatertestbassin waar mogelijks ook een invloed van MIC aanwezig was. De invloed van MIC op de zoutwatercoupons mag dus niet uitgesloten worden. Men kan anderzijds wel zeggen dat er telkens een significant verschil was tussen de corrosiesnelheden van de MIC coupons en zoutwater (+ misschien een beetje MIC) coupons van 24 maanden. Dit toont dus aan dat MIC weldegelijk een invloed heeft gehad op

het experiment, hoewel het een remmende invloed was op de corrosiesnelheden. Indien dit experiment moet worden herhaald, kan men best een vorm van biotische en abiotische controle toepassen op zowel het MIC en zoutwater testbassin en waterreservoir.

6.4 Galvanische koppel

Doorheen dit experiment is er niet gekeken naar het galvanische koppel dat ijzer en zamak vormt. Aangezien de zamakcomponenten en de ijzercomponenten van de obus in aanraking komen met elkaar, is het mogelijk dat er in het corrosiemodel eveneens rekening gehouden moet worden met de invloed die galvanische corrosie kan hebben. Dit wordt namelijk wel omschreven in het omvattende AMACORT experiment. Het zou interessant geweest zijn om de invloed van de galvanische corrosie ook op te nemen in dit experiment.

6.5 Tijds punten

Dit experiment gebruikte slechts twee tijds punten aangezien de data nog niet volledig was verwerkt. Hierdoor is het dus niet mogelijk om een fatsoenlijk model op te bouwen of om enige schattingen te maken naar de staat van de obussen begraven op de Paardenmarkt. Het is bijvoorbeeld moeilijk om in te schatten in welke fase van het bimodaal corrosiemodel van Melchers de coupons zich bevinden, zie Figuur 34. Om de staat van de bommen in te schatten is het aangewezen om de stabiele corrosiesnelheid te kennen. Of de corrosiesnelheid na een onderdompeling van 24 maanden dan ook de stabiele corrosiesnelheid is, die wordt omschreven in de vierde fase van het bimodaal model van Melchers, is onmogelijk om te weten aangezien dit experiment maar twee tijds punten heeft. In het grotere AMACORT experiment maakt men namelijk wel gebruik van meerdere tijds punten. Hier werden er 5 tijds punten gebruikt: 2 maanden, 6 maanden, 12 maanden, 24 maanden en 36 maanden. Het AMACORT experiment heeft dan ook als doel om een model op te stellen, gebaseerd op de empirische data bekomen uit het experiment. Het doel van het experiment dat is omschreven in deze thesis is om te bepalen of er een verschil was in de corrosiesnelheid tussen de MIC coupons en de zoutwater coupons.

7 Conclusie

De centrale onderzoeksvraag van deze thesis vergelijkt het effect van Microbieel Geïnduceerde Corrosie (MIC, Microbially Induced Corrosion) met het effect van abiotische corrosie op zowel zamak als zink na 6 maanden en 24 maanden.

Uit het experiment is gebleken dat na een onderdompeling van 6 maanden er geen significant verschil voorkomt tussen de corrosiesnelheden van de twee onderdompelingsmedia. In het experiment is echter wel aangetoond dat er na 24 maanden een MIC effect te bemerken is bij zowel de ijzercoupons als bij de zamakcoupons. Doorheen het experiment hebben de coupons in een rechtopstaande configuratie telkens de hoogste gemiddelde corrosiesnelheid tegenover de andere configuraties. Dit zou kunnen worden toegeschreven aan de differentiële aeratie, veroorzaakt door de goede aanvoer van vers water met een hoge concentratie opgeloste zuurstof en de goede afvoer van het afvalwater met corrosieproducten. Het MIC effect is het opmerkelijkst bij de zamakcoupons, waarbij het voor een aanslag zorgt van silicium en calcium. De corrosiesnelheden zijn negatief, wat een netto massa-aanwinst betekent. Dit effect is het meest opmerkelijk bij de zamakcoupons die op het zand liggen en dit effect is het minst bij de coupons die rechtop staan. Verder is het MIC effect ook voorgekomen bij de ijzercoupons. De invloed van MIC op de corrosiesnelheid is hier eveneens negatief; de corrosiesnelheid van de zoutwatercoupons is beduidend hoger dan die van de MIC coupons. Bij zowel ijzer als zamak heeft MIC dus een afremmend en zelfs negatief effect teweeg gebracht op de corrosiesnelheden.

8 Bronvermelding

Andrulewicz, E. (2007). Chemical Weapons dumped in the Baltic Sea. *Assessment of the Fate and Effects of Toxic Agents on Water Resources*, 299-319.

Aneca, D. (2020). *Bepalen van de corrosiesnelheid van de gifgasbommen op de Paardenmarkt*. [Geplubliceerde Masterthesis]. Antwerp Maritime Academy.

Anguita, J., Pizarro, G., & Vargas, I. T. (2022). Mathematical modelling of microbial corrosion in carbon steel due to early-biofilm formation of sulfate-reducing bacteria via extracellular electron transfer. *Bioelectrochemistry*, 145(108058).

10.1016/j.bioelechem.2022.108058

Baboian, R. (Red.). (2005). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation* (2de dr.). ASTM International.

Baffert, C., Kpebe, A., Avilan, L., & Brugna, M. (2019). Hydrogenases and H₂ metabolism in sulfate-reducing bacteria of the *Desulfovibrio* genus. *Advances in Microbial Physiology*, 74, 143-189. 10.1016/bs.ampbs.2019.03.001

Bardal, E. (2004). Different Forms of Corrosion Classified on the Basis of Appearance. *Corrosion and protection*, 89-191. 10.1007/978-1-85233-845-9_7

Bernal, V., Castaño-Cerezo, S., & Cánovas, M. (2016). Acetate metabolism regulation in *Escherichia coli*: Carbon overflow, pathogenicity, and beyond. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(21), 8985-9001. 10.1007/s00253-016-7832-x

Bhandari, P. (2022, augustus 22). *Wat is de effectgrootte en waarom is deze van belang?* Scribbr. <https://www.scribbr.nl/statistiek/effectgrootte/>

Blackwood, D. J. (2018). An Electrochemist Perspective of Microbiologically Influenced Corrosion. *Corrosion and materials degradation*, 1(1), 59-76.
<https://doi.org/10.3390/cmd1010005>

Booth, G. H., & Tiller, A. K. (1960). polarization studies of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria. *Transactions of the Faraday Society*, 56, 1689-1697.
10.1039/TF9605601689

Bryan, G. W., Waldichuck, M., Pentreath, R. J., & Darracott, A. (1979). Bioaccumulation of marine pollutants. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 286(1015), 483-505.
10.1098/rstb.1979.0042

Cernousek, T., Sevcu, A., Shrestha, R., Steinova, J., Kokinda, J., & Vizelkova, K. (2021). Microbially influenced corrosion of container material. *The Microbiology of Nuclear Waste Disposal*, 6(2021), 119-136. 10.1016/B978-0-12-818695-4.00006-X

Costello, J. A. (1974). Cathodic depolarization by sulphate-reducing bacteria. *South African Journal of Science*, 70(7), 202-204.

de Romero, M. (2005). *The Mechanism of SRB Action in MIC, Based on Sulfide Corrosion and Iron Sulfide Corrosion Products*. NACE-05481.

Dexter, S. C. (1999). *Galvanic corrosion*. University of Delaware Sea Grant College Program.

Dinh, H. T., Kuever, J., Mußmann, M., Hassel, A. W., Stratmann, M., & Widdel, F. (2004). Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. *Nature*, 427(6977), 829-832. 10.1038/nature02321

Emerson, D. (2019). The role of iron-oxidizing bacteria in biocorrosion: A review. *Biofouling*, 34(9), 989-1000. 10.1080/08927014.2018.1526281

Fordham, S. (1980). *High Explosives and Propellants* (2nd Edition).

Francken, F. (2006, maart). *Granulometrie van bodemstalen genomen op de Paardenmarkt in september 2005*. Sumo groep.

Francken, F., Ruddick, K., & Roose, P. (2006, december). *Studie naar dispersie van CLARK 1 en 2, afkomstig van chemische wapens die zich bevinden op de bodem van de zee (Paardenmarktsite)*. MUMM.

General Staff (Intelligence). (1918a). *Notes on German Fuzes and typical French and Belgian Fuzes* (2nd Edition).

General Staff (Intelligence). (1918b). *Notes on German Shells* (2nd Edition).

Gu, T., Zhao, K., & Nesic, S. (2009). *A New Mechanistic Model For Mic Based On A Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction Theory*. NACE-09390.

Hamilton, W. A. (1985). sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. *Ann. Rev. Microbiol.*, 39(1), 195-217.

Henriksson, J., Johannisson, A., Bergqvist, P. A., & Norrgren, L. (1996). The Toxicity of Organoarsenic-Based Warfare Agents: In Vitro and In Vivo Studies. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 30, 213-219.

Iversen, G. R., & Norpoth, H. (1976). *Analysis of Variance*. Sage Publications.

Iverson, W. P. (1966). Direct Evidence for the Cathodic Depolarization Theory of Bacterial Corrosion. *Science*, 151(3713), 986-988.

Iverson, W. P. (1987). Microbial corrosion of metals. *Advances in Applied Microbiology*, 32, 1-36. Map Iverson. 10.1016/S0065-2164(08)70077-7

Javaherdashti, R. (2017). *Microbiologically Influenced Corrosion: Vol. 2de editie*. Springer.

- Jenkins, R. (1999). *X-ray Fluorescence Spectrometry*.
- Kakooei, D., Mokhtar, C. I., & Ariwahjoedi, B. (2012). Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 17(4), 524-531.
- Kalendová, A. (2002). Methods for testing and evaluating the flash corrosion. *Progress in Organic Coatings*, 44(3), 201-209. 10.1016/S0300-9440(02)00014-0
- Kim, Y., Lama, S., Agrawal, D., Kumar, V., & Park, S. (2021). Acetate as a potential feedstock for the production of value-added chemicals: Metabolism and applications. *Biotechnology Advances*, 49, 107736. 10.1016/j.biotechadv.2021.107736
- King, R. A., & Miller, J. D. A. (1971). Corrosion by the Sulphate-reducing Bacteria. *Nature*, 233(5320), 491-492. 10.1038/233491a0
- Koch, G. (2017). Cost of corrosion. *Trends in oil and gas corrosion research and technologies*, 3-30.
- Li, Y., Xu, D., Chen, C., Li, X., Jia, R., Zhang, D., Sand, W., Wang, F., & Gu, T. (2018a). Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(10), 1713-1718.
- Li, Y., Xu, D., Chen, C., Li, X., Jia, R., Zhang, D., Sand, W., Wang, F., & Gu, T. (2018b, februari 15). *Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review*. Elsevier.
- Little, B. J., Hinks, J., & Blackwood, D. J. (2020). Microbially influenced corrosion: Towards an interdisciplinary perspective on mechanisms. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 156(105062).
- Liu, Y., & Li, X. (2021). Effect of Oxygen Differential Aeration on Iron Corrosion Mechanism. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(9), 210947. 10.20964/2021.08.31
- Lizardo-Huerta, J.-C., Sirjean, B., Verdier, L., Fournet, R., & Glaude, P.-A. (2018). Thermal Decomposition of Phosgene and Diphosgene. *The Journal of Physical Chemistry*, 122(1), 249-257.
- Los Alamos National Laboratory. (z.d.). *What is a “high” explosive?* Geraadpleegd 17 mei 2023, van https://www.lanl.gov/museum/discover/_docs/high-explosive.pdf
- Loto, C. A. (2017). Microbiological corrosion: Mechanism, control and impact—A review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 92(9-12), 4241-4252.

- Martins, J. I., & Nunes, M. C. (2006). Reconsidering differential aeration cells. *Electrochimica Acta*, 52(2), 552-559. 10.1016/j.electacta.2006.05.056
- Melchers, R. E. (2013). Long-term corrosion of cast irons and steel in marine and atmospheric environments. *Corrosion Science*, 68, 186-194. 10.1016/j.corsci.2012.11.014
- Missiaen, T. (2013). *De Paardenmarkt, een WOI-munitiestortplaats vóór de Belgische Kust*.
- Missiaen, T., & Henriët, J. P. (z.d.). *Evaluatie van de 'PAARDENMARKT' site*.
- Missiaen, T., & Henriët, J.-P. (2002). Chemical munition dump sites in coastal environments: A border-transgressing problem. *Chemical Munition Dump Sites in Coastal Environments*, eds T. Missiaen, and JP Henriët (Brussels: Federal Office for Scientific, Technical and Cultural Affairs (OSTC), Federal Ministry of Social Affairs, Public Health and the Environment), 1-12.
- Missiaen, T., Henriët, J.-P., & The Paardenmarkt Project Team. (2002). *Chemical munitions off the Belgian coast: An evaluation study*.
- Missiaen, T., Söderström, M., Popescu, I., & Vanninen, P. (2010). Evaluation of a chemical munition dumpsite in the Baltic Sea based on geophysical and chemical investigations. *Science of The Total Environment*, 408(17), 3536-3553. 10.1016/j.scitotenv.2010.04.056
- Moore, D. S., McCabe, G. P., & Craig, B. A. (2020). *Introduction to the Practice of Statistics*. W. H. Freeman.
- Nagarajan, V., & Chandiramouli, R. (2020). Adamsite and chloropicrin molecular adsorption studies on novel green phosphorene nanotube – First-principles investigation. *Chemical Physics*, 535, 110782. 10.1016/j.chemphys.2020.110782
- Oldfield, J. W. (1988). Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion. In *Galvanic Corrosion* (pp. 5-22). American Society for Testing and Materials.
- Pesonen, M., & Vähäkangas, K. (2020). Chloropicrin-induced toxicity in the respiratory system. *Toxicology Letters*, 323, 10-18.
- Peterson, R. B., Melchers, R. E., Hossain, M. M., & Chaves, I. A. (2019, november). *The corrosion of mild steel in contact with seawater and sand*. Corrosion and prevention 2019, Melbourne.
- Potts, P. J., & Webb, P. C. (1991). X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration*, 44(1992), 251-296.
- Sabbe, G., & Hoef, N. (2022). *Het uitwerken van een empirisch model ter evaluatie van de corrosiesnelheid van de gifgasgranaten op de Paardenmarkt in het kader van het DISARM project* [Gepubliceerde Masterthesis]. Antwerp Maritime Academy.

Sarioğlu, F., Javaherdashti, R., & Aksöz, N. (1997). Corrosion of a drilling pipe steel in an environment containing sulphate-reducing bacteria. *International journal of pressure vessels and piping*, 73(2), 127-131.

Sharma, N., Raj, T., & Kumar, K. (2015). Applications of Nickel-Titanium Alloy. *Journal of Engineering and Technology*, 5. 10.4103/0976-8580.149472

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. (2017). ASTM.

Stansbury, E. E., & Buchanan, R. A. (2000). *Fundamentals of Electrochemical corrosion* (Eerste druk). ASM International.

Stotzky, G., & Bollag, J.-M. (Red.). (1996). *Soil biochemistry*.

Tanner, S. T. (2007). *Manual of Environmental Microbiology: Vol. Cultivation of Bacteria and Fungi* (3de editie). John Wiley & Sons.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1128/9781555815882.ch6>

Tenny, S., & Abdelgawad, I. (2023). Statistical Significance. *StatPearls (Internet)*.
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29083828/#:~:text=In%20research%2C%20statistical%20significance%20measures,break%20apart%20a%20study%20design>.

Vandeweyer, L. (z.d.). Het ontstaan van het gasgranatenstort op de Paardenmarkt. *De Grote Rede, De Grote Oorlog en de Zee*(2013). <https://core.ac.uk/reader/45437270>

Venzlaff, H., Enning, D., Srinivasan, J., Mayrhofer, K., Hassel, A. W., Widdel, F., & Stratmann, M. (2013). Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria. *Corrosion Science*, 66(2013), 88-96.

Verhasselt, K. (2020, september 21). *Analyse plaatjes versnelde corrosietest OCAS*.

von Wolzogen Kühr, C., & Van der Vlugt, L. (1964). *Graphitization of cast iron as an electrobiochemical process in anaerobic soils*. ARMY BIOLOGICAL LABS FREDERICK MD.

Wade, S. A., Mart, P. L., & Trueman, A. R. (2011). Microbiologically Influenced Corrosion in Maritime Vessels. *Corros Mater*, 36, 68-79.

Wormser, U. (1991). Toxicology of mustardgas. *Trends in pharmacological sciences*, 12, 164-167.

Zhang, X. G. (2011). Galvanic Corrosion. *Uhlig's Corrosion Handbook*, 51(Third Edition), 123-143.