

Microbiologisch geïnduceerde corrosie in de jachthaven van Zelzate

Stoops Flor

Scriptie voorgedragen tot het behalen
van de graad van
Master in de Nautische Wetenschappen
aan de Antwerp Maritime Academy

Promotor: Dr. Ing. J. Horvath

Academiejaar 2022-2023

Woord vooraf

Deze thesis werd geschreven voor het behalen van mijn masterdiploma in de Nautische Wetenschappen aan de Antwerp Maritime Academy. Het centrale thema is de recente en opvallende corrosieaanval op stalen jachten in de jachthaven van Zelzate. Als trotse Gentenaar trok dit voorval nabij de Gentse Zeehaven mijn aandacht. Al snel had ik besloten contact op te nemen met kapitein dr. Kris De Baere (AMA/HZS), die het onderzoek leidt.

Via deze manier wil ik Prof. Dr. Ing. Joeri Horvath (KU Leuven) bedanken voor de begeleiding tijdens het schrijven van de scriptie. Ook Professor Geert Potters tot wie ik mij kon wenden met vragen over onderzoeksmethodologieën en statistiek. Wikke Witteveen bedank ik graag voor de hulp in het labo en om mij mee op sleeptouw te nemen bij de opbouw van het COMIC-project. Voor de realisatie van mijn eigen project kreeg ik veel tips van Kapt. De Baere, hartelijk dank! Niet te vergeten zijn de KU Leuven en UGent, zij krijgen hier hun plek voor hun onderzoeken naar corrosiesnelheid en de analyses van de bacteriën.

Als laatste bedank ik graag mijn grootvader, wijlen Prof. Emeritus George Stoops (°1937 – †2022), professor in de geologie aan de Universiteit Gent, die als een van de eersten de artikels onder mijn neus legde. Mede door zijn interesse en kennis koos ik ervoor om dit onderwerp uit te werken. Zonder de steun van deze personen was het schrijven van deze thesis niet mogelijk geweest.

Samenvatting

Microbiologisch geïnduceerde corrosie of afgekort MIC is corrosie die versneld wordt door het metabolisme van microbiologische organismen. In 2021 werd een abnormaal hoge corrosiegraad vastgesteld op de romp van enkele stalen jachten afgemeerd in de jachthaven van Zelzate en een lokaal onderzoek werd gestart. MIC werd al snel geïdentificeerd als mogelijk boosdoener en er werd gezocht naar een verklaring van de snelle opkomst en de verspreiding ervan langsheen het kanaal. Aan de hand van 16S-rRNA-sequentieanalyses werden de voornaamste soorten bacteriën die betrekking hebben tot MIC benoemd. Door middel van stalen coupons die uitgezet zijn over de hele lengte van het kanaal is de situatie in de loop van een jaar gemonitord geweest. Na 12 maanden is er al een duidelijk beeld en kan gezegd worden dat het epicentrum van de besmetting zich in de buurt van Zelzate bevindt.

Met de resultaten van dit initiële onderzoek in het achterhoofd zijn er twee nieuwe onderzoeken gestart; namelijk het grootschalige COMIC project en een onderzoek naar *accelerated low water corrosion* (ALWC). Het laatstgenoemde onderzoek komt uitgebreid aan bod in deze thesis en legt het verband tussen de diepte waarop coupons werden opgehangen en hun massaverlies.

Abstract

Microbiologically induced corrosion or abbreviated MIC is not a separate or new form of corrosion, but corrosion, accelerated by the metabolism of microbiological organisms.

In the summer of 2021, an abnormally high rate of corrosion was established on the hull of some steel yachts moored in the Zelzate marina and a local investigation was launched. MIC was quickly identified as a possible culprit and an explanation was sought for its rapid rise and spread along the canal. Based on 16S rRNA sequence analyses, the main species of bacteria related to MIC were identified. The situation was monitored over the course of a year by means of small steel plates set out over the entire length of the canal. After 12 months there is already a clear picture and it can be said that the epicenter of the infection is near Zelzate.

The research is scaled up with the COMIC project and a smaller study on accelerated low water corrosion (ALWC). The latter being broadly discussed in this thesis, explaining the connection between weight loss and the depth to which the steel is exposed.

Inhoud

Lijst van afbeeldingen	vi
Lijst van tabellen	viii
Lijst van afkortingen	ix
1 Inleiding	1
1.1 Theodora	2
1.2 Zelzate	2
1.3 Comic	3
1.4 Onderzoeksvragen	6
2 Wat is microbiologisch geïnduceerde corrosie	7
2.1 Corrosie	7
2.2 MIC	10
2.2.1 Sulfaatreducerende Bacteriën (SRB)	12
2.2.2 IJzeroxiderende Bacteriën (IOB)	14
2.2.3 IJzerreducerende Bacteriën (IRB)	16
2.3 Verschillende MIC mechanismen	17
2.3.1 Kathodische depolarisatie	17
2.3.2 King & Miller mechanisme	20
2.3.3 Biocatalytic cathodic sulfate reduction	21
2.4 Accelerated low water corrosion	24
3 Onderzoeksmethoden	27
3.1 Het identificeren van de groepen bacteriën	27
3.2 Oorzaken	28
3.2.1 Water in het kanaal Gent-Terneuzen	28
3.2.2 Shewanella	30
3.3 Vooronderzoek 2021 - 2022	30
3.4 Onderzoek ALWC	32
3.5 Soorten Staal	35
3.5.1 Walshuid	36
3.6 Reinigingsmethode	38
3.7 Corrosiesnelheid	39
3.8 Statistische analyses	41
4 Resultaten	45

4.1 Theodora.....	45
4.2 Vooronderzoek 2021 - 2022.....	50
4.2.1 Walshuid.....	50
4.2.2 Resultaten na 3 maanden.....	51
4.2.3 Resultaten na 6 maanden.....	52
4.2.4 Resultaten na 9 maanden.....	54
4.2.5 Resultaten na 12 maanden.....	56
4.3 Resultaten ALWC.....	59
4.3.1 Visuele controle.....	59
4.3.2 Zelzate 1.....	61
4.3.3 Zelzate 3.....	66
4.3.4 Sas van Gent.....	72
4.4 Regressieanalyse na 3 maanden.....	77
4.4.1 Regressieanalyse Zelzate 1.....	79
4.4.2 Regressieanalyse Zelzate 3.....	82
4.4.3 Regressieanalyse Sas van Gent.....	85
4.5 Analyse met R.....	89
4.5.1 Massaverlies versus diepte.....	89
4.5.2 Massaverlies versus locatie.....	91
4.5.3 Snelheid versus locatie.....	94
4.5.4 Massaverlies versus tijd.....	96
4.5.5 Snelheid versus tijd.....	98
4.5.6 Meerzijdige ANOVA.....	99
4.6 Besluit.....	101
4.6.1 Conclusie.....	101
4.6.2 Discussie.....	103
Bibliografie.....	104
Lijst van bijlage.....	107
Bijlage 1.....	107

Lijst van afbeeldingen

Figuur 1	Tuberkelvorming op romp Theodora IV	2
Figuur 2	Ijzercyclus	10
Figuur 3	Opbouw biofilm	12
Figuur 4	Scheme of iron corrosion by SRB based on reactions as suggested by the cathodic depolarization theory	19
Figuur 5	<i>King & Miller mechanisme</i>	21
Figuur 6	Mechanisme voor directe ijzeroxidatie	22
Figuur 7	Verloop kanaal Gent-Terneuzen	31
Figuur 8	close up van coupon op scheiding tussen blank en gezandstraald oppervlakte	37
Figuur 9	Voorkant van coupon R548187 voor reiniging	38
Figuur 10	Voorkant van coupon R548187 na afspoelen onder hoge druk	39
Figuur 11	Afmetingen coupon gebruikt voor onderzoek	41
Figuur 12	Aluminium anode Theodora IV	47
Figuur 13	Onderkant romp Theodora IV	48
Figuur 14	Vergelijking corrosiepatroon op de romp (links) met corrosiepatroon op de spiegel (rechts) 49	
Figuur 15	Verskil in pitting tussen een niet geëtste coupon (links) en een geëtste coupon (rechts) ...	51
Figuur 16	Aantasting op een coupon na 3 maanden blootstelling	52
Figuur 17	Aantasting op een coupon na 6 maanden blootstelling aan het kanaalwater	53
Figuur 18	Verloop putdieptes en gewichtsverlies na 6 maanden	54
Figuur 19	Samenvatting na 9 maanden	55
Figuur 20	Coupon zonder sporen van pitting (moervaart)	56
Figuur 21	Verloop massaverlies in functie van tijd	57
Figuur 22	Coupon uit Sas van Gent na 12 maanden	58
Figuur 23	Oranje slijm laag na 3 maanden	59
Figuur 24	Vergelijking coupons	60
Figuur 25	Tussentijdse controle, Zelzate 1	62
Figuur 26	Boxplot massaverlies Zelzate 1	63
Figuur 27	Massaverlies per diepte, Zelzate 1 na 3 maanden	64
Figuur 28	Massaverlies per diepte, Zelzate 1 na 4 maanden	65
Figuur 29	Tussentijdse controle Zelzate 3	66
Figuur 30	Boxplot massaverlies Zelzate 3	67
Figuur 31	Massaverlies per diepte Zelzate 3	68
Figuur 32	Waterhoogte in Sas van Gent 14-02-2023 tot 12-03-2023	70
Figuur 33	Waterhoogte in Sas van Gent 20-03-2023 tot 17-04-2023	70

Figuur 34	Waterhoogte in Sas van Gent 18-04-2023 tot 15-05-2023	71
Figuur 35	Visualisatie massaverlies Zelzate 3, 4 maanden	72
Figuur 36	Boxplot massaverlies Sas van Gent	73
Figuur 37	Visualisatie massaverlies Sas van Gent, 3 maanden	74
Figuur 38	Visualisatie massaverlies Sas van Gent, 4 maanden	75
Figuur 39	Histogram massaverliezen Kanaal Gent Terneuzen	77
Figuur 40	Regressiemodel ondergedompelde coupons.....	78
Figuur 41	Residual plot Zelzate 1	79
Figuur 42	QQ-plot Zelzate 1	80
Figuur 43	Residual plot Zelzate 1	81
Figuur 44	Intervallen Zelzate 1.....	82
Figuur 45	Residual plot Zelzate 3	83
Figuur 46	QQ-Plot Zelzate 3	83
Figuur 47	Residual plot Zelzate 3	84
Figuur 48	Prediction en confidence interval	85
Figuur 49	Residuals plot Sas van Gent	86
Figuur 50	QQ-Plot Sas van Gent.....	86
Figuur 51	Lineaire regressie Sas van Gent	87
Figuur 52	Prediction en confidence Sas van Gent	88
Figuur 53	Residuals vs Fitted, massaverlies per diepte	90
Figuur 54	QQ-plot, massaverlies per diepte.....	91
Figuur 55	Residuals plot massaverlies	93
Figuur 56	Boxplot, massaverlies per locatie.....	93
Figuur 57	Boxplot, snelheid versus locatie	95
Figuur 58	QQ-plot snelheid per locatie	96
Figuur 59	Boxplot massaverlies per periode	97
Figuur 60	Boxplot, snelheid per periode	98

Lijst van tabellen

Tabel 1	Reacties bij kathodische depolarisatie	19
Tabel 2	BCSR reactie	21
Tabel 3	Aantasting Theodora IV.....	46
Tabel 4	Gemiddelde putdieptes per sectie.....	46
Tabel 5	Vergelijking van gewichtsverlies tussen geëtste en niet geëtste coupons	50
Tabel 6	Massaverlies van corrosiecoupons na 3 maanden blootstelling	52
Tabel 7	Corrosiesnelheid per locatie per tijd.....	76
Tabel 8	Waarden regressiemodel Zelzate 1	80
Tabel 9	Waarden regressiemodel Zelzate 3	83
Tabel 10	Waarden regressiemodel Sas van Gent	87
Tabel 11	Coupon uitschieters	100

Lijst van afkortingen

ALWC: *Accelerated Low Water Corrosion*

ANOVA: *Analysis of variance*, variantieanalyse

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

BART: *Biological Activity Reaction Test*

BCSR: *Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction*

IOB: IJzer oxiderende bacteriën

IRB: IJzer reducerende bacteriën

MIC: *Microbiologically influenced corrosion*, microbiologisch geïnduceerde corrosie

NAP: Normaal Amsterdams Peil

SRB: Sulfaat reducerende bacteriën

1 Inleiding

Corrosie is een welbekend probleem in de maritieme sector, dit kan zorgen voor beschadigingen en het falen van structuren en uiteindelijk kost dit dus geld. Alles moet eraan gedaan worden om corrosie tegen de gaan. In zee- en zoetwater worden corrosiesnelheden van respectievelijk 0,1 mm/jaar en 0,02 mm/jaar als normaal beschouwd. Dit zijn waarden voor oppervlaktecorrosie, een corrosievorm die meestal uniform is over de gehele oppervlakte van het blootgestelde materiaal. Een andere vorm van corrosie is putcorrosie. Deze vorm is zeer lokaal en zorgt, zoals de naam al weergeeft, voor putten in het materiaal. Doordat putcorrosie zo lokaal is en de putten enkele millimeters diep kunnen worden, dragen ze ook bij tot de afname van sterkte van structuren. Putcorrosie kan leiden tot het vervroegd falen van structuren! Doordat sommige bacteriesoorten in hun metabolisme ijzer nodig hebben of corrosieve producten afscheiden kunnen ze dus aanleiding geven tot het vormen van putten. Dit wordt microbiel geïnduceerde corrosie (MIC) genoemd. In Zelzate werden er in de zomer 2021 gevallen van MIC ontdekt op jachten. De jachthaven van Zelzate ligt op het kanaal Gent – Terneuzen, die toegang geeft tot de zeehaven van Gent. Deze staat dus uiteraard vol met stalen structuren die men liefst in goede conditie houdt. Onderzoek moet uitwijzen waar deze plotse opwelling van bacteriën vandaan komt en hoe de haven ertegen beschermd kan worden.

Het eerste hoofdstuk is een literatuurstudie naar de oorzaken en effecten van dit fenomeen. Hierin leg ik het accent op de sulfaatreducerende bacterie, deze speelt een grote rol doorheen het hele verhaal. Op het kanaal zelf werden proeven opgestart om de situatie daar te monitoren in de hoop de plotse opkomst te kunnen verklaren. De resultaten hiervan worden besproken in een ander hoofdstuk.

1.1 Theodora

De aanleiding van het onderzoek was de ontdekking van oranje tuberkels en de ernstige schade op het onderwaterschip van de "Theodora IV" (Figuur 1). Het jacht lag van maart 2020 tot mei 2021 in de jachthaven van Zelzate. Eind april 2021 werd er roestvorming en putcorrosie gezien en twee weken later werd de Theodora IV op het droge geplaatst. Onder deze tuberkels waren sporen van putcorrosie. Op de Theodora IV werden putdieptes gemeten van 8mm op een jaar tijd. Na de ontdekking werd een onafhankelijk expert ingeschakeld om het verschijnsel te verklaren en later te bevestigen dat het wel degelijk over MIC ging.



Figuur 1 Tuberkelvorming op romp Theodora IV

Bron: eigen werk

1.2 Zelzate

Aanvankelijk dacht men dat de hevige corrosie het gevolg was van een eerder uitgestoten teerwolk uit het bedrijf *Rain Carbon* (Zelzate) die verontreiniging in de omgeving toebracht, maar dit werd later ontkracht.

Daardoor werd er een verzekeringsexpert bijgehaald om dit te kunnen bevestigen. Op hun beurt kwamen ze bij Kapt. Prof. Kris De Baere terecht.

Prof. De Baere stelde vast dat het over *Microbiologically influenced corrosion* ging. Opmerkelijk zijn de tuberkels die aan de stalen scheepshuid hangen en de putten die er zich onder bevinden. Dit gegeven duidt op een versnelde en vooral niet gelijkmatige corrosie van het staal. Uiteraard is dit abnormaal en gevaarlijk in de jachthaven.

1.3 Comic

Naar aanleiding van het onderzoek dat afgelopen jaar gebeurde is er een voorstel gekomen om een groter onderzoek te starten. Het TETRA - project, COMIC genaamd is een samenwerking tussen de CEMET (UGent), *Process and Environmental Technology Lab* (KU Leuven) en AMACORT (Antwerp Maritime Academy). Het project wordt gesponsord door tal van belanghebbende verenigingen en bedrijven gelokaliseerd aan het kanaal Gent – Terneuzen. Een van de partners in het onderzoek is ENDURES, een Nederlands bedrijf dat gespecialiseerd is in corrosie in de maritieme sector. Het project heeft een looptijd van 2 jaar en zou de proeven die tot nu toe al zijn uitgevoerd naar een hoger niveau moeten brengen. Uit de analyse van het water aan de hand van BART buisjes blijkt dat er een agressieve populatie van sulfaatreducerende en ijzeroxiderende bacteriën aanwezig is in het kanaalwater van Gent-Terneuzen. Deze bacteriegroepen zijn berucht door het aantasten van ijzer en constructiestaal en het vormen van putcorrosie. De bacteriën slaan toe over de hele lengte van het kanaal, op de ene plek al harder dan de andere.

De gewichts- en putdieptemetingen uitgevoerd op de coupons zijn overtuigend. Op alle coupons was na slechts enkele dagen een kolonisatie van de bacteriën waarneembaar. Op de coupons na 3, 6 en 9 maanden blootstelling is een duidelijk verloop van de putcorrosie te zien. De putten die initieel te zien waren op de coupons van 3 maanden lijken zich voornamelijk in de breedte uit te breiden na 6 en 9 maanden blootstelling. Hierdoor kan men de illusie krijgen dat er een mindere aantasting is maar niets is minder waar. Deze laatste stelling wordt onderschreven door de gewichtsverliesmetingen die in feite betrouwbaarder zijn vanwege hun absoluut objectief karakter.

Door de positieve reactie op de nieuwe studie van AMACORT, COMIC (CORrosie door MICroben), zullen in de loop van de komende twee jaar meer coupons uitgezet worden. Een intensieve DNA- en wateranalyse campagne wordt op sporen gezet om dit nog beter te kunnen analyseren en de ontwikkeling ervan te kunnen opvolgen. Zelfs op basis van het initiële, beperkte, onderzoek was het duidelijk dat Zelzate het epicentrum is van een besmetting die verder uitdijt richting Heide en Sas van Gent waar ernstigste gevallen van putcorrosie werden waargenomen.

Dankzij de hulp van de VLAIO (Vlaams Agentschap Innoveren & Ondernemen) en sponsors langsheen het kanaal Gent-Terneuzen kon de AMA in samenwerking met de universiteiten UGent en KU Leuven een onderzoek starten. Deze instellingen zullen samenwerken met ENDURES, het Nederlandse expertisecentrum voor corrosie antifouling en MIC.

De werkgroep CMET (*Center for Microbial Ecology an Technology*) van de UGent is gespecialiseerd in de studie en toepassing van gemengde microbiële culturen. Zij zorgen voor microbiële analyses. Ook zijn ze een test aan het ontwikkelen voor het opvolgen van MIC in industriële omstandigheden. CMET zal tijdens het eerste projectjaar monsters van de bacteriën verzamelen en deze analyseren aan de hand van *16S rRNA sequencing*.

PETLab (*Process and Environmental Technology Lab*) van de KU Leuven heeft reeds ervaring met laboratoriumtests met betrekking tot corrosie. Zij zullen instaan voor fysiochemische analyses van waterstalen. Ook zullen ze het gedrag en de groei van bacteriestammen in functie van de waterkwaliteit onderzoeken. Zo staan zij in voor een maandelijkse analyse van het water op 75 locaties.

In mei 2023 worden er door AMACORT op 55 locaties rekken uitgehangen met telkens 20 coupons Grade A staal. Elke coupon is opnieuw geïdentificeerd met een label met een uniek serienummer en werd gewogen (zonder label). Gedurende 2 jaar zal om de 3 maanden een rij coupons op iedere locatie weggenomen worden. Deze coupons zullen zoals in het voorgaande onderzoek telkens schoongemaakt worden volgens de gebruikelijke procedure. Die houdt in: de aangroei verwijderen door middel van een hogedrukreiniging, afborsteling met een nylon borstel om de corrosieresten te verwijderen en vervolgens etsen met een zoutzuuroplossing van 20%. Nadien worden ze opnieuw gewogen. Het doel van dit onderzoek is zo een beeld te kunnen vormen van het massaverlies per locatie doorheen het jaar langsheen het gehele kanaal.

Tegelijkertijd zullen er ook kleinere studies lopen. Zo zal de trend die voorkomt met betrekking tot aangroei van MIC ook getracht vastgesteld te worden op RVS (316L), constructiestaal (S355) en een combinatie van het gewone *grade A* staal met aluminium of zink. Deze zullen dienen om het gedrag van MIC vast te kunnen stellen op verschillende soorten staal. Op 5 andere locaties komen er testopstellingen, waar, door middel van oplossingsgerichte demonstratie, gezocht wordt naar de best beschikbare technologieën om MIC te bestrijden.

Het laatste deel van deze thesis gaat over het onderzoek naar de effecten van MIC onder invloed van de diepte. Hierin wordt onderzocht of diepte, locatie en tijd een rol spelen in de ernst van de corrosie. Om deze

resultaten te bekomen stelde ik zelf een opstelling op in de verschillende jachthavens. Het doel ervan: kijken of er meer schade is op diepe coupons dan op coupons aan het oppervlak en hoe die evolueert in de tijd.

1.4 Onderzoeksvragen

Uit bovenstaande feiten rijzen de volgende vragen:

Waar komt dit plotse corrosieverschijnsel vandaan? De tuberkels werden bij toeval ontdekt en er is geen direct zichtbare verklaring voor. Er moet in detail gezocht worden naar de oorzaak van zo een acute corrosieaanval.

Tot waar loopt de besmetting op het kanaal? De eerste metingen in Zelzate wezen duidelijk op de aanwezigheid van bacteriologische activiteiten maar hoe zit het langs de rest van het kanaal?

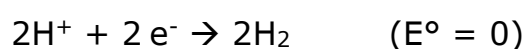
De eerste schade werd gemeten op een jacht met geringe diepgang dus er is niet geweten hoe de schade zich voortzet in de diepte. Aangezien er veel scheepsverkeer is op het kanaal en er tal van stalen structuren in contact met het water staan, is de volgende vraag niet onbelangrijk. Is er een gradatie in ernst van de corrosie naargelang de diepte van het water?

2 Wat is microbiologisch geïnduceerde corrosie

Microbiologically influenced corrosion (MIC) is de versnelling van lokale corrosie door micro-organismen. Het fenomeen werd voor het eerst vastgesteld in het begin van de 20^{ste} eeuw en is vooral maar niet uitsluitend een probleem in de olie- en gasindustrie. Daar zorgt het voor aantasting van leidingen, verzuring van reservoirs. Door de massale invoering van constructiestaal door de industrialisering is dit ook nog maar een recent probleem. Ook voor de bacteriën is ijzer in pure vorm (Fe^0) een nieuw gegeven in hun milieu. MIC zorgt voor putcorrosie die leidt tot ernstige beschadigingen en het falen van structuren (Mertens & Beladjal, 2015). Belangrijk om weten is dat het hier gaat over een corrosie versnelling, MIC is geen aparte vorm van corrosie (zoals spleet-, put- en interkristallijne corrosie) (Telegdi, Shaban, & Trif, 2017).

2.1 Corrosie

Het corrosie proces is een elektrisch proces waarbij elektronen (e^-) vloeien van een hoge potentiaal (anode) naar een lage potentiaal (kathode). Hoe groter het potentiaalverschil tussen de beide is, hoe sterker de elektronenstroom zal zijn. Zinkanodes ($E^\circ = -0,76$) worden ingezet als kathodische bescherming voor stalen schepen ($E^\circ = +0,77$). Met E° als standaardpotentiaal van de standaard waterstof elektrode waarbij



als referentie gebruikt wordt met een potentiaalwaarde bij iedere temperatuur en pH 7 van 0,0 volt (*Standard Hydrogen Electrode*). Hoe

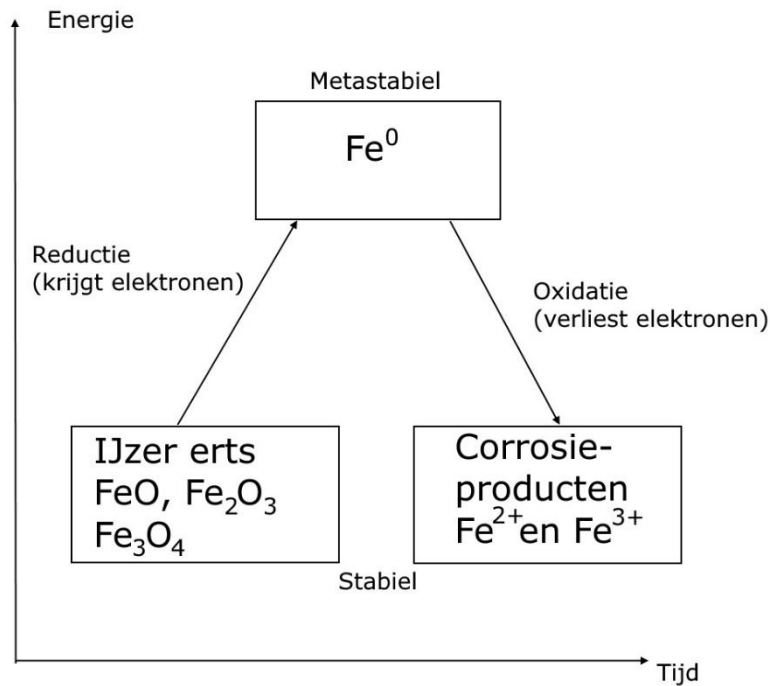
positiever de waarde, des te grotere drang het element heeft om te reduceren (elektronen opvangen) en hoe negatiever de waarde des te meer het element wil oxideren (elektronen afstaan). Bij het voorbeeld van zinkanodes en scheepsstaal is er dus een potentiaalverschil van 1,53 volt. Dit kan enkel gebeuren als het pad dat het elektron volgt volledig geleidend is. Als twee metalen in een elektrolyt geplaatst worden en de metalen in verbinding met elkaar gesteld worden zullen de elektronen van de anode naar de kathode vloeien. Door het vertrek van negatieve deeltjes (elektronen e^-) komen er positieve metaalionen vrij aan de anode. Deze positieve ionen gaan in oplossing in het elektrolyt en zijn dan niet langer deel van de anode. De anode lijdt hierdoor massaverlies. Verschillende metalen is geen vereiste voor een potentiaalverschil. Ook aan de oppervlakte van éénzelfde stuk metaal kunnen stukken oppervlaktes zich anodisch of kathodisch gaan gedragen. Hiertussen ontstaat dan weer een potentiaalverschil en de elektronen gaan weer aan het rollen. De kationen die vrijkomen aan de kant van de anode binden zich dan met de zuurstof en het vocht in de lucht en vormen zo corrosieproducten in de vorm van oxiden en hydroxiden (Van den Driessche, 2017).

De snelheid van het corrosieproces is afhankelijk van verschillende parameters. Onder andere saliniteit, temperatuur, pH en zuurstofconcentratie spelen een rol. Waar het metaal in contact komt met lucht of water wordt een passiveringslaag gevormd. Deze laag ontstaat door de vorming van corrosieproducten die aan het metaal blijven hechten. Door zo een passieveringslaag ontstaat er een scheiding tussen het metaal en het medium die het transport van elektronen vertraagt. Hierdoor wordt het metaal meer resistent tegen corrosie. Dit proces heet passivering. De hogere resistentie zorgt voor een groter potentiaalverschil. Wanneer er dan toch een breuk komt in deze beschermingslaag komt er bloot staal vrij dat zich anodisch zal gedragen ten opzichte van het gepassiveerde deel. Door deze reactie kan

putcorrosie ontstaan. Chloride-ionen (Cl^-) in bijvoorbeeld zeewater kunnen zulke passiveringslagen afbreken. Dit maakt dat milieus met hoge saliniteit corrosie zullen bevorderen (Mertens & Beladjal, 2015).

De grootorde waarin staal in zeewater corrodeert is ongeveer 0,1mm per jaar, voor zoet water is dit 0,02mm per jaar. Dit gaat dan over oppervlaktecorrosie en loopt over de hele oppervlakte van het staal min of meer gelijk. De putcorrosie die ook is vastgesteld in Zelzate maakt daar dus geen deel van uit. Dit fenomeen manifesteert zich in de diepte en gaat dus lokaal een dikkere laag staal wegnemen. Putcorrosie ontstaat wanneer het corrosiepotentiaal een bepaalde grens overschrijdt. Door een grote vraag van de kathode naar elektronen (door bijvoorbeeld micro-organismen) kan het potentiaal overschreden worden en komt het pitting proces in gang. De corrosieproducten die neerslaan op de kathode gaan deze nog versterken waardoor het potentiaal alleen maar groter wordt. De vraag naar elektronen uit de anode blijft komen en de put wordt steeds dieper en groter.

IJzer komt in de natuur niet voor als metaal. Het wordt ontgonnen uit ertsen zoals zijnde de ertsen magnetiet (Fe_3O_4) of hematiet (Fe_2O_3). Wanneer ijzererts omgezet wordt naar staal in de hoogovens, wordt hier een enorme hoeveelheid energie aan toegevoegd om de ijzerionen naar het onstabiele metaal ijzer (Fe^0) te krijgen zoals aangetoond in Figuur 2. Als dit staal oxideert wordt het van Fe^0 terug omgezet naar Fe^{2+} en Fe^{3+} door het afstaan van elektronen (oxideren), waarna het terug andere verbindingen kan aangaan. Er vormen zich corrosieproducten. Bij dit proces komt er weer energie vrij (Mertens & Beladjal, 2015; Van den Driessche, 2017).



Figuur 2 IJzercyclus

Bron: eigen werk

2.2 MIC

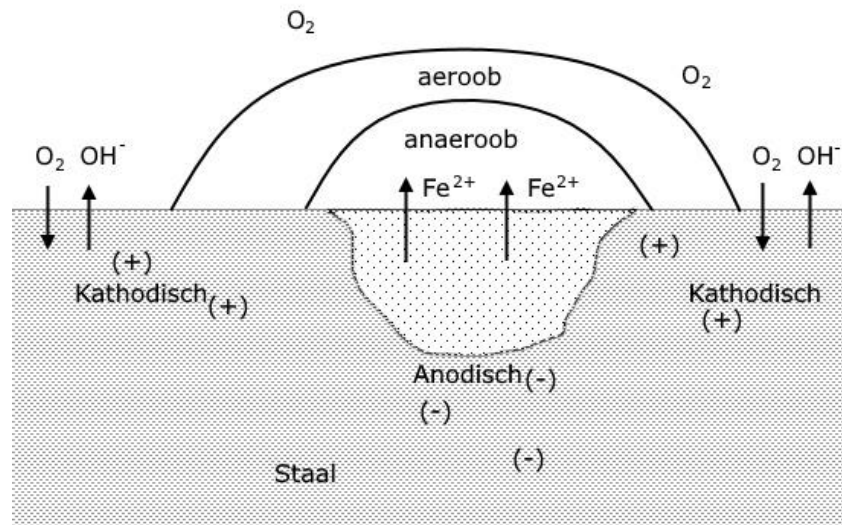
Er is een groot aantal bacteriën die bijdragen aan *microbillogically influenced corrosion*. Men kan stellen dat het nooit voorkomt dat de schade te wijten is aan één enkele bacteriegroep. De samenwerking van verschillende soorten en de creatie van een biofilm zorgen voor putcorrosie in staal. Hier worden de voornaamste onder de loep genomen (Telegdi e.a., 2017). De ijzerreducerende bacterie (IRB), de ijzeroxiderende bacterie (IOB) en de Sulfaatreducerende bacterie (SRB). De meest beruchte uit deze lijst is de Sulfaatreducerende bacterie. Om een corrosieversnelling door MIC te kunnen hebben zijn de volgende 5 zaken noodzakelijk: een energiebron, een koolstofbron, een elektronen donor, een elektronen acceptor en water (Telegdi e.a., 2017).

In de eerste dagen van bacteriële kolonisatie wordt een biofilm gevormd. De complexe slijmvormige laag die door bacteriën gevormd wordt bestaat

uit water, extracellulaire polymere substanties (EPS), algen, corrosieproducten, de bacteriën zelf samen met andere micro-organismen en tal van andere zaken (Mertens & Beladjal, 2015). EPS zijn een polymerische afscheiding van micro-organismen die zorgen voor de structurele stevigheid van de biofilm die verder bestaat uit bacteriën, algen, fungi, corrosieproducten, organisch materiaal, afvalstoffen, etc.. Zo een biofilm kan tot enkele centimeters dik groeien en er kunnen zich verschillende milieus in bevinden. Een lokale verandering in pH is daardoor mogelijk. Hierdoor kan de biofilm ook corrosie versnellend werken door bijvoorbeeld de passieveringslaag af te breken of te verzwakken. Wanneer het ijzer dan bloot komt te liggen zal deze anodisch reageren en zal er zich een put beginnen te vormen (Tang e.a., 2014), dit heet dan biocorrosie. De eerste bacteriën die komen, zullen aerobe bacteriën zijn. Zij vormen de biofilm. Zuurstof wordt geconsumeerd door aerobe organismes en waar er geen zuurstof meer kan komen in de diepere lagen van de biofilm zullen nu anaerobe niches ontstaan zoals vereenvoudigd weergegeven in Figuur 3 (Emerson, 2018). Hier kunnen anaerobe bacteriën zich kunnen nestelen. Ook zorgen de aerobe bacteriën voor voedingsmiddelen voor anaerobe waardoor processen nog meer versneld worden. Deze film zal verder ook bescherming bieden tegen blootstelling aan zuurstof voor anaerobe bacteriën zoals SRB (Mertens & Beladjal, 2015).

De biofilm is halfgeleidend omdat deze grotendeels bestaat uit FeS, dit bevordert het elektronentransport in de film (Mertens & Beladjal, 2015). Wanneer men zo een tuberkel zou verwijderen zou men zien dat er

putvormige corrosie onder schuift. Zo blijft schade verborgen en komt die vaak te laat aan het licht.



Figuur 3 Opbouw biofilm

Bron: bewerkt naar Emerson (2018)

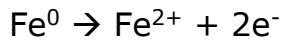
2.2.1 Sulfaatreducerende Bacteriën (SRB)

De sulfaatreducerende bacterie (SRB) is een anaerobe zuurstoftolerante bacterie die sulfaat gebruikt om te overleven in plaats van zuurstof. Het metabolisme van de SRB haalt energie uit de reductie om te leven en te groeien. Hiervoor maakt het ATP aan. ATP is een energierijk molecuul dat zal zorgen voor de overleving van de cel. Voor de productie hiervan is er energie en koolstof nodig. Bij het reduceren van sulfaat naar sulfide komt er een deel van die energie vrij (Pankhania, 1988). De elektronen om sulfaat te reduceren verkrijgt de SRB door organisch materiaal of waterstof (H_2) te oxideren. De SRB veroorzaakt MIC door het afscheiden van corrosieve stoffen (H_2S) en het gebruik van elektronen in zijn metabolisme. Bij deze bacterie staat sulfaat (SO_4^{2-}) als eindacceptor voor elektronen bij de afbraak van organische componenten en wordt gereduceerd tot sulfide (S^{2-}) (Telegdi e.a., 2017).

Wanneer de sulfide, die ontstaat bij het reductieproces, zich bindt met waterstof ionen (H^+) wordt er waterstofsulfide (H_2S) gevormd. Het gevormde H_2S is een corrosief gas. H_2S komt het talrijkst voor in water met een lagere pH. In neutraal water (pH 7) komen H_2S en HS^- even vaak voor. Wanneer de pH stijgt, daalt de concentratie H_2S omdat deze splitst in eerst HS^- ionen en later S^{2-} ionen. Het fenomeen waarbij metaal aangetast wordt door corrosieve producten (afscheidingen van bacteriën) wordt *Chemical microbiologically influenced corrosion* genoemd of CMIC (Enning & Garrelfs, 2014). De corrosie door H_2S zorgt voor een moeilijk oplosbare neerslag van ijzersulfide (FeS) (Telegdi e.a., 2017). In pijpsystemen en leidingen kan dit verstopping veroorzaken. Ijzersulfide zorgt tevens voor andere gevolgen, het kan zowel corrosiewerend als corrosieversnellend werken. Wanneer ijzersulfiden op het metaal terecht komen, gaan ze de corrosie versnellen in aanwezigheid van SRB's. Maar een dunne laag kan corrosie tegenwerken, hierbij verstoort de ijzersulfide de verspreiding van ijzerionen (Enning & Garrelfs, 2014). Echter, wanneer deze laag verbroken wordt, komt het onderliggende ijzer bloot te liggen en treedt er een versnelde putcorrosie op.

Men ging er altijd van uit dat de corrosie voortkwam uit de lokale aantasting door H_2S aan het staaloppervlak. Maar recent werd ontdekt dat er ook enkele soorten SRB's zijn die hun elektronen die ze nodig hebben voor het reduceren van sulfaat direct van het ijzeroppervlak halen. Hierbij is elementair ijzer hun enige elektronendonor. Waar de consumptie van H_2 als donor geen rol speelt in de directe corrosie van het staal is dit bij het consumeren van elementair ijzer wel zo (Emerson, 2018; Enning & Garrelfs, 2014; Telegdi e.a., 2017). Normaalgesproken neemt een SRB zijn elektrondonor op in zijn cytoplasma en ontvangt daar de elektronen die verder in het metabolisme gebruikt worden. Maar aangezien Fe^0 niet oplosbaar is kan het ook niet langs de celwand passeren om in het cytoplasma te geraken. De oxidatie gebeurt dus buiten de cel en de elektronen transporteren ze dan door de celwand

heen met behulp van proteïnen (*Direct electron transfer*) (Xu & Gu, 2014). Dit proces is een voorbeeld van *extracellular electron transfer* (EET). Hierbij oxideren ze ijzer dus direct en zorgen ze daarbij ook voor het vrijkomen van ijzerionen.



Om het ijzer te kunnen oxideren is het voor de bacterie noodzakelijk om contact te hebben met het metaaloppervlak. Dit zorgt voor een uiterst agressieve vorm van corrosie die *electrical Microbiologically influenced corrosion* (EMIC). SRB verder verwijderd van het metaaloppervlak maken gebruik van de geleidende eigenschappen van de biofilm om dan zo toch nog aan elektronen te raken (Emerson, 2018).

2.2.2 IJzeroxiderende Bacteriën (IOB)

Een tweede groep bacteriën die vaak gevonden wordt bij MIC zijn de ijzeroxiderende bacteriën. Het zijn chemolithoautotrophe bacteriën, wat wil zeggen dat ze energie uit anorganische materie (Fe^{2+}) winnen door gebruik te maken van redoxreacties en CO_2 gebruiken als koolstofbron. Deze energie hebben deze ionen nodig om koolstof te winnen uit CO_2 . Daarom zijn ze vaak talrijk te vinden op en in de buurt van ijzeren constructies. Maar het goed oplosbare Fe^{2+} zit ook in grondwater waardoor ze ook worden aangetroffen in beken, sloten etc., te herkennen aan de bruinrode slijmachtige afzetting. De elektronen die ze gebruiken als energie zijn verkregen door Fe^{2+} te oxideren naar Fe^{3+} waarna O_2 gebruikt wordt als eindacceptor voor het elektron (Emerson, 2018; Emerson, Fleming, & McBeth, 2010). De meest voorkomende ijzeroxiderende bacteriën hebben de voorkeur voor een milieu met een eerder neutrale pH (5-8) en waar ijzer veelvoorkomend is. Fe^{2+} gaat

sneller oxideren in het bijzijn van zuurstof bij hogere pH, dus in zulke mediums schiet er minder over voor de bacterie zelf (Emerson, 2018). Minder voorkomend zijn de zure omgevingen waar IOB ook kunnen leven en waarbij Fe^{2+} stabiel is in de buurt van O_2 . Dit is niet van toepassing in dit onderzoek. Bij voorkeur leven ijzeroxiderende bacteriën in een milieu met een lagere O_2 -concentratie ($<100 \cdot 10^{-6}$ mol/L) en een hogere Fe^{2+} -concentratie ($>10 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

Het geoxideerde ijzer (Fe^{3+}) bindt zich met zuurstof en hydroxide en slaat neer als ijzeroxide-hydroxide ($\text{FeO}(\text{OH})$) wat een korst vormt (Emerson, 2018). De neerslag van oxides op het staal zorgen voor een verhoogd corrosiepotentiaal, daardoor kan lokale corrosie ontstaan (Telegdi e.a., 2017). Een ander bijproduct van Fe^{3+} is ijzer (III) chloride wat zeer agressief is en putten in het staal maakt (Mertens & Beladjal, 2015; Telegdi e.a., 2017). Verder worden IOB gezien als vroege kolonisten van staal en bouwers van complexe biofilms (Telegdi e.a., 2017).

De kolonisatie van staal in een mariene milieu verschilt met die van het zoetwater milieu. In de Verenigde Staten werden hiervoor proeven opgestart (Emerson, 2018; McBeth & Emerson, 2016). Er werd vastgesteld dat de eerste dagen van blootstelling van het staal aan een mariene milieu de Zetaproteobacterie (de klasse Proteobacterie waartoe de marine ijzer-oxiderende bacterie behoort) verantwoordelijk was voor de eerste kolonisatie van het staal. Dit bleef zo een 3-13 dagen stabiel waarna het populatiepercentage terug daalde of stagneerde door de toename van SRB. Tuberkelvorming is het werk van de vroege IOB die het staal koloniseren (Emerson, 2018). Deze tuberkels bestaan uit een mix van organisch materiaal en mineralen die hun oorsprong hebben bij metaal, zoals oxyhydroxides. In zoetwater zijn de IOB van de Betaproteobacteria klasse waartoe bijvoorbeeld de *Gallionellaceae* behoort (*Gallionella*). Eerder zijn er al gevallen geweest waarbij *Gallionella* tot 50% van de populatie van prokaryoten in beslag nam. Dit wordt ook terug gevonden in Zelzate (Emerson, 2018). Hun rol in

biocorrosie is nog niet in detail bekend. Net zoals de IOB uit het zoute water bouwen ze ook complexe biofilms die het voor andere groepen bacteriën mogelijk maken om zich te settelen. Zowel Zetaproteo IOB als *Gallionella* creëren een typisch draaiende lintvormige structuur.

2.2.3 IJzerreducerende Bacteriën (IRB)

Ook de ijzerreducerende bacteriën (IRB) gebruiken organische stoffen zoals lactaten en acetaten als reductor. Nadien gebruiken ze Fe^{3+} als eindacceptor van een elektron. Een voorbeeld van een IRB is *Shewanella Putrefaciens* (*Shewanella Oneidensis*) ook terug gevonden in Zelzate. Fe^{3+} wordt als elektron acceptor gebruikt door bacteriën in anaerobe condities (bijvoorbeeld fermentatieprocessen). De bijdrage van de IRB in MIC is nog onzeker. Door het omzetten van het moeilijk oplosbare Fe^{3+} naar het oplosbare Fe^{2+} kunnen de *Shewanella* soorten de passiveringslaag verzwakken of zelfs helemaal afbreken (Herrera & Videla, 2009). Door deze acties van de IRB ligt de corrosiesnelheid in kolonies met gemengde gemeenschappen van bacteriën hoger. Zuurstof is een belangrijke oxidator, dus bij het verbruik hiervan vermindert de concentratie aan het oppervlak van het staal. Zolang het verbruik van O_2 in de biofilm hoger ligt dan de toestroom ervan zal corrosie enigermate verhinderd worden. Maar het verbruiken van de zuurstof maakt wel dat er een anaerobe leefomgeving ontstaat en zo kunnen ook anaerobe bacteriën aan de slag. De groei van bacteriën in de omgeving van Fe^{3+} is minder sterk, daarbij helpen IRB ook (Herrera & Videla, 2009).

Ondanks dat de IRB helpt om een anaerobe leefomgeving te maken voor de SRB blijken sommige soorten ook corrosie te inhiberen. De theorie hierrond zou zijn dat de IRB de leefomgeving van de SRB aantast en zo het staal tegen corrosie beschermd. Een gemanipuleerde mutant van de

Shewanella Oneidensis werd gebruikt voor een studie en in tegenstelling tot zijn natuurlijke variant beschermdde deze het staal eerder dan het te corroderen. Door in een statische omgeving het Fe^{3+} naar Fe^{2+} te reduceren door de IRB en dan terug te oxideren door IOB zou de corrosie vertraagd worden doordat de Fe^{2+} ionen gekoppeld worden met de zuurstof in het water. Zo komt er geen zuurstof aan het metaaloppervlak en is er geen oxidatie van metaal door zuurstof. In een niet statische omgeving vervalt deze theorie omdat de Fe^{2+} in het omgevingswater verdwijnt en zo de zuurstof tot aan het metaaloppervlak komt (Lee & Newman, 2003).

2.3 Verschillende MIC mechanismen

2.3.1 Kathodische depolarisatie

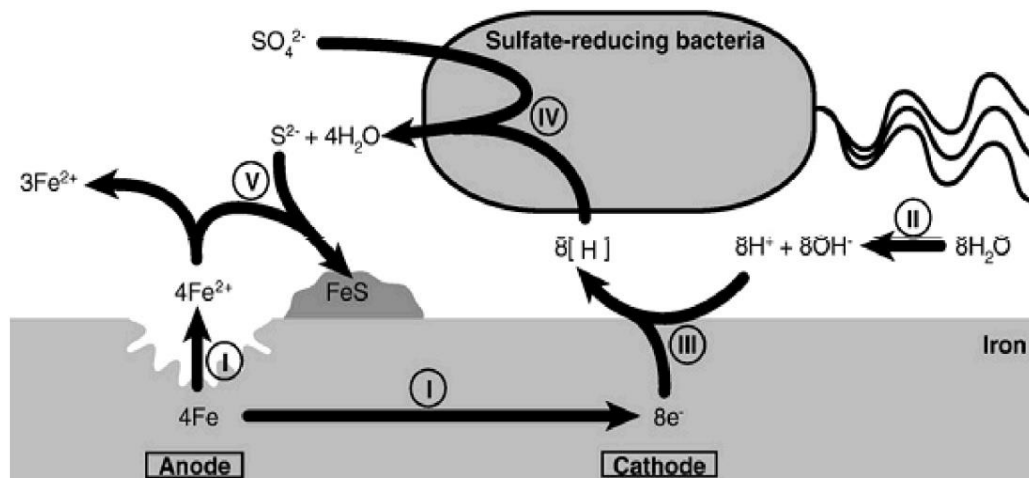
Er zijn uiteenlopende theorieën over hoe MIC precies in zijn werking gaat. De oudste en meest besproken theorie is die van de kathodische depolarisatie door *hydrogenase*. Dit is een enzym dat gebruikt wordt als katalysator bij het oxideren (en reduceren) van waterstof (Pankhania, 1988). Dit mechanisme wordt uitgevoerd door *hydrogenase*-positieve bacteriën (bijvoorbeeld *Desulfovibrio vulgaris*), de *hydrogenase*-negatief bacteriën (bijvoorbeeld *Desulfotomaculum orientis*) kunnen de kathode niet depolariseren en falen in deze theorie. De snelheid van de corrosie hangt in grote mate af van de hoeveelheid en de activiteit van het *hydrogenase*-enzym binnen de biofilm en niet van de omvang van de bacterie populatie. Dit omwille van de trage reactiesnelheid van waterstof naar H^+ en omgekeerd. Deze reactie wordt gekatalyseerd door

hydrogenase, hierdoor is het dus ook mogelijk voor SRB's om H₂ efficiënt als elektrondonor te gebruiken (Telegdi e.a., 2017).

Deze Theorie werd voor het eerst geformuleerd door Von Wolzogen Kühr en van der Vlugt in 1934. *Microbiologically influenced corrosion* van staal werd toegeschreven aan voornamelijk sulfaatreducerende bacteriën. De theorie is ook van toepassing bij SRB's en op andere metalen dan staal zoals aluminiumlegeringen (Kakooei, Ismail, & Ariwahjoedi, 2012a). De waterstof komt voor aan de kathode waar het waterstofion H⁺, dat is ontstaan door de splitsing van water in H⁺ en (OH)⁻, gereduceerd wordt tot waterstof (H). Waterstof komt echter niet zo in de natuur voor dus er zal zich H₂ vormen aan het oppervlak. Het gevormde waterstof blijft hangen aan het kathodische deel van het staaloppervlak waar het "geogst" wordt voor consumptie door de SRB. Dit gebruik van waterstof aan de kathode wordt kathodische depolarisatie genoemd. De elektronen die daarbij nodig zijn, komen uit het anodisch deel van het staal. In de anode van het stalen oppervlak komt 4Fe²⁺ vrij en gaan 8 elektronen naar de kathode. De uiteindelijke kathodische depolarisatie vindt plaats wanneer de waterstof gebruikt zal worden in de reductie van sulfaat (SO₄²⁻) en sulfide (HS⁻) en water (H₂O) zullen vormen. De snelheid van de corrosie is hierbij niet afhankelijk van de hoeveelheid H₂ die geconsumeerd wordt door de bacterie maar wel door de reactie van HS⁻ met het ijzer.

In de totale reactie is er vorming van FeS en Fe(OH)₂. Een kwart van de corrosieproducten die aan de anode voortkomen uit de oplossing van ijzer 2+ is FeS. Figuur 4 geeft de loop van al deze reacties duidelijk weer. In Tabel 1 zijn de bijpassende reacties te vinden. IJzersulfide zal neerslaan en zich kathodisch gedragen. Daarmee wordt de corrosievorming nog meer bevorderd. Ook kan deze zorgen voor een kleine lokale verlaging in pH waardoor passieveringslagen makkelijker worden afgebroken. Hier ontstaat dan een anodische plek op het staal waardoor, samen met de

kathodische FeS een corrosiecel ontstaat. De andere driekwart van het ijzer zal het goed oplosbare ijzerhydroxide Fe(OH)₂ vormen.



Figuur 4 Scheme of iron corrosion by SRB based on reactions as suggested by the cathodic depolarization theory

Bron: Kakooei e.a. (2012b)

Tabel 1 Reacties bij kathodische depolarisatie

Bron: Kakooei e.a. (2012)

De anodische reactie (I)	$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$
Water dissociatie (II)	$8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + 8\text{OH}^-$
Kathodische reactie (III)	$8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 8\text{H} \rightarrow 4\text{H}_2$
Waterstof oxidatie (IV)	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
Corrosieproduct 1 (V)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}^+$
Corrosieproduct 2	$3\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$
Totale reactie	$4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeS} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$

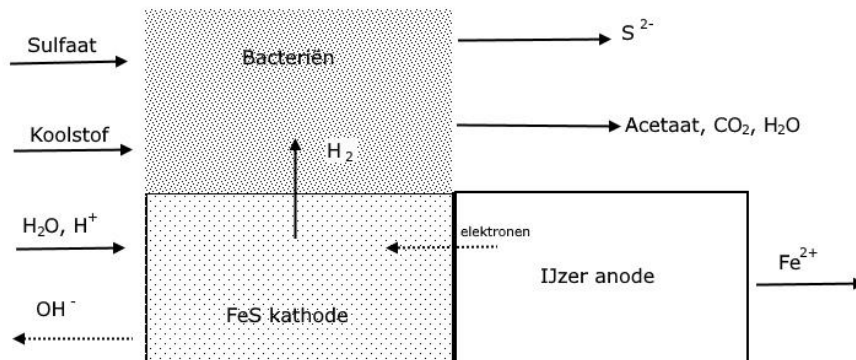
Waarbij de “waterstof oxidatie” reactie uit Tabel 1 zorgt voor de depolarisatie van het kathodische waterstof. Aan de kathodische zijde wordt er continu sulfaat naar sulfide gereduceerd door het gebruik van het waterstof. In een binding met H⁺ wordt H₂S gevormd, terwijl aan de anodische zijde Fe²⁺ vrijkomt. Een kwart van dit ijzerion zal reageren met

het waterstofsulfide en zal neerslaan als ijzersulfide (FeS). De rest zal in combinatie met CO₂ en waterstofcarbonaat (HCO₃⁻) neerslaan als FeCO₃ en in geval van afwezigheid van waterstofcarbonaat als Fe(OH)₂ (Kakoei e.a., 2012a).

2.3.2 King & Miller mechanisme

In deze theorie gaat men ervan uit dat de corrosie het gevolg is van de galvanische cel die ontstaan is tussen het staal en het ijzersulfide (FeS) en wordt weergegeven op Figuur 5. De waterstofionen die in de kathodische depolarisatie aan het staaloppervlak gereduceerd werden tot moleculaire waterstof (H₂) worden in deze theorie gereduceerd aan het oppervlak van het FeS. De elektronen vloeien door van het Fe⁰ naar het kathodische FeS. In deze theorie is de grote oorzaak van corrosie de galvanische cel Fe in combinatie met FeS en is de rol van de SRB het aanvoeren van FeS. In deze theorie is geen sprake van *hydrogenase* (Telegdi e.a., 2017). De kracht van dit mechanisme is afhankelijk van de concentratie Fe²⁺ in het medium. Wanneer de concentratie ervan zodanig hoog is breekt de ijzersulfide beschermlaag boven de anode waardoor corrosie versneld wordt (Kakoei e.a., 2012a).

Het grote verschil met kathodische depolarisatie ligt dus bij de rol die de SRB zou spelen. Waar deze bij de kathodische depolarisatie de rol van kathodische reactor had, is deze bij de King & Miller theorie eerder het aanmaken van FeS zodanig dat de elektrochemische reactie in galvanische cel (Fe/FeS) niet stil valt (Telegdi e.a., 2017).



Figuur 5 King & Miller mechanisme
Bron: bewerkt naar Kakooei e.a.(2012)

2.3.3 Biocatalytic cathodic sulfate reduction

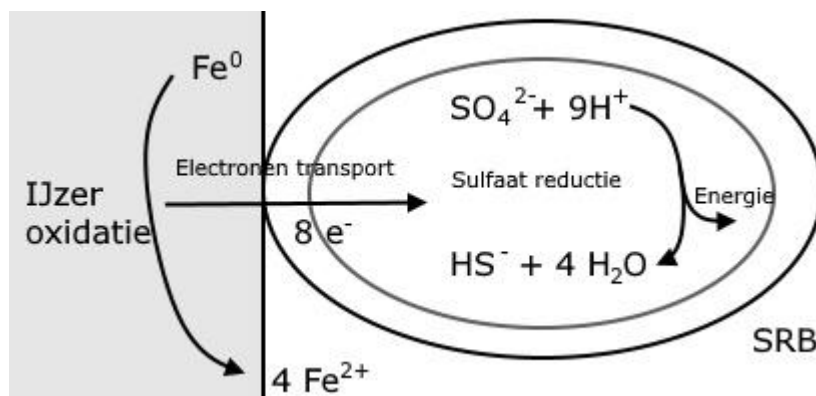
Een derde en recentere theorie is die van *biocatalytic cathodic sulfate reduction* (BCSR). Hierbij gaat men ervan uit dat de SRB cellen die tegen het staal aan plakken bij gebrek aan donoren (organisch materiaal en waterstof) elektronen gaan onttrekken van het ijzer zelf (in de vorm van Fe⁰). De directe onttrekking van ijzerionen aan het staal wordt weergegeven in Figuur 6. Hierbij oxideert de SRB zelf het staal en benut deze het voor zijn eigen energiewinst (Kakooei e.a., 2012a; Telegdi e.a., 2017) .

Tabel 2 BCSR reactie

Bron Kakooei e.a. (2012a)

Anodische reactie	$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}(2+) + 8\text{e}^-$
Kathodische reactie	$\text{SO}_4^{(2-)} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

Waarbij in de kathodische reactie de half reactie van sulfaat naar sulfiet staat die gekatalyseerd wordt door de biofilm (Tabel 2). De snelheid van de kathodische en anodische reactie is ongeveer dezelfde waardoor er vanuit kan gegaan worden dat deze de snelheid van de MIC bepalen (Kakoei e.a., 2012a). Dit proces kan maar door enkele specifieke soorten SBR uitgevoerd worden en wordt ook wel *electrical microbial influenced corrosion* of EMIC genoemd (Mertens & Beladjal, 2015). De aanmaak van H₂ door de reactie van ijzer (Fe⁰) met water (H₂O) is zodanig traag dat de bacterie een elektron bij het ijzer zelf gaat wegnemen (Natarajan, 2018). Om de voorziening van elektronen te behouden is een grotere negatieve spanning nodig om de hogere weerstand van de biofilm te kunnen overbruggen (Kakoei e.a., 2012a).



Figuur 6 Mechanisme voor directe ijzeroxidatie

Bron: bewerkt naar Xu & Gu (2014)

Chen e.a. (2015) en Xu & Gu (2014) verwijzen naar onderzoeken die gebeurd zijn met een bepaalde SRB soort (*Desulfovibrio vulgaris*) die bij een gebrek aan organisch materiaal zijn elektronen zou halen door directe oxidatie van ijzer. Hierbij zou de corrosie een pak agressiever worden. Dit kan voorkomen in biofilms die *hydrogenase*-negatief zijn en dus waar de SRB niet op de tussenkomst van waterstof kan berusten als elektronendonor. In deze gevallen moeten de elektronen afkomstig zijn

van organisch materiaal zoals lactaten en acetaten (Chen e.a., 2015; Xu & Gu, 2014).

Uit de resultaten van de testen van Xu & Gu (2014) is af te leiden dat bij een vermindering van organische voedingsstoffen (90%, 99% minder organische voedingsstoffen) de corrosie agressiever wordt. Bij een totale uithongering (100% minder organische voedingsstoffen) overleven de cellen niet verder en komt minder corrosie voor. Na zeven dagen waren er minder cellen aan het oppervlak van het staal dan in die van het controlemiddel (zonder uithongering van organische voedingsstoffen), maar de putten die gevormd werden door de SRB waren significant groter. Zo waren ze breder maar relatief minder diep dan degene die op het staal uit het controlemiddel te vinden waren. Ook het gewichtsverlies was significant hoger bij de stalen waar 90% en 99% van de voedingsstoffen waren weggenomen. De hoogste waarden van gewichtsverlies en putdieptes werden waargenomen bij het medium met 90% minder voedingsstoffen. De uithongering van de bacterie heeft dus een directe invloed op de elektrochemische MIC. Ook zal de uithongering zorgen voor een verminderde uitscheiding van corrosieve producten zoals H_2S . Uit het onderzoek blijkt dus dat de chemische MIC niet de dominante oorzaak was van de corrosie (Xu & Gu, 2014).

Verder bevestigen Chen e.a., 2015 dat het langdurig overleven van de *Desulfovibrio vulgaris* mogelijk is. De putcorrosie is het directe gevolg van de bevestiging van de cellen aan het staaloppervlak, dit is nodig voor de langdurige overleving van de cellen door het gebruik van ijzer als elektrondonor. Cellen die verder van het oppervlak gelegen waren konden ook overleven door zich te bevestigen aan halfgeleidende FeS korst (Chen e.a., 2015).

2.4 Accelerated low water corrosion

Accelerated low water corrosion is een corrosieverschijnsel dat men terugvindt op de laagwaterlijn van onbeschermde stalen havenstructuren en infrastructuren. Deze verschijning heeft een corrosiesnelheid van 0,3mm tot wel 1mm per jaar. Er is een opvallende waarneming in het corrosiepatroon. Op deze lijn lijkt de corrosie sneller en harder toe te slaan dan de gedeeltes die volledig en constant aan het water zijn blootgesteld. ALWC komt voor in de vorm van grote blaren rond de laagwaterlijn. Deze “blaren” zijn de corrosieresten van zwavelreducerende en zwavel- en ijzeroxiderende bacteriën. Het fenomeen komt in alle klimaten rond de wereld voor en is een vorm van MIC. (Beech & Campbell, 2008; Mertens & Beladjal, 2015)

Corrosievorming langs de waterkant kan opgedeeld worden in verschillende zones. Atmosferisch, *splash*, *tidal*, *water* en *mud* zones. De corrosiesnelheid hiervan hangt af van het zuurstofgehalte.

In de atmosferische zone is de corrosiesnelheid sterk afhankelijk van het zoutgehalte van het water waar ze bij ligt en de blootstelling aan wind en vocht. Door het hygroscopische effect van magnesium- en calciumchlorides blijft het oppervlak vochtig en dit draagt bij aan de corrosie. De corrosiesnelheid bedraagt hier ongeveer 0,1mm per jaar. Dit is laag ten opzichte van de plaatsen die continu ondergedompeld zijn (Mertens & Beladjal, 2015).

De *splash* zone is de zone die zich juist boven de hoogwaterlijn bevindt. Deze zone wordt dus regelmatig blootgesteld aan water maar bevindt zich wel nog constant in lucht. Door deze veelvoudige blootstelling aan water versnelt het corrosieproces. Zeker in combinatie met zout water en wind. Hierdoor groeit de corrosiesnelheid tot 0,3 mm per jaar (Mertens & Beladjal, 2015).

De *tidal* (getij) zone is de zone die afwisselend aan lucht en aan water is blootgesteld. De bovenste helft hiervan, meer blootgesteld aan de lucht, gaat een hogere corrosiesnelheid vertonen dan de lagere helft. Daardoor gaat de hogere helft zich eerder anodisch gedragen tegenover de lagere zone die zich eerder kathodisch gedraagt. Men vindt hier corrosiesnelheden van respectievelijk 0,2 mm per jaar en 0,1 mm per jaar (Mertens & Beladjal, 2015).

De corrosiesnelheid op de volledig ondergedompelde (*water*) zone is afhankelijk van de beschikbare zuurstof. De zuurstofconcentratie neemt af met een toenemende diepte. Hierdoor gaat de corrosieontwikkeling ook afnemen met toenemende diepte.

In de *mud* zone of de bodemlaag zit amper zuurstof. Hierdoor is ook de corrosiesnelheid laag. Deze kan lokaal wel hoger zijn door de aanwezigheid van concentraties waterstofsulfide.

Hieruit kan gesteld worden dat corrosie harder optreedt in de *splash* en op de laagwaterlijn. Gezien er in het kanaal Gent-Terneuzen geen natuurlijk getij zit, is de vraag of er dan gesproken kan worden over een laagwaterzone en of de corrosieverschijnselen die daar worden gevonden dan wel te wijten zijn aan ALWC. Er kan al zeker gesproken worden over een *splash zone*.

3 Onderzoeksmethoden

3.1 Het identificeren van de groepen bacteriën

Nadat er MIC werd vastgesteld, was de grote vraag natuurlijk wat die MIC veroorzaakte. Hiervoor werden BART (*Biological Activity Reaction Test*) buisjes gebruikt. Deze buisjes zijn verschillend per groep bacterie. Ze vormen een leefomgeving voor de bacterie. De buisjes dienen visueel gemonitord te worden. Er werden 2 soorten bacteriën gekweekt: de ijzer gerelateerde en de sulfaatreducerende groep. Wanneer slijmafzettingen waargenomen worden in de buisjes kan men er vanuit gaan dat de bacterie aanwezig was in het gecontroleerde medium. Hoe sneller er zich slijm vormt hoe groter de populatie van de bacterie is. Uit de test was af te leiden dat er zowel IRB als SRB aanwezig waren in het kanaal Gent-Terneuzen, de IRB waren talrijker aanwezig en het epicentrum van de besmetting was de jachthaven van Zelzate.

Er werd ook een DNA-analyse gedaan door UGent van een van de tuberkels van de Theodora IV. Hieruit bleek dat de ijzeroxiderende bacterie *Gallionella* sterk aanwezig was. Ook *Rhodanobacter* werd aangetroffen. Opvallend is het aantal waarin de *Gallionella* voorkomt. IJzeroxiderende bacteriën zijn vaak de constructeurs van de biofilm.

De ijzeroxiderende nemen 19,6% van de bacteriegemeenschap in de tuberkel voor zich en de SRB 2,3%. De Metaaloxiderende bacteriën zorgen dan ook voor de opbouw van de tuberkels.

Na een SEM/EDX (een manier om oppervlakteanalyses uit te voeren) scan werd vastgesteld dat er veel zwavel en chloor in de tuberkels zat. Dit als gevolg van corrosieproducten.

3.2 Oorzaken

Waarom deze bacteriën nu zo plots toeslaan en waarom juist in de jachthaven van Zelzate is de vraag. Mogelijke denkpistes zijn: uitstoot van industrie brengt de bacteriën de nodige voedingsstoffen om gunstig te leven. De samenstelling van het kanaalwater is misschien ook veranderd? Er wordt van uitgegaan dat al de bacteriën die een rol spelen bij MIC al in het kanaalwater aanwezig waren maar dat de samenstelling van de kolonies veranderd zou zijn door een verandering in het leefmilieu. Hierdoor zou er een plotse opwelling kunnen ontstaan zijn en kan de natuurlijke balans naar een ander evenwicht verschoven zijn. Al deze bacteriën komen wel het liefst voor in een omgeving met een neutrale pH.

3.2.1 Water in het kanaal Gent-Terneuzen

Het water in kanaal Gent-Terneuzen is brak waardoor er dus onder andere Cl^- anionen aanwezig zijn. Het is ook geweten dat het chloridegehalte schommelingen vertoont met een cyclus van ongeveer een jaar. In de zomer daalt de aanvoer van zoetwater dus stijgt de zoutconcentratie, in de winter is er dan weer een aanvoer dus daalt de concentratie. De minima en maxima zijn niet constant en verschillen van jaar tot jaar. De saliniteit van het water in het kanaal varieert met de seizoenen, theoretisch gezien zou het in de winter lager moeten liggen. De gemiddelde dichtheid over de jaren heen is $1,002 \text{ t/m}^3$ met een stijging naar Terneuzen en een daling in de richting van Gent. Afgelopen zomers (2018, 2019, 2020) zakte het peil tot onder het alarmniveau en stegen de chlorideconcentraties dus zonder aanvoer van zoet water. De

concentraties stijgen in de richting van Terneuzen en ze nemen ook toe met de diepte. Tijdens de wintermaanden is de saliniteit van het hele kanaal ook lager door de aanvoer van zoet water (23g.nl, 2021). De vraag is dan of dit een mogelijke invloed heeft op de plotse verschijningen van MIC.

Er werden verschillende stalen afgenomen voor verder onderzoek. Dit gebeurt door de KU Leuven. Daar werd het kanaalwater gesteriliseerd om een versnelde corrosietest uit te voeren zonder microbiologische invloed. Göcze (2022) liet de metingen 100 uren lopen waarna ze het verloop van de corrosiesnelheid in kaart kon brengen. De gemiddelde snelheid die er gemeten werd was 0,0485 mm/jaar. Dit is een hoge waarde wanneer deze vergeleken wordt met het genormaliseerde gemiddelde van de corrosiesnelheid in zoetwater die ongeveer 0,02 mm/jaar bedraagt. Echter is het water van het kanaal Gent – Terneuzen brak (densiteit van ongeveer 1,002 kg/l) en dit verklaart de hogere snelheid. De corrosiesnelheid in zeewater is gemiddeld genomen 0,1 mm/jaar, dit is vooral te wijten aan de aanwezigheid van de chloride ionen. Deze spelen dus een belangrijke rol in de corrosiesnelheid van het kanaalwater. Uit deze proef is dus gebleken dat het probleem in het kanaal wel degelijk de oorzaak vindt bij de bacteriën, aangezien de agressieve aantasting van het staal door putcorrosie geen verband houdt met de eerder normale corrosiesnelheid door het brakke water in het kanaal.

Bij een analyse van het water door Göcze (2022) kwam de hoge sulfaatconcentratie (SO_4^{2-}) aan het licht. Sulfaat wordt gebruikt door sulfaatreducerende bacteriën als eindacceptor van hun elektronentransport. De hoge concentraties zijn dan waarschijnlijk ook gunstig voor deze bacteriën. Er is ook een hoge concentratie magnesiumhydroxiden en calciumcarbonaat, twee stoffen die de vorming van corrosie kunnen inhiberen.

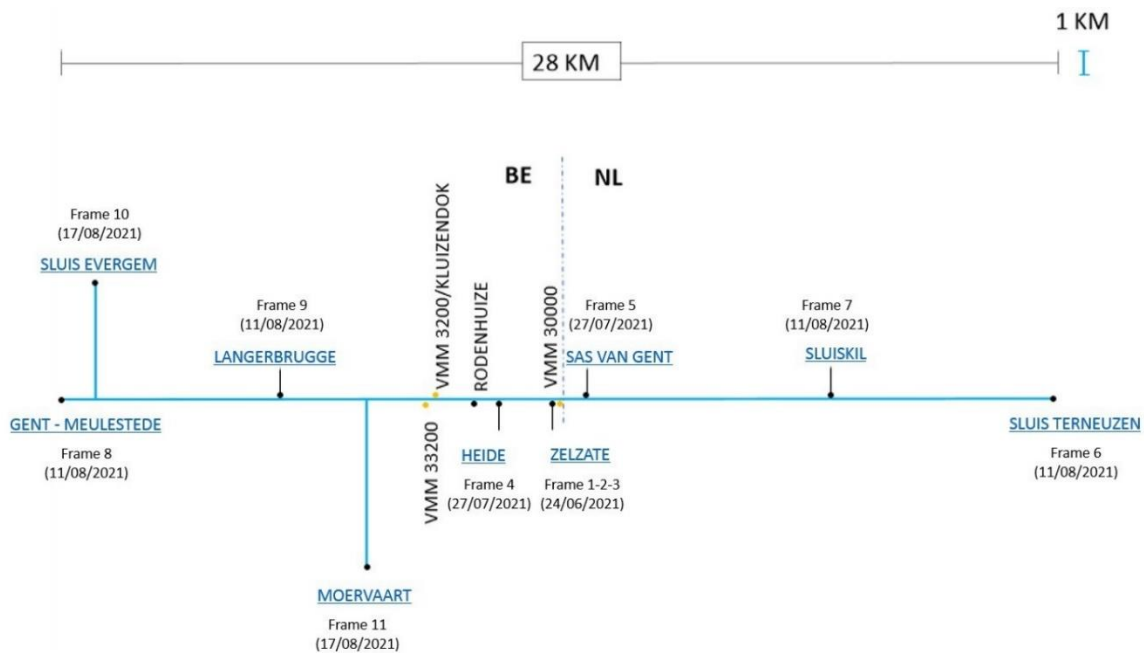
3.2.2 Shewanella

In de visvijver aan de haven werd *Shewanella* gevonden. Deze ijzerreducerende bacterie kan een rol spelen bij MIC. Ze kunnen zowel inhiberen als katalyseren. Opvallend is dat de coupons die zijn opgehangen zijn aan de kant van de afwatering van de visvijver (locatie 3) die uitmondt in de jachthaven van Zelzate in slechtere staat zijn dan de coupons uit andere plaatsen in de haven. Ook de cijfers geven aan dat er meer gewichtsverlies is bij coupons die uit die hoek komen. *Shewanella oneidensis* kan de passiveringslaag verzwakken of zelfs helemaal afbreken (Herrera & Videla, 2009).

3.3 Vooronderzoek 2021 - 2022

Voor verder onderzoek werden er coupons uit *grade A mild steel* uitgehangen over heel het kanaal Gent-Terneuzen. Dit is een veelgebruikte staalsoort in constructies vanwege zijn lage prijs en dus een goede maatstaf voor dit onderzoek. De locaties van deze frames zijn weergegeven op Figuur 7. Op elke locatie worden iedere drie maanden 4 coupons weggenomen voor onderzoek. Elk van deze coupons is gelabeld

en op voorhand gewogen. Op deze manier kan het gewichtsverlies in kaart gebracht worden.



Figuur 7 Verloop kanaal Gent-Terneuzen

Bron: eigen werk

Na het uithalen worden ze gereinigd met water op hoge druk om de slijmlagen en tuberkels te verwijderen. Daarna worden harde aangroei verwijderd met een nylon borstel. De achterblijvende kalklaag en walshuid wordt uiteindelijk weggehaald met zoutzuur (concentratie van 23%) voor een periode van 5 minuten. Na afloop van deze processen is de schade van de corrosie zeer goed te zien. Elke coupon wordt dan opnieuw gewogen en de 10 meest significante putten worden gemeten met een naaldmicronmeter. Door deze waarden te monitoren wordt de ernst van de MIC in Zelzate in kaart gebracht. De massaverliezen worden omgezet naar corrosiesnelheid (mm/jaar).

Wat al snel duidelijk werd is dat de kolonisatie van het staal door bacteriën snel ging. Binnen enkele dagen waren de eerste slijmlagen al te zien. Er is een duidelijke vorming van oranje vlekken en later ook

zwarte vlekjes. De oppervlakte onder deze vlekjes zal zich anodisch gaan gedragen en er zal zich dus op langere termijn een putje onder vormen. De niet bedekte plekken op het staal gaan zich kathodisch gedragen, daar vloeien de elektronen vanuit de putjes dus naartoe.

3.4 Onderzoek ALWC

Om het fenomeen ALWC te onderzoeken, werden er slingers met coupons uitgehangen in de jachthavens van Zelzate en Sas van Gent. Deze slingers werden vervaardigd uit een ketting van kunststof zodat de coupons die eraan werden bevestigd geen galvanische corrosie ondervonden. De coupons, uit *grade A mild steel*, werden er op gelijke afstand van elkaar aan bevestigd. Net zoals de coupons van het onderzoek uit 2021 – 2022 hebben deze coupons nog een walshuid. Per slinger werden er 25 coupons bevestigd die elk driemaal werden gewogen en voorzien van een eigen identificatienummer. De slingers hebben elk een lengte van 2 meter. De bedoeling is om de verticale distributie van corrosie in functie van de diepte van het water in kaart te brengen. Door telkens de eerste coupon boven water te hangen en de tweede half onder water worden de atmosferische- en de *splash* zones gesimuleerd. Bij het maken van de slingers werd getracht een oriëntatie aan de coupons te geven. Zo is elke coupon in de rechterbovenhoek gemarkeerd met een puntslag. De coupons werden zo gemonteerd op de kettingen dat ze geen volle 180° zouden kunnen draaien maar dat sluit niet uit dat hun oriëntatie enkele graden verschilt met de bedoelde oriëntatie. De vraag blijft natuurlijk of de coupons hun initiële oriëntatie behouden zullen hebben.

Langs het kanaal zijn er al meerdere locaties waar er eerder proeven zijn uitgehangen. Op de locaties in de jachthaven van Zelzate en Sas van Gent zijn er hierdoor al meerdere gegevens bekend van afgelopen onderzoeken. De jachthavens zijn ook beveiligd met een afgesloten hek waardoor het saboteren van proeven wordt bemoeilijkt. In samenspraak met de havenkapiteins van beide jachthavens konden de slingers daar uitgehangen worden. In de haven van Zelzate werd in 2022 ook vastgesteld dat er een significant verschil is in de corrosiesnelheid op coupons die in het midden waren uitgehangen (locatie 1) en diegene die aan de uitgang van de visvijver (locatie 3) werden uitgehangen. Dit valt mogelijk te verklaren door de aanwezigheid van de *Shewanella Oneidensis* bacterie die de passiveringslaag van het staal aantast. Van dit verschil is er in dit onderzoek ook gebruik gemaakt met als doel het verschil verder te analyseren.

Op 27 december 2022 werden de slingers uitgehangen. Zes stuks werden geplaatst in de jachthaven van Zelzate, drie hiervan in het midden van de jachthaven ("locatie 1") en de overige drie aan de uitloop van de visvijver ("locatie 3"). De andere drie werden in de jachthaven van Sas van Gent uitgehangen. Hier hingen eerder al coupons voor het initiële onderzoek. Sas van Gent bevindt zich meer naar de zee toe in vergelijking met Zelzate. Op 27 maart werden er slingers verwijderd en vervolgens ook de resultaten onderzocht. Een maand later, 29 april, werden er nogmaals uitgehaald om de resultaten na 4 maanden blootstelling te kunnen vergelijken met die na 3 maanden blootstelling.

Uit het onderzoek van Jeffrey en Melchers (2009) blijkt dat de corrosie in de *splash* zone hoger was dan op de stukken op de waterlijn en in de atmosfeer. Ook op het gedeelte juist onder de waterlijn trof men een verhoogde snelheid van corrosie aan. Hun onderzoek werd uitgevoerd in Australië waarbij stalen strips van 1 meter lang op verschillende hoogtes in het water gehangen werden. Uit dit onderzoek is gebleken dat er hoge corrosie is rond de zone waar het staal 25cm boven en onder de waterlijn

is. Er ontstaat een galvanische cel met als anode de zone onder water en kathode de zone net boven de waterlijn. Hierbij is duidelijk te zien dat de zone onder de waterlijn (+- 25cm) hevig is aangetast en de zone op en vlak boven de waterlijn vlak is. Doordat dit een geheel vormt, is er een vrije elektronentransfer mogelijk tussen de twee zones. Hogerop ligt weer een anodische zone, namelijk de *splash zone*. Door de constante vochtigheid en ventilatie gaat de oxidatie van het staal vlot. Hierdoor ontstaat weer een galvanische cel tussen de relatief anodische *splash zone* ten opzichte van de hoger gelegen en minder vochtige atmosferische zone.

Het verschil tussen het hierboven beschreven onderzoek en dat in Zelzate en Sas van Gent is dus dat het staal over de gehele diepte met elkaar verbonden is en dat hierdoor de elektronen zich vrij kunnen bewegen over de hele diepte. Ook hing de opstelling van Jeffrey en Melchers in zout water, het water in het kanaal Gent - Terneuzen is brak. De ophanging op de pontons zorgt ervoor dat de strip met het water meebeweegt en er dus niet kan gesproken worden van een tij. Zij beschrijven een hoge corrosiegraad die piekt op 25 cm boven de waterlijn. Van daar tot 40 cm boven de waterlijn was er weinig significante corrosie maar onder de waterlijn vond men wel een zone (tot 20cm onder de waterlijn) met grote pits en tot 50cm onder de waterlijn met kleinere pits. Door de strips op verschillende hoogtes op te hangen kon men een verband zien tussen de ernst van de corrosie en de blootgestelde oppervlakte boven de waterlijn. De studie toont aan dat de *splash zone* en de zone direct onder de waterlijn de meest geaffecteerd zijn.

In tegenstelling tot dit onderzoek zijn in Zelzate de coupons niet met elkaar verbonden. Hierdoor zal er een beeld gevormd worden van de verticale distributie van MIC. Daarbij is er hopelijk een verschil te zien op verschillende dieptes, zowel van corrosieverschijnselen als van aanwezigheid van bacteriekolonies. Een kleine optische inspectie na 43

dagen, ongeveer de helft van de ondergedompelde periode, laat al een duidelijke vorming van tuberkels zien. Op de slingers in Zelzate was ook te zien dat de 6^{de} en 7^{de} coupons meer bedekt zijn met kolonies en corrosieresten dan de aangrenzende coupons.

3.5 Soorten Staal

Grade A mild staal is een staal dat het meeste gebruikt wordt in de scheepsbouw. Dit door zijn relatief lage aankoopprijs en omdat het makkelijk bewerkbaar is. Het hoofdbestandsdeel is ijzer, dit wordt aangeduid met "grade A" volgens de ASTM-methode. Het staal is dus geen legering tussen verschillende metalen. In mild staal zit 0,05% tot 0,3% koolstof (massapercent). Door deze kleine hoeveelheden blijft het staal soepel, makkelijk bewerkbaar (lassen) maar daarbij verliest het uiteraard wel aan sterkte. Minder koolstof in staal zal er ook zorgen dat bij spanning in het staal het staal meer plastisch zal vervormen alvorens er een breuk optreedt.

Een andere soort die gebruikt zal worden in het COMIC onderzoek is S355. Dit is een constructiestaal, af te leiden uit de "S" die staat voor "*structural*". Ook deze staalsoort heeft een laag koolstofgehalte (max 0,23%). 355 is de vloeigrens van het staal uitgedrukt in MPa. Wanneer de spanning in het staal dus voorbij deze waarde stijgt zal het staal plastisch vervormen. Deze staalsoort wordt vaker gebruikt bij stevigere structurele constructies.

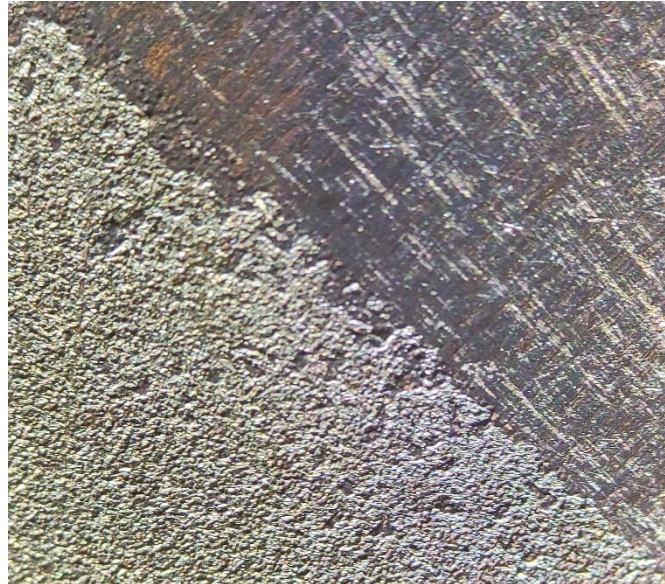
316L (1.4404) is een soort roestvrij staal met een lagere koolstofconcentratie dan 316 roestvrij staal. Dit wordt weergegeven door de "L" in de benaming. De mindere concentratie aan koolstof zorgt ervoor dat het staal makkelijker bewerkbaar is en dat het staal beter bestand is

tegen corrosie. Door de legering van staal met chroom (16,5-18,5%) en nikkel (10-13%) wordt het beschermd tegen roest. De chroom in het staal vormt een beschermingslaag.

3.5.1 Walshuid

De coupons die werden uitgehangen in het kanaal waren niet geëetst. Hierdoor waren ze nog bedekt met een walshuid. De walshuid is een laag bestaande uit ijzeroxides die gevormd wordt door het heet rollen van stalen platen. Deze laag is in een normale atmosfeer beschermend op voorwaarde dat er geen breuken in komen. Bij een breuk gaat de walshuid zich kathodisch gedragen ten opzichte van het staal. Hierdoor ontstaat een versnelde hevige corrosiereactie. Wanneer de romp van een schip voorzien wordt van een laag verf wordt deze laag ook altijd eerst verwijderd. Dit voorkomt corrosievorming onder de verflaag. Door de coupons niet eerst af te etsen heeft er dus in de eerste weken in het water van het kanaal een versnelde corrosie plaatsgevonden. Om de invloed van de walshuid op lange termijn te bestuderen werd er een extra frame uitgehangen met coupons waar de walshuid van verwijderd was door middel van HCL. Daarnaast werden er ook extra niet geëetste coupons bijgehangen om het verschil te kunnen opmeten in dezelfde omstandigheden. Deze werden op 5 november in de jachthaven van Zelzate en in Terneuzen uitgehangen. Na drie maanden zijn de eerste resultaten bekend. Op Figuur 8 is het verschil te zien tussen een geëetste coupon (links) en een niet geëetste coupon (rechts) in het water van Terneuzen. Let hierbij vooral op de regio rond de boring, deze is duidelijk meer aangetast bij de niet geëetste coupon.

Naar aanleiding van een kleinschalig onderzoek in 2022 over de vergelijking tussen staal met en zonder walshuid werd er een kleine vergelijking van oppervlak uitgevoerd tussen *Grade A* staal en gezandstraald *Grade A* staal. De ene helft van de coupon bleef in de staat



Figuur 8 close up van coupon op scheiding tussen blank en gezandstraald oppervlakte

Bron: eigen werk

zoals die geleverd was en de andere werd met een fijn straalgrit gezandstraald. Door de beide oppervlakken van dichtbij te bekijken kan er een duidelijk verschil in reliëf gezien worden. Op de ene helft is een glad egaal oppervlak te zien dat hier en daar onderbroken is door onreinheden veroorzaakt door het boorproces. Aan de andere kant is de gezandstraalde structuur te herkennen aan zijn ruwe oppervlak. Het zandstralen was nodig om de walshuid van het staal te halen om te voorkomen dat onderbrekingen in deze walshuid sterk anodisch gaan reageren. Daardoor wordt aan de hele oppervlakte de kans gegeven om anodisch of kathodisch te gaan reageren.

3.6 Reinigingsmethode

Om een zo nauwkeurig mogelijke meting van het gewicht te bekomen werden de coupons stuk voor stuk in detail gereinigd. Zo een reiniging gaat volgens onderstaande procedure.

Wanneer de coupons voor het eerst uit het water komen hangen ze vol met aangroeiing en vuil. Deze zijn gemakkelijk af te spoelen. Voor hardnekkig vuil werd gebruik gemaakt van een reiniging met hoge druk. Op Figuur 9 is een coupon te zien met aangroei na blootstelling. Als al de begroeiing verwijderd is, is er duidelijk te zien waar een coupon beschadigd is door MIC. Plekken van bloot staal stellen zich in contrast met het vuile staal waar geen aangroei op te vinden was. Dit geeft een mooi beeld van de bedekte oppervlakte. Ook geeft dit een eerste indruk van de ernst van de beschadiging, zoals te zien op Figuur 10.



Figuur 9 Voorkant van coupon R548187 voor reiniging

Bron: eigen werk

Om al de aangroei, corrosieresten en kalkaangroei die nog niet waren afgespoeld definitief te verwijderen krijgen alle coupons ook nog een behandeling in zoutzuur (23%). Door deze er gedurende 5 minuten in te

laten zitten worden alle resten die de meetresultaten nog kunnen beïnvloeden verwijderd. Na het spoelen met gedemineraliseerd water, om de resten zoutzuuroplossing weg te krijgen, worden de coupons gedroogd, van hun label ontdaan en gewogen. Na de weging worden ze terug met hun label individueel verpakt en gestockeerd.

Omdat er tijdens het etsen ook staal verloren gaat worden de gemeten massaverliezen gecorrigeerd met 0,3g. Dit werd bepaald door coupons in zoutzuur te leggen voor 5 minuten en daarop het massaverlies te bepalen. Het gemiddelde hiervan was 0,3g en dit werd dus als standaard genomen.



*Figuur 10 Voorkant van coupon R548187 na
afspoelen onder hoge druk*

Bron: eigen werk

3.7 Corrosiesnelheid

Nu het massaverlies gekend is, kan de corrosiesnelheid berekend worden. Door deze dan te vergelijken met algemene normen van corrosiesnelheid kan bepaald worden of er in het water van het kanaal

kan gesproken worden over een versnelde corrosie. De snelheid die hier berekend wordt is enkel van toepassing bij algemene oppervlaktecorrosie en brengt dus geen pitting en MIC mee in rekening. Om een algemeen beeld te schetsen van de corrosiesnelheid in het water zullen al de coupons van elke locatie, op elke diepte in rekening gebracht worden. De corrosiesnelheid wordt dan berekend aan de hand van volgende formule:

$$\text{Corrosiesnelheid (mm}^2\text{/Jaar)} = W / (A * T * D)$$

In deze formule is:

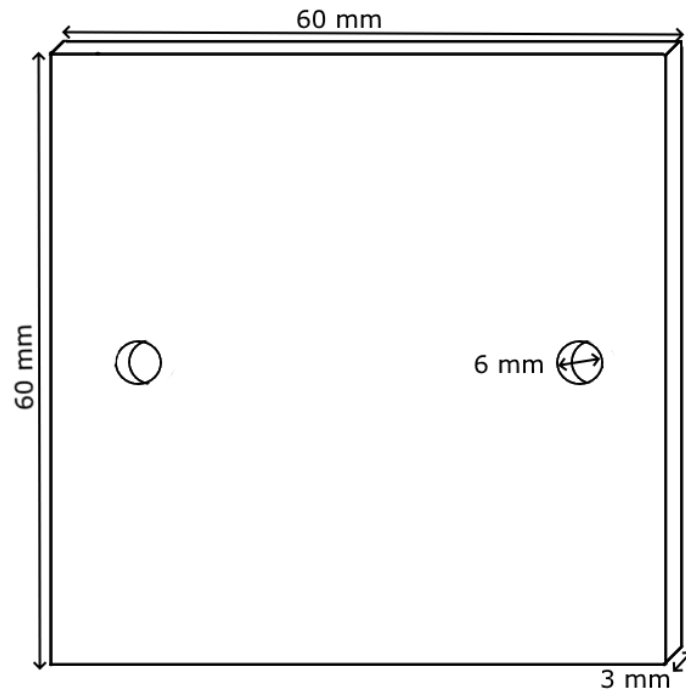
- W het gewichtsverlies
- A de oppervlakte
- T de tijd dat het oppervlakte is blootgesteld aan de omgeving
- D de dichtheid van het gebruikte metaal

De totale oppervlakte van een coupon wordt berekend als de som van:

- Twee maal de oppervlakte van 60mm op 60mm (7200 mm²)
- Vier maal de oppervlakte van de zijdes, 60mm op 3mm (720 mm²)
- Minus vier maal de oppervlakte 3mm²* π van het boorgat (-113,097 mm²)
- Twee maal de cilinderwand van het boorgat, 6mm*3mm* π (113,097 mm²)

Hieruit ontstaat de totale oppervlakte van 7920mm², visueel voorgesteld op Figuur 11.

De dichtheid van *grade A steel* bedraagt 7850kg/m³. Om makkelijker te kunnen rekenen wordt er 78,5 g/cm³ gebruikt.



Figuur 11 Afmetingen coupon gebruikt voor onderzoek

Bron: eigen werk

3.8 Statistische analyses

De onderzoeksvraag van deze thesis luidt: “is het massaverlies van staal blootgesteld aan het water van kanaal Gent-Terneuzen afhankelijk van de diepte waarop het zich bevindt”. Er werd een ANOVA uitgevoerd om te bekijken of er significante verschillen zijn tussen de locaties, de dieptes en tussen de tijd dat de coupons hebben uitgehangen. Voor de uitvoering van de ANOVA werd gebruik gemaakt van *R*, een computerprogramma dat dient voor het bereken van regressie. Hierbij worden de varianties van de verschillende parameters met elkaar vergeleken.

Om gemakkelijk te rekenen tussen de verschillende tijden wordt er een nieuwe parameter aangemaakt: de snelheid. Snelheid wordt hier

weergegeven door het quotiënt van de massaverlies over de tijd. Dit is niet de corrosiesnelheid!

Om de significantie te bepalen maakt men gebruik van de p-waarde, dit is een waarde tussen 0 en 1. Wanneer deze waarde kleiner is dan het gekozen significantieniveau (α) kan men de nulhypothese verwerpen en ervan uitgaan dat het verschil tussen de onderzochte waarden significant is. In deze testen werd gewerkt met een significantieniveau $\alpha = 0,05$. De uiteindelijke p-waarde geeft dan de kans weer dat twee of meerdere gemiddeldes gelijk zijn. Met behulp van de p-waarde wordt de nulhypothese (H_0) getoetst. ('Scribbr.nl', z.d.)

Deze luidt:

“Er is geen relatie tussen de diepte, de locatie en de tijd tegenover het massaverlies en de corrosiesnelheid op de coupons.”

Dit werd onderzocht aan de hand van volgende code en zijn varianten per vergelijking:

```
# ONE-WAY ANOVA
# -----
# analyse van massaverlies versus plaats
one.way <- aov(verlies ~ plaats, data = dataset)
summary(one.way)
TukeyHSD(one.way)
plot(one.way$residuals)
plot(one.way$residuals[1:10])

#check 1 - Homogeneity of variances
plot(one.way, 1)

#check 2 - Normality
plot(one.way, 2)
boxplot(dataset$verlies ~ dataset$plaats)
```

Vorig stuk vergelijkt telkens een onafhankelijke variabele met een afhankelijke variabele waarin de onafhankelijke variabelen de tijd, diepte en locatie zijn en de afhankelijke variabelen het massaverlies en de snelheid.

Volgend stuk geeft een meerzijdige ANOVA weer waarin het massaverlies met meerdere parameters wordt vergeleken.

```
# LINEAR MODEL
# -----
model <- lm(verlies ~ diepte + plaats + tijd, data = dataset)
summary(model)
plot(model)
```


4 Resultaten

4.1 Theodora

Op woensdag 4 mei 2022 zijn er metingen gebeurd op de romp van de Theodora IV. Hier werd het schip over de lengte in 5 ongeveer gelijke delen opgedeeld. Dit werd verder onderverdeeld in de bakboord en de stuurboord kant en in de bodemplaat (onderkant) en zijplaat (bovenkant). Later werden ook de spiegel onder de waterlijn en de *transom* bijgevoegd. Dit geeft 22 vlakken waar metingen op gebeurd zijn. In elk vlak zijn de 10 opvallendste putten uitgekozen en is de diepte ervan gemeten met een schuifmaat. Verder werd ook elk vlak beoordeeld op de spreiding en hoeveelheid van de aantasting met behulp van de *NACE assessment scale for breakdown*, een schaal waarbij men de oppervlakte vergelijkt met een voorbeeld van een aantasting om zo de omvang in te schatten. In Tabel 3 is per oppervlakte het percentage van het aangetaste oppervlak te zien en in Tabel 4 de gemiddelde diepte van de meest uitgesproken putten in millimeter (mm). Hierbij moet men weten dat de platen waaruit de Theodora IV is gebouwd 6mm dik zijn, dat wil zeggen dat op sommige plekken de putdieptes over de helft van de plaatdikte kwamen.

Tabel 3 Aantasting Theodora IV

Bron: eigen onderzoek

Oppervlaktes aangetast										
	1BB (opp & diepte)		2BB (opp & diepte)		3BB (opp & diepte)		4BB (opp & diepte)		5BB (opp & diepte)	
Boven	2%	2,10	1%	2,18	1%	2,34	5%	1,93	2%	1,41
Onder	10%	2,2	1%	1,03	2%	1,59	1%	1,37	1%	1,80

	1SB (opp & diepte)		2SB (opp & diepte)		3SB (opp & diepte)		4SB (opp & diepte)		5SB (opp & diepte)	
Boven	1%	2,04	1%	2,51	1%	2,37	1%	2,36	1%	2,28
Onder	5%	2,36	2%	1,92	2%	1,37	2%	1,77	1%	1,39

Tabel 4 Gemiddelde putdieptes per sectie

Bron: eigen onderzoek

Gemiddelde bakboord boven	1,99 mm
Gemiddelde bakboord onder	1,59 mm
Gemiddelde stuurboord boven	2,31 mm
Gemiddelde stuurboord onder	1,76 mm
Gemiddelde spiegel onder	2,46 mm
Gemiddelde spiegel boven	1,98 mm

Het valt op dat in de meeste gevallen de waarden "boven" groter zijn dan de waarden "onder". Ondanks dat de dieptewaarden van de 10 opvallendste putten dicht bij elkaar liggen moet gezegd worden dat de onderkant in een veel betere conditie was. Waar er op de bovenkant nog echt putten waren werden op de onderkant vooral kuiltjes (0,1 mm – 0,5 mm) waargenomen en waren de diepere putten minder talrijk aanwezig. Dit is vermoedelijk door de directe aanwezigheid van de aluminium anodes die op de kiel waren geplaatst (Figuur 13). Opvallend is de witte afscheiding op de anodes (Figuur 12) wat duidt op een overwerkte anode.

Er werd een gemiddeld gewichtsverlies van 20% vastgesteld, hetgeen wel normaal is na een onderdompeling van 1 jaar.



Figuur 12 Aluminium anode Theodora IV

Bron: eigen werk

Met een zuurtegraadmeting werd er een pH op de anodes van 3 vastgesteld. Normaal gesproken dient een anode een vijftal jaar eer deze vervangen moet worden. In het logboek is te zien dat de anodes in januari 2021 vernieuwd werden. De staat waarin ze zich bevonden na een jaar in gebruik geweest te zijn kan dus niet als normaal beschouwd worden. Zeker niet wanneer men weet dat het vorige paar uit 2014 dateert. Wel zit er een verschil in het materiaal dat gebruikt werd voor de anodes, waar er in 2014 zinkanodes gebruikt werden, zijn er in 2020 aluminiumanodes geplaatst. Dit was aangepast naar de saliniteit van het water waar het schip zich op die momenten bevond. Er is ook een significant verschil tussen de stuurboordkant en de bakboordkant. Hiervoor is nog geen verklaring voor. Wel is geweten dat het schip tijdens het verblijf in Zelzate bakboord aangemeerd heeft gelegen.



Figuur 13 Onderkant romp Theodora IV

Bron: eigen werk

Bij verdere inspectie van de scheepsromp viel het op dat de corrosie op de spiegel een ander corrosiepatroon had dan de rest van de romp zoals te zien valt op Figuur 14. Waar overal op de romp het grootste gedeelte van de aangetaste oppervlakte bestond uit ondiepe putten met een diameter van ongeveer 5 mm waar af en toe een diepere en bredere put in te vinden was, bestond die op de bovenkant van de spiegel uit uitsluitend diepe en brede putten. De diepere putten kwamen niet vaker voor dan op andere oppervlakken maar waren gemiddeld wel dieper dan op andere oppervlaktes. Hiervoor is wederom geen verklaring.



Figuur 14 Vergelijking corrosiepatroon op de romp (links) met corrosiepatroon op de spiegel (rechts)

Bron: eigen werk

Uit het logboek van de boot is gebleken dat de laatste coating in 2014 gelegd werd. De antifouling werd wel nog vernieuwd in 2018, 2019 en 2020. Dit om aangroei te vermijden tijdens de verblijven in het water. De coating was gemiddeld 300 micron dik, dit is 100 micron onder de aanbevolen dikte. Ook was deze in slecht staat, barsten en breuken in de laag ontstaan door het verlies van flexibiliteit en zorgen zo dat er water tot op het staal kan komen. Door veel van deze kleine foutjes in de coating kan corrosie een grote oppervlakte beschadigen.

4.2 Vooronderzoek 2021 - 2022

4.2.1 Walshuid

Tabel 5 Vergelijking van gewichtsverlies tussen geëtste en niet geëtste coupons

Bron: eigen werk

	Label	Initieel gewicht	Gewicht na blootstelling	Massaverlies (gram)	Gemiddeld massaverlies (gram)
Frame 12 (Zelzate)					
Geëtst	547711	85,46	84,01	1,14	1,14
Geëtst	547714	85,43	84,00	1,13	
Niet geëtst	547562	87,01	82,22	2,49	2,43
Niet geëtst	547563	86,38	83,71	2,37	
Frame 13 (Terneuzen)					
Geëtst	547514	84,73	82,99	1,43	1,43
Niet geëtst	547518	85,56	82,33	2,93	2,93

Gemiddeld massaverlies geëtst	1,234 gram
Gemiddeld massaverlies niet geëtst	2,6 gram

Uit deze waarden, weergegeven in Tabel 5, blijkt dat in de eerste drie maanden niet geëtste coupons tweemaal zo rap corroderen dan geëtste coupons. Uit een T-proef is af te leiden dat er wel een significant verschil is tussen de twee condities. De p-waarde van een dubbelzijdige proef bedraagt 0,006 en is dus kleiner dan 0,05, waardoor de nulhypothese verworpen kan worden. Ook de putdieptes op niet geëtste coupons is dieper dan die op geëtste. Visueel is dit ook merkbaar op Figuur 15.



Figuur 15 *Vershil in pitting tussen een niet geëtste coupon (links) en een geëtste coupon (rechts)*

Bron: eigen werk

4.2.2 Resultaten na 3 maanden

Na drie maanden werden de eerste coupons uit het water verwijderd en de resultaten verwerkt. Er werd een duidelijke versnelling van het corrosieproces vastgesteld. Het gemiddelde gewichtsverlies op de stalen coupons in de jachthaven zelf was 2,41 gram. De coupons die aan de Heide hingen hadden een verlies van 2,965 gram en degene die in Sas van Gent hingen hadden een verlies van 2,71 gram (alle waarden zijn terug te vinden in Tabel 6). Op Figuur 16 is een voorbeeld te zien van een coupon die na 3 maanden uit het kanaalwater gehaald werd. Hier is er duidelijk pitting op te zien. Opmerkelijk is dat er minder gewichtsverlies is in Zelzate dan in de twee andere locaties. Om te bekijken of dit significant is werd er een T-test uitgevoerd. Uit deze test bleek dat de waarde uit Heide wel significant verschilde met die vanuit

Zelzate en dat de hypothese, dat er geen verschil is qua corrosiesnelheid, verworpen moet worden.



Figuur 16 Aantasting op een coupon na 3 maanden blootstelling

Bron: eigen werk

Tabel 6 Massaverlies van corrosiecoupons na 3 maanden blootstelling

Bron : eigen metingen

Frame	plaats	gewichtsverlies
Frame 4	Heide	2,965 gram
Frame 5	Sas van Gent	2,71 gram
Frame 1	Zelzate 1	2,18 gram
Frame 2	Zelzate 2	2,26 gram
Frame 3	Zelzate 3	2,78 gram
Gemiddeld	Zelzate gemiddelde	2,41 gram

4.2.3 Resultaten na 6 maanden

Na zes maanden werd er een gemiddelde toename van 43% ten opzichte van het massaverliesverlies na drie maanden vastgesteld. De spreiding

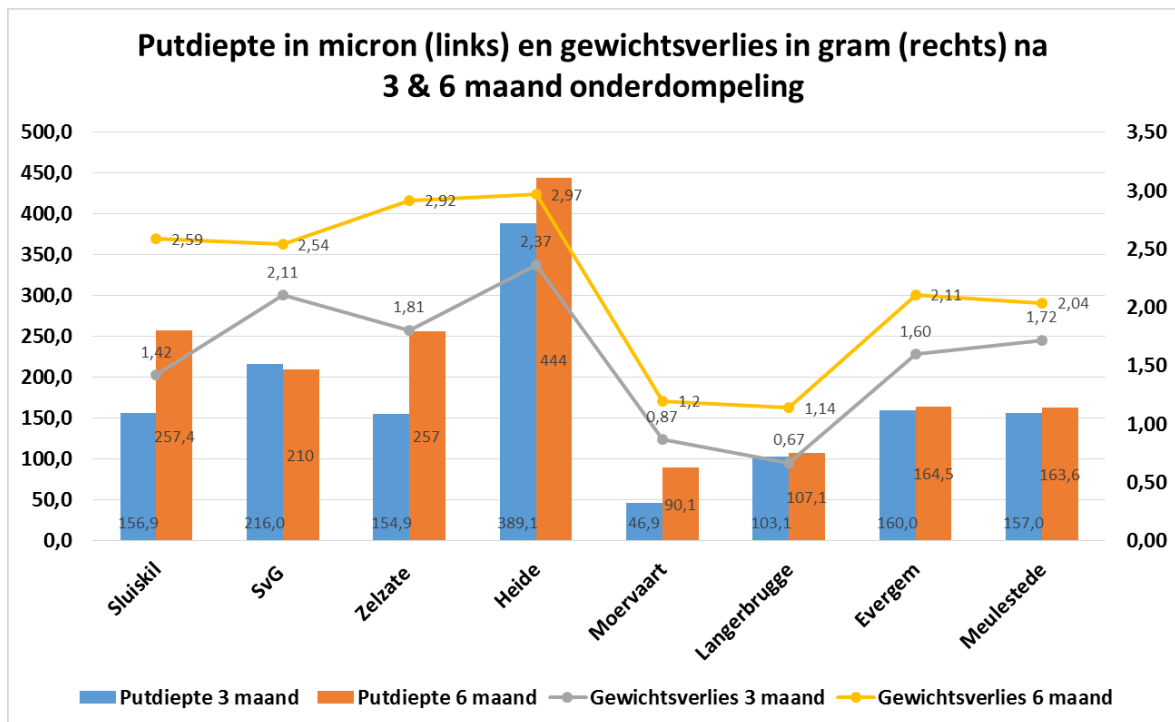
en ernst ervan is weergegeven in Figuur 18. Stroomopwaarts, aan de kant van Terneuzen, lag het gewichtsverlies en de putdiepte hoger. De grootste waarden werden bereikt aan de Heide. Iets verder stroomafwaarts dan de jachthaven van Zelzate. De agressieve pitting lijkt daarmee afgenomen te zijn. Dit is op enkele manieren te verklaren. Om te beginnen is corrosie geen lineair proces. In het begin is corrosie sterk maar naar mate van tijd gaat de snelheid en het effect afvlakken. Dit is ook afhankelijk van de omgevingsparameters zoals temperatuur, elektrolyt en pH. Tussen drie en zes maand zat de winter, de koude temperaturen kunnen een invloed gehad hebben. Onthoudt dat de eerste vaststelling van snelle corrosie in het kanaal in Juli was en er dus een aanzienlijk temperatuurverschil is met de wintermaanden.

Op Figuur 17 is een duidelijk geval van pitting op een van de coupons te zien. Langs de boorgaten is er veel schade aangezien de walshuid, die zich kathodisch gedraagt, weg is en het metaal zich daar sterk anodisch zal gedragen. Meer centraal op de coupon is ook te zien hoe de putten met elkaar verbonden zijn en in de breedte zijn uitgebreid.



Figuur 17 Aantasting op een coupon na 6 maanden blootstelling aan het kanaalwater

Bron: eigen werk

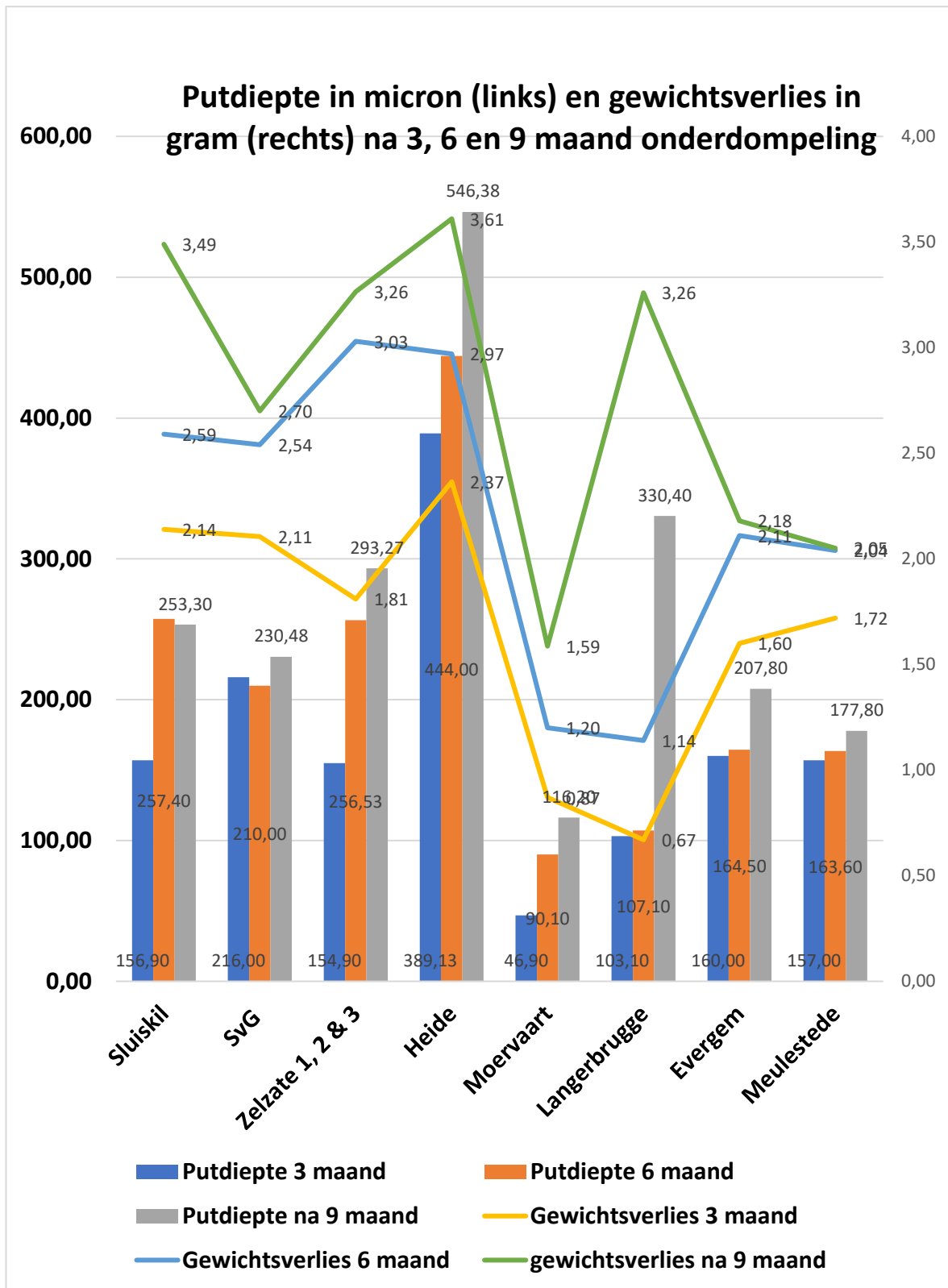


Figuur 18 Verloop putdieptes en gewichtsverlies na 6 maanden

Bron: eigen onderzoek

4.2.4 Resultaten na 9 maanden

Na een rustige periode lijkt de corrosie terug in actie te schieten. Waar gedacht werd dat de activiteit ging afnemen en stagneren is deze terug toegenomen. De plekken waar er zich de voorafgaande maanden al een duidelijke versnelde corrosie vormde, zijnde Heide en Zelzate 3, zijn weer de koplopers in de metingen na negen maanden. De putdieptes nemen over het algemeen vrijwel lineair toe (Figuur 19). Het valt op dat wanneer de putten op de coupons vergeleken worden met de putten op de romp van de Theodora IV, het jacht waar MIC voor het eerst op werd vastgesteld, er een verschil in vorm zit. De putten die te zien zijn op de coupons zijn als diepe putjes begonnen, hebben zich later in de breedte uitvergroet en hebben hierdoor een gelijdelijke verdieping in tegenstelling tot de putten op de romp van het jacht die eerder diepe rechte putten zijn.



Figuur 19 Samenvatting na 9 maanden

Bron: eigen werk

Op de moervaart, een kleiner kanaal dat uitkomt op het kanaal Gent – Terneuzen is geen spoor van bacteriële activiteit. Dit is de enige plek met afwijkend gedrag. Na negen maanden blootstelling is er nog altijd geen spoor van putcorrosie, niet door bacteriën noch door het potentiaalverschil tussen de walshuid (passieve laag) en het onderliggend staal. Daardoor zijn de coupons uit de moervaart egaal en heerst er enkel oppervlaktecorrosie. Deze geven een mooie vergelijking met de coupons van andere plaatsen! Op Figuur 20 is een coupon te zien die negen maanden in het water van de moervaart heeft gehangen.

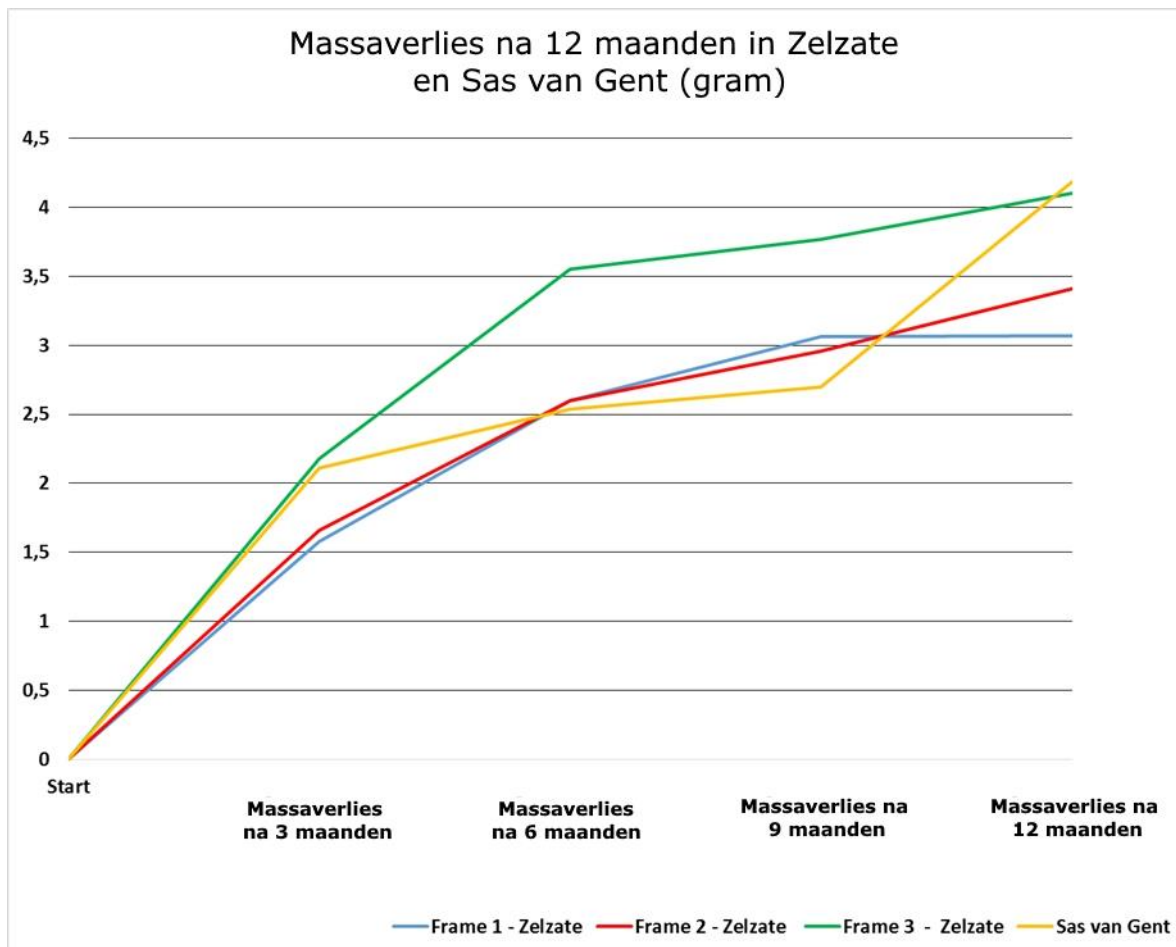


Figuur 20 Coupon zonder sporen van pitting (moervaart)

Bron: eigen werk

4.2.5 Resultaten na 12 maanden

Na twaalf maanden onderdompeling in het kanaalwater werden de volgende zaken vastgesteld: de snelheid waarmee de coupons massa verliezen vlakt enorm af bij frame 1 (Zelzate).



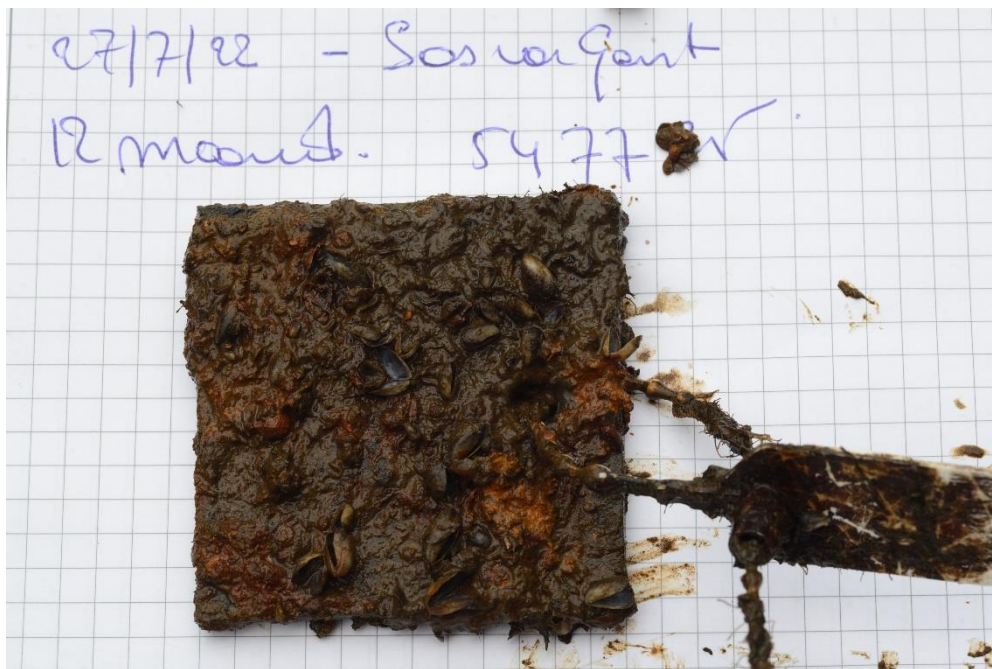
Figuur 21 Verloop massaverlies in functie van tijd

Bron: eigen werk

Frame 3, die altijd al meer massa verloor dan andere frames, blijft ongeveer in gelijke trend met de snelheid van verlies na negen maanden. Dit is ook weer te vinden bij frame 2. Er is een opvallend verschil tussen de trends in Zelzate en die in Sas van Gent. Daar is er een enorme stijging van de corrosiesnelheid in de laatste drie maanden waargenomen waar die initieel het snelst leek af te vlakken (Figuur 21). De coupons van het frame dat daar uithing vertonen opvallend veel *fouling*, te zien op Figuur 22. In het algemeen verloren de plaatjes gemiddeld 4 gram aan gewicht over een tijdspanne van twaalf maanden. De berekening voor de corrosiesnelheid van uniforme corrosie gaat als volgt:

$$\frac{4g}{\frac{0,0079g}{mm^3} * 7940mm^2 * 1 jaar} = 0,064mm/jaar$$

Hieruit blijkt dat de corrosiesnelheid voor uniforme corrosie 0,064mm/jaar bedraagt. Dit wordt vergeleken met de corrosiesnelheid die in het labo is gemeten met kanaalwater (Göcze, 2022). Deze heeft een piek van 0,101 mm/jaar maar is gemiddeld 0,0485 mm/jaar. De corrosiesnelheid met invloed van MIC op het kanaal Gent - Terneuzen is daarmee vermoedelijk sterker. Deze formule wordt enkel gebruikt voor de berekening van uniforme corrosie dus is in het geval van pitting minder relevant maar zeker niet oninteressant.



Figuur 22 Coupon uit Sas van Gent na 12 maanden

Bron: eigen werk

4.3 Resultaten ALWC

4.3.1 Visuele controle

Na 3 maanden onderdompeling in het kanaalwater werden de eerste coupons terug bovengehaald voor een analyse. Elk van deze coupons waren sterk bevuild en begroeid met oranje slijmlagen. In de slijmlagen werden zwarte harde schilfers terug gevonden die vermoedelijk corrosieresten waren zoals te zien op Figuur 23. Deze werden, nadat ze uit het water waren, droog en broos. Daardoor brokkelde ze gemakkelijk af en kwam er blank staal blootliggen. Er waren dus duidelijk sporen van bacteriële aangroei te zien. Door middel van DNA-analyse moet bevestigd worden dat het werkelijk over MIC gaat.



Figuur 23 Oranje slijmlaag na 3 maanden

Bron: eigen werk

Ondanks de begroeiing lijkt de schade mee te vallen door de afwezigheid van grote putten zoals waargenomen in het onderzoek van 2021. De

oppervlaktes zijn eerder gelijk gecorrodeerd en in niveaus verdeeld. In Figuur 24 is de vergelijking gemaakt tussen de coupons met het meeste pitting na 3 maanden blootstelling in het water van Sas van Gent in 2022 (links) en in 2023 (rechts). Daarbij valt de diepte van enkelvoudige putten op bij de coupon uit 2022 en de grote oppervlaktes met kleine kraters op de coupon uit 2023.

Na een weging werd een gemiddeld massaverlies van 2,82 gram waargenomen met een standaarddeviatie van 0,56 gram over de 75 coupons met een maximum van 4,87 gram en een minimum van 1,62 gram. Dit is het gemiddelde van alle coupons over de hele diepte en op alle drie de locaties. In Sas van Gent ligt het gemiddelde massaverlies enkele tienden hoger dan in Zelzate.



Figuur 24 *Vergelijking coupons*

Bron: eigen werk

In de tabel van bijlage 1 worden de coupons van Zelzate 1 met elkaar vergeleken. Dit om te bestuderen in hoeverre MIC zich vordert in de diepte. De afgebeelde coupons worden weergegeven van boven naar onder in de slinger. Er wordt telkens een foto getoond van de voorkant van een coupon. Deze is gemarkeerde met een puntslag in de rechter bovenhoek. In de linker tabel is de coupon te zien hoe deze in het water hing en in de rechter tabel is de coupon te zien na het reinigen met een

hogedruk reiniger. Op de afbeeldingen is te zien hoe de slijmlaag, gevormd door de bacteriën, bovenaan de slinger dik en vuil is. Dit voor de eerste 30 cm onder het wateroppervlak. De dikte van die slijmlaag neemt in kleine mate af met de diepte maar de oppervlakte en het massaverlies blijft ongeveer hetzelfde. Op het eerste zicht is er weinig verschil te zien tussen coupons die bovenaan de slinger hingen en coupons die onderaan hingen. Men zou kunnen zeggen dat er in de onderste 5-tal coupons een vermindering is van aangetast oppervlakte, omdat deze bestaat uit nog niet samengevloeiende “eilandjes”, maar dit kan niet met zekerheid worden vastgesteld. Ook valt het op dat de aangetaste oppervlakte gespreid is in de breedte en minder uitgesproken putten bevat dan de coupons uit het initiële onderzoek (2021-2022).

4.3.2 Zelzate 1

Deze locatie bevindt zich in het midden van de jachthaven. Het rek werd daar bevestigd aan het ponton met de eerste coupons boven de waterlijn. Hierdoor hangt de slinger in het diepere deel van de jachthaven vrij van obstructies. Na 43 dagen werd er een visuele controle van de coupons uitgevoerd. Het resultaat is te zien op Figuur 25 . Hier zijn duidelijk oranje vlekken op te bezichtigen die doen vermoeden aan een actieve MIC-kolonie. Na 90 dagen werd de middelste rij verwijderd voor nader

onderzoek. Onderstaande grafieken geven de boxplot van de massaverliezen en het massaverlies per diepte weer.



Figuur 25 Tussentijdse controle, Zelzate 1

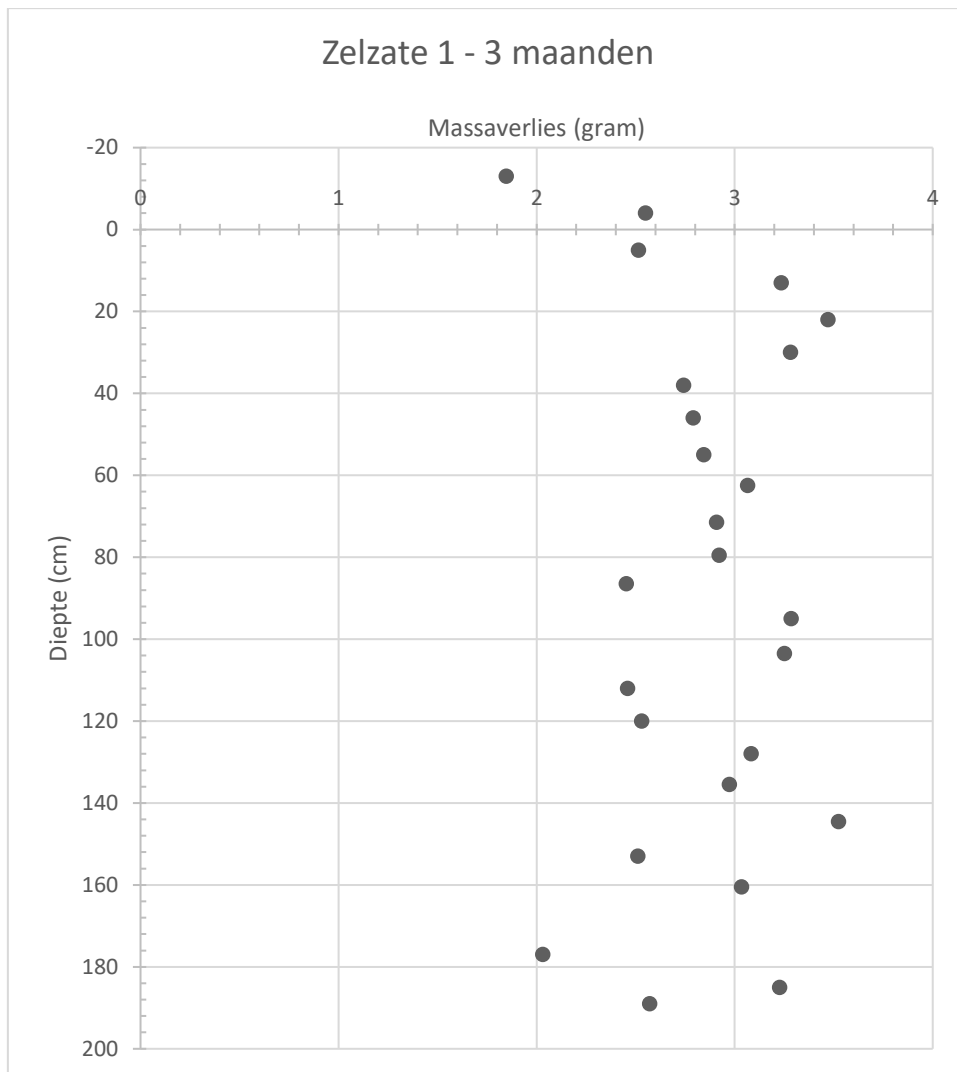
Bron: eigen werk



Figuur 26 Boxplot massaverlies Zelzate 1

Bron: eigen werk

Op Figuur 26 is te zien dat de massaverliezen die geleden zijn op de coupons toch sterk verschillen. De verliezen liggen tussen de 3,52 gram en 1,85 gram met een gemiddelde van 2,85 gram. Dit duidt op een spreiding van massaverliezen die mogelijks te verklaren zijn door de diepte waar de coupons ophingen.



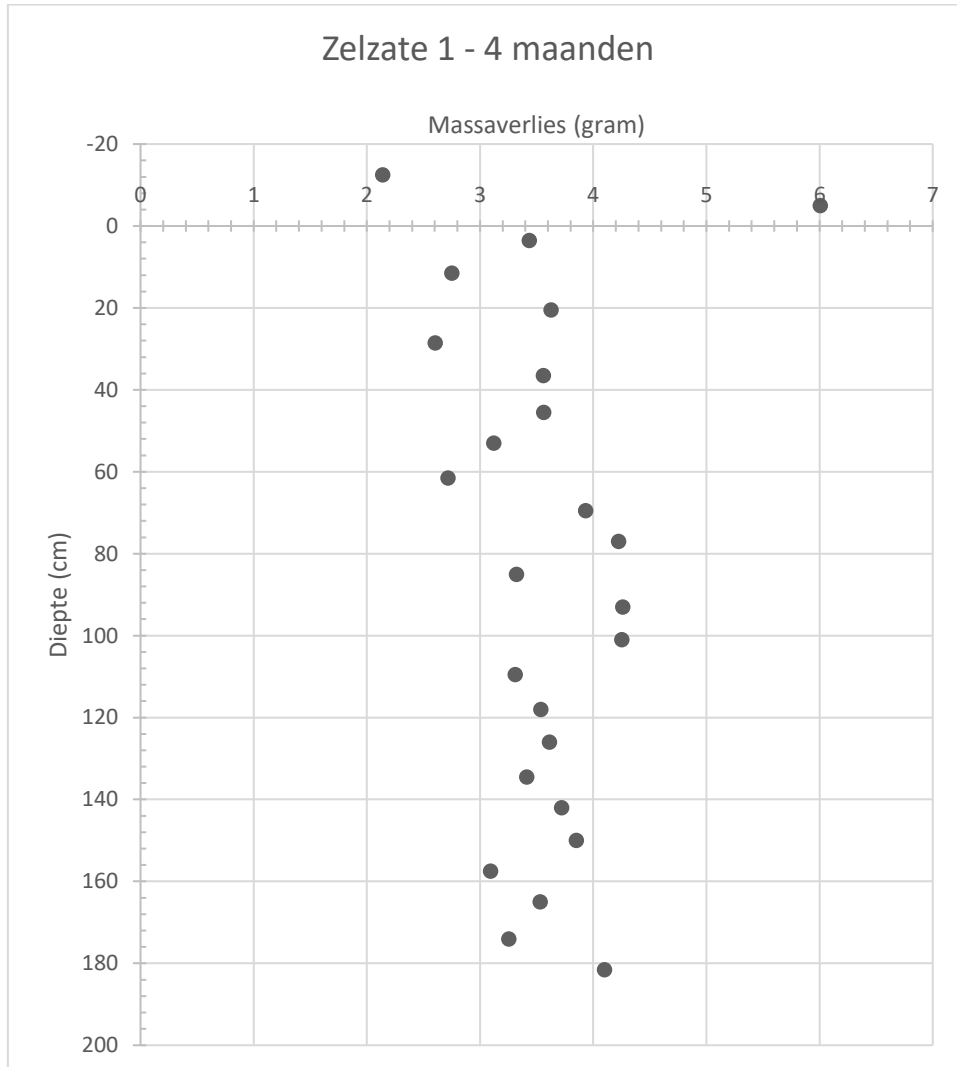
Figuur 27 Massaverlies per diepte, Zelzate 1 na 3 maanden

Bron: eigen werk

Op het scatterplot in Figuur 27 die het massaverlies per diepte weergeeft is te zien hoe in de eerste 30 cm onder de waterlijn er een groter massaverlies is. Deze wordt gevolgd door een regio van ongeveer 40 cm waar het verlies minder is. Daarna fluctueert het te veel om conclusies uit te trekken.

Na vier maanden zijn er geen duidelijke pieken te zien behalve die op 5 cm boven het wateroppervlakte. Op Figuur 28 is duidelijk te zien dat deze enorm veel massa is verloren, 6 gram op 4 maanden, dit komt overeen met een corrosiesnelheid van 0,287 mm/jaar en is dus enorm hoog. Op de metingen na 3 maanden is zo een piek nog niet te zien. Dit kan liggen

aan het effect van ALWC omdat deze coupon zich gedeeltelijk boven en gedeeltelijk onder water bevond.

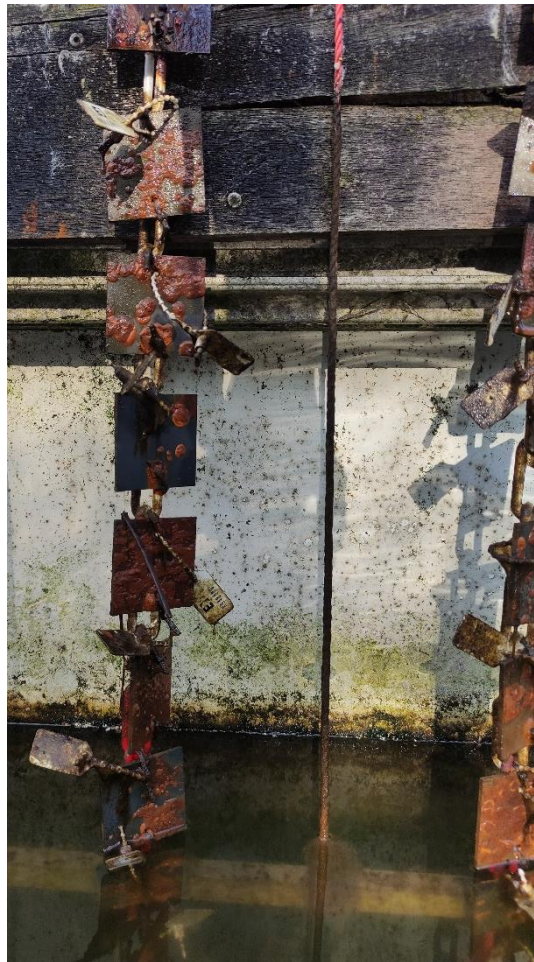


Figuur 28 Massaverlies per diepte, Zelzate 1 na 4 maanden

Bron: eigen werk

4.3.3 Zelzate 3

Deze locatie ligt ook in de jachthaven van Zelzate en bevindt zich aan de uitmonding van de visvijver. Zelzate 3 werd al herhaaldelijke keren gekozen om zijn afwijkende statistieken. Figuur 29 geeft een beeld van de aangroei op het tussentijdse controlemoment. Ook hier zijn duidelijke sporen van bacteriële aangroei.

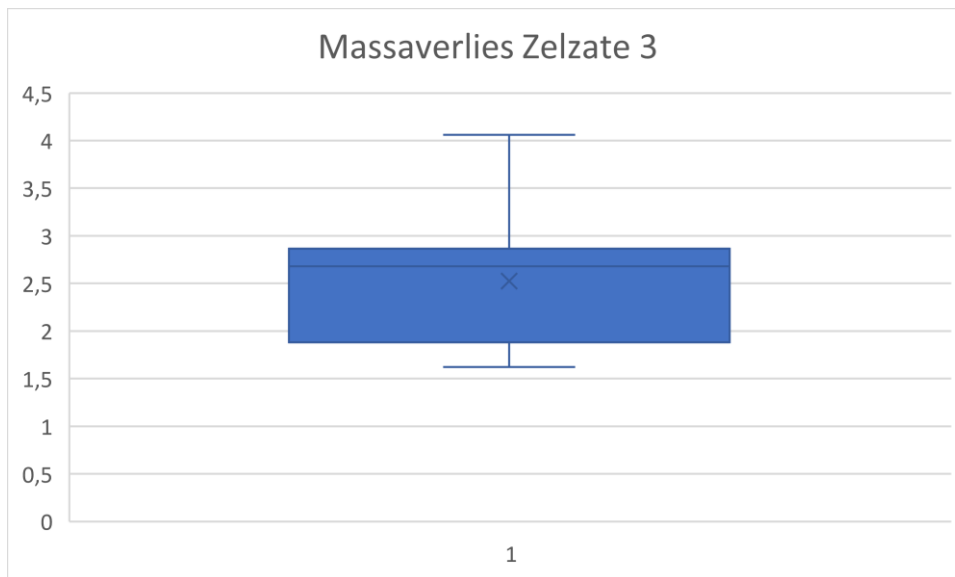


*Figuur 29 Tussentijdse controle
Zelzate 3*

Bron: eigen werk

Op Figuur 30 is te zien hoe de helft van de waarden voor het massaverlies gespreid ligt tussen de meridiaan van 2,68 gram en het minimum van 1,62 gram. Dit is een ruime marge in vergelijking met het kwart van de

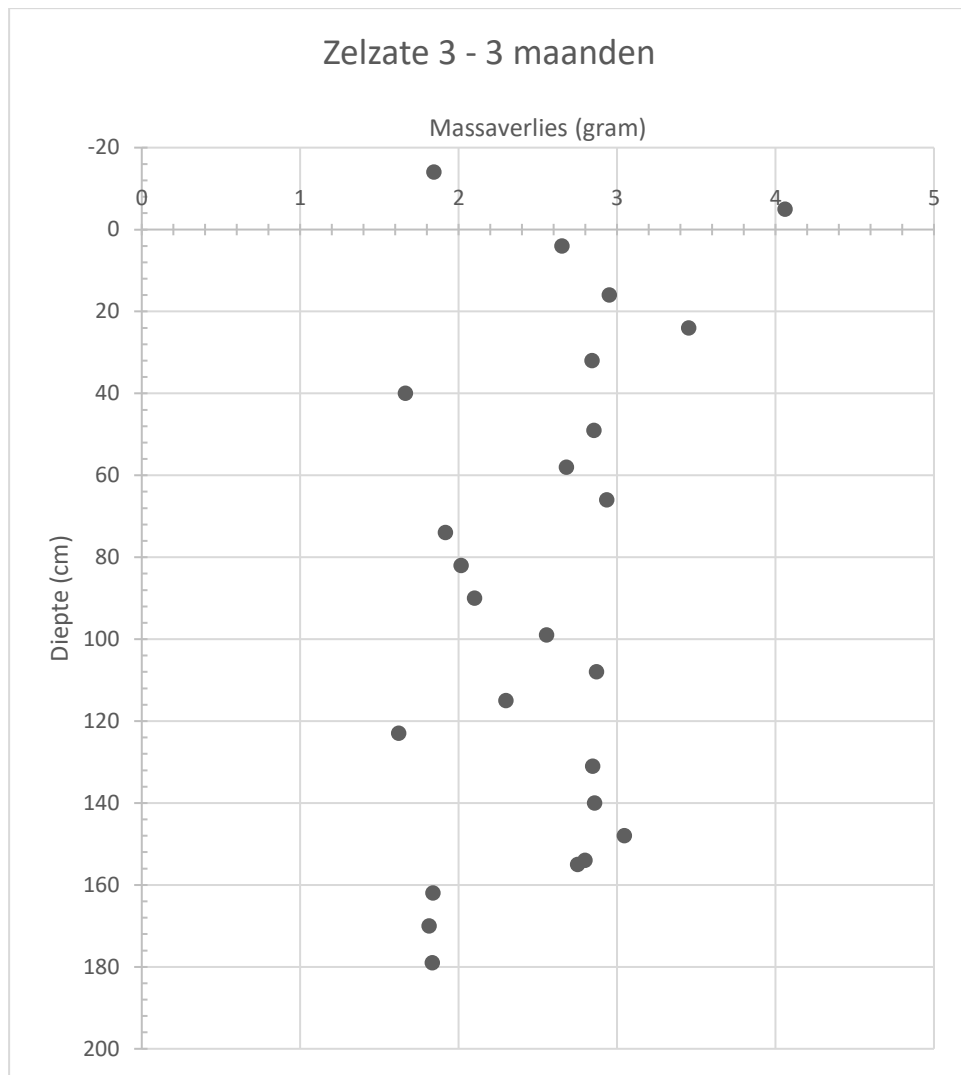
punten dat zich tussen 2,68 gram en 2,86 gram bevindt. Het bovenste kwart loopt zo hoog uit door de meting van 4,06 gram die zich op een halve gram boven de eerstvolgende bevindt en zelfs een volledige gram boven de derde hoogste waarde. Hieruit kan een interessant verband worden afgeleid tussen het massaverlies van de coupons in Zelzate 3 en de diepte waar ze ophingen.



Figuur 30 Boxplot massaverlies Zelzate 3

Bron: eigen werk

De resultaten in de grafiek in Figuur 31 fluctueren sterk dus is het moeilijk hier een conclusie uit te trekken. Buiten de onderste 3 waarnemingen is er geen stabiliteit te zien. Dit is terug te zien op de coupons zelf. Deze kwamen heel proper uit het water met amper sporen van aangroei. Na het afwassen van de aangroei werden er wel een aantal plekken zichtbaar waar het metaal gecorrodeerd was maar lang niet zo sterk als op coupons die minder diep hingen.



Figuur 31 Massaverlies per diepte Zelzate 3

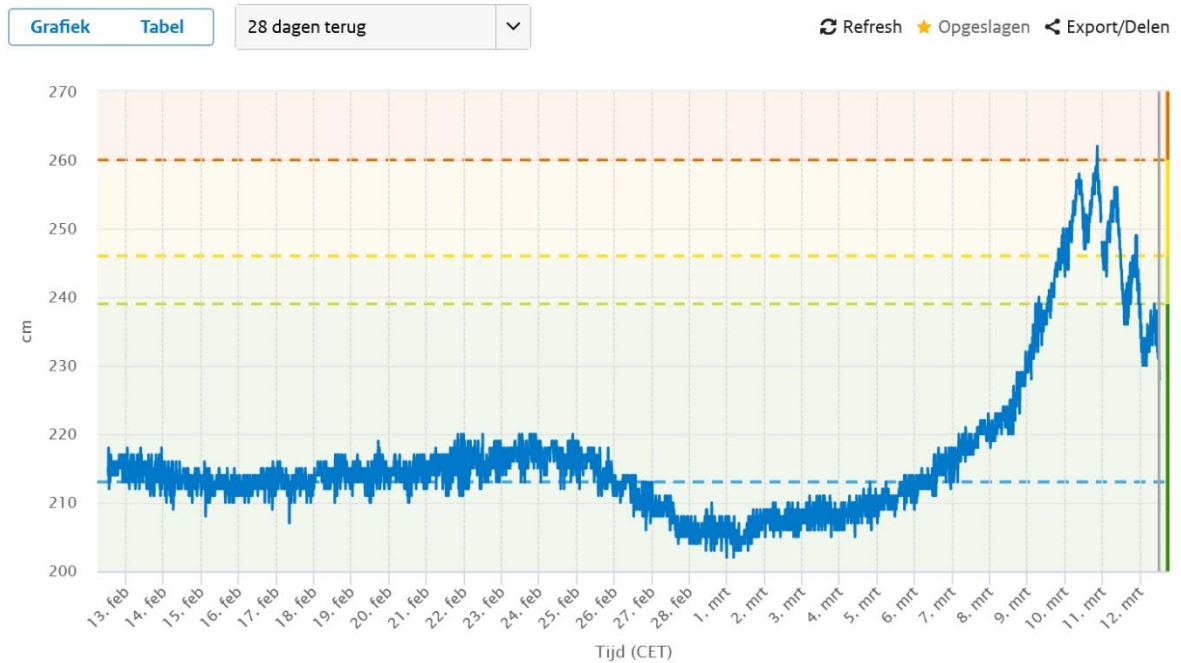
Bron: eigen werk

Door dit resultaat werd de waterhoogte gepeild op locatie Zelzate 3. Deze bedroeg op 16 april 2023 164 cm, wat wil zeggen dat de laatste 3 coupons op de bodem lagen (Figuur 33). De waterhoogte in Sas van Gent bedroeg op dat moment 213 cm boven NAP. Bij het opzoeken van de waterhoogte van de afgelopen 28 dagen is duidelijk te zien dat het peil in Sas van Gent afgelopen maand enkele malen gedaald is tot onder 200 cm boven NAP. Dit wil zeggen dat de diepte in Zelzate 3 op sommige momenten lager was dan 150 cm wat dus wil zeggen dat de laatste 4 coupons aan de slinger meerdere malen op de bodem hebben gelegen. Dit kan dus het

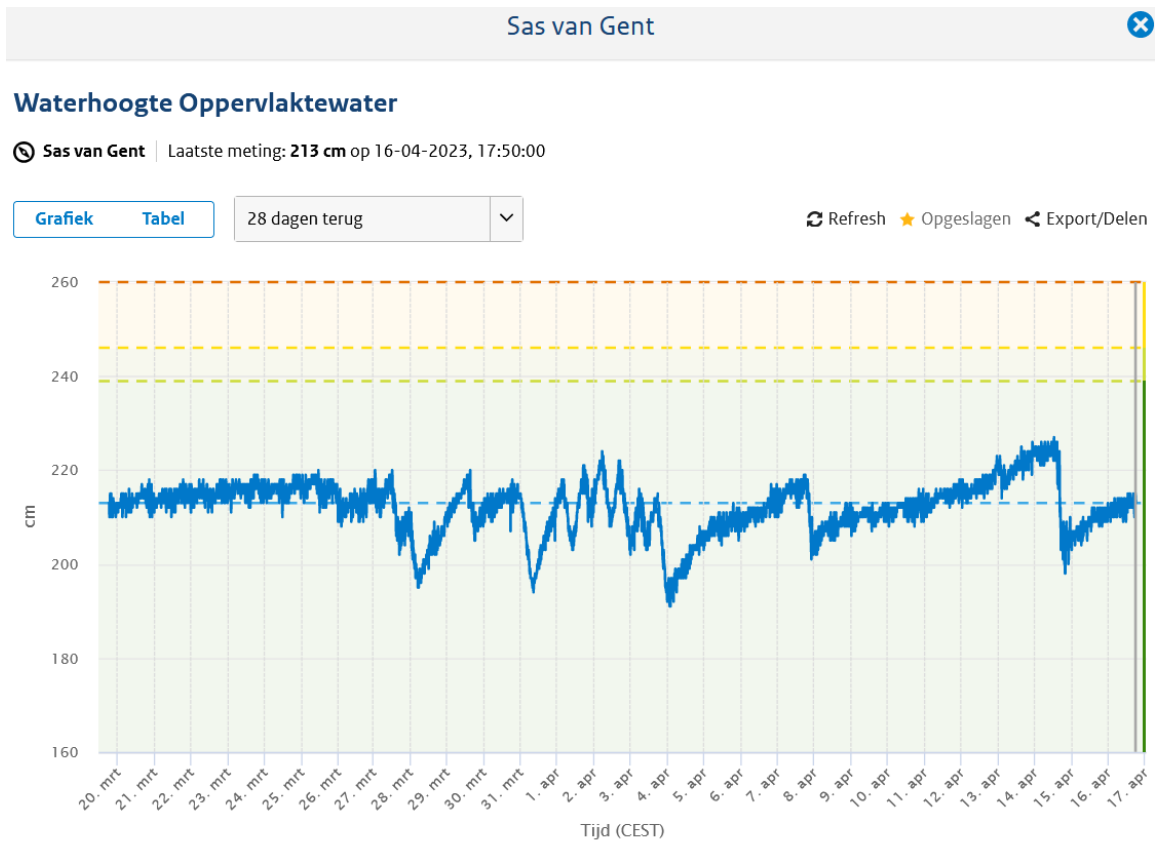
afwijkende massaverlies verklaren. Al de coupons zijn pas van de bodem wanneer het waterpeil in Sas van Gent hoger staat dan 234 cm. Dit gebeurde zelden maar tussen 8 en 12 maart werd dit wel waargenomen (Figuur 32). Het verdere verloop van de waterstand is te zien op Figuur 34.

Opvallend is dat de resultaten van de test uit 2021 - 2022 tonen dat er in Zelzate 3 meer massaverlies was dan aan de coupons die op locatie Zelzate 1 hingen. Het gemiddelde massaverlies na drie maanden bedroeg 3 g in Zelzate 3, waar het in Zelzate 1 net geen 1,5 g bedroeg. Wanneer de resultaten van de testen nu vergeleken worden is het direct duidelijk dat hier verandering is in gekomen. Zo ligt het gemiddelde van het massaverlies van de coupons die zich tussen 1,15 meter en 1,5 meter bevinden in Zelzate 3 nu op 2,624 gram en in Zelzate 1 op 2,914 gram.

Sas van Gent | Laatste meting: 228 cm op 12-03-2023, 12:00:00



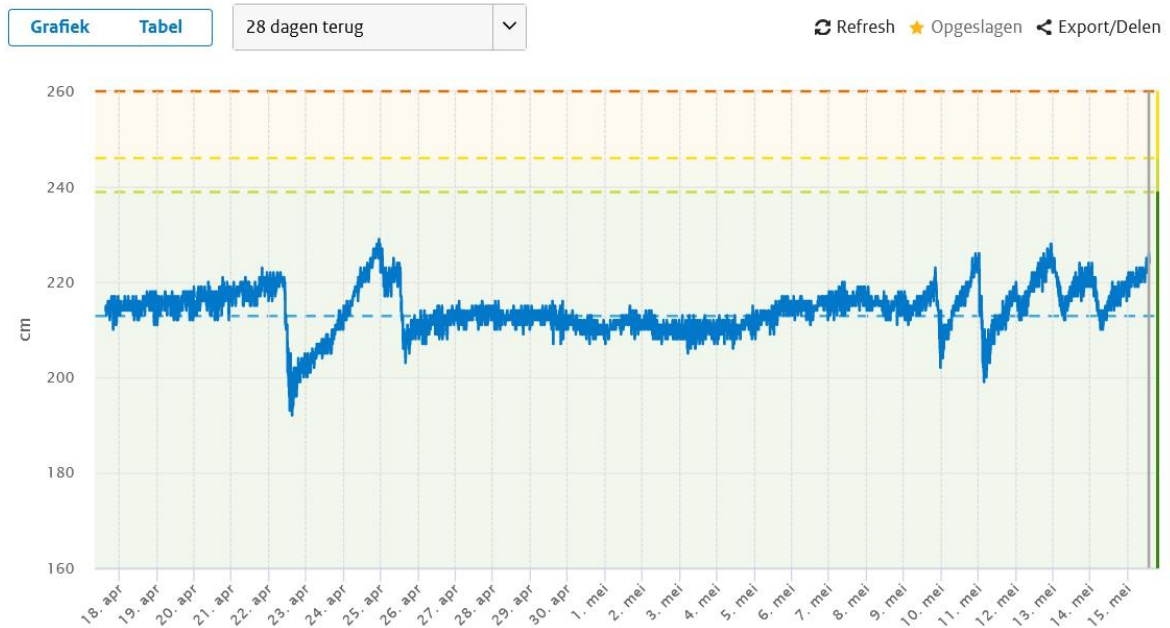
Figuur 32 Waterhoogte in Sas van Gent 14-02-2023 tot 12-03-2023



Figuur 33 Waterhoogte in Sas van Gent 20-03-2023 tot 17-04-2023

Waterhoogte Oppervlaktewater

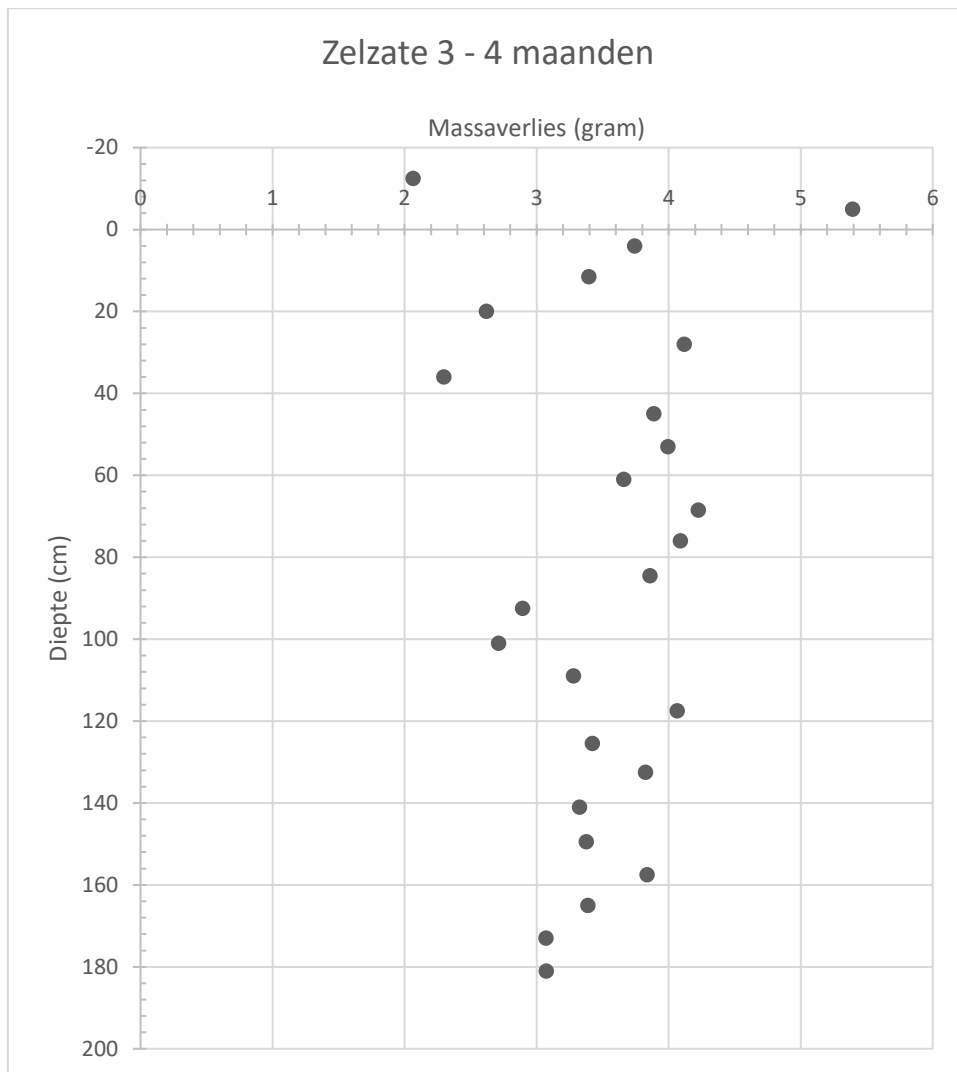
📍 Sas van Gent | Laatste meting: 224 cm op 15-05-2023, 13:30:00



Figuur 34 Waterhoogte in Sas van Gent 18-04-2023 tot 15-05-2023

Bron: ('Waterinfo', z.d.)

Wanneer de resultaten na 4 maanden onderdompeling bekeken worden zit men ook hier een piek op de coupon op de waterlijn. Deze piek zou men ok weer kunnen verklaren door ALWC. Dit was ook te zien op de vorige meting, wat het vermoeden enkel maar kan bevestigen (Figuur 35).



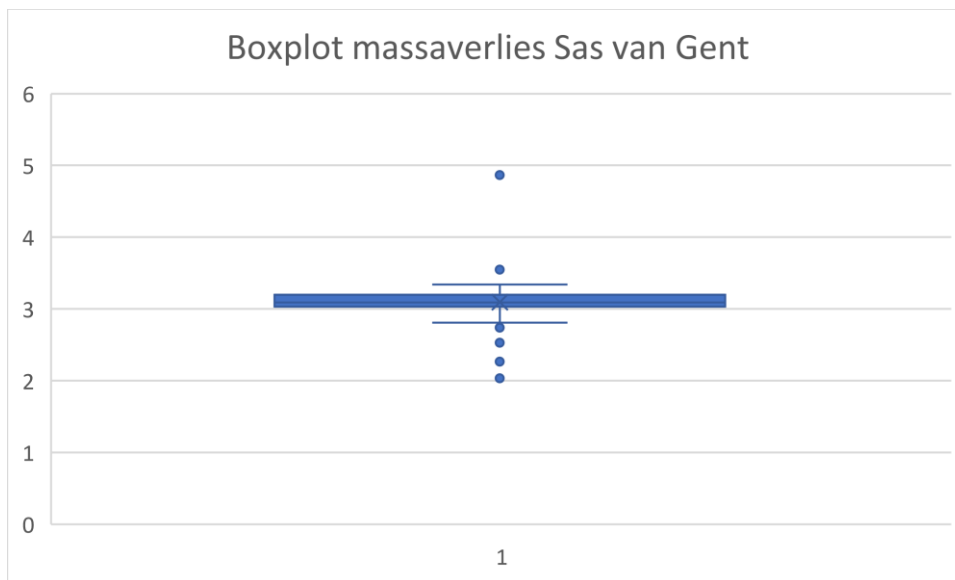
Figuur 35 Visualisatie massaverlies Zelzate 3, 4 maanden

Bron: eigen werk

4.3.4 Sas van Gent

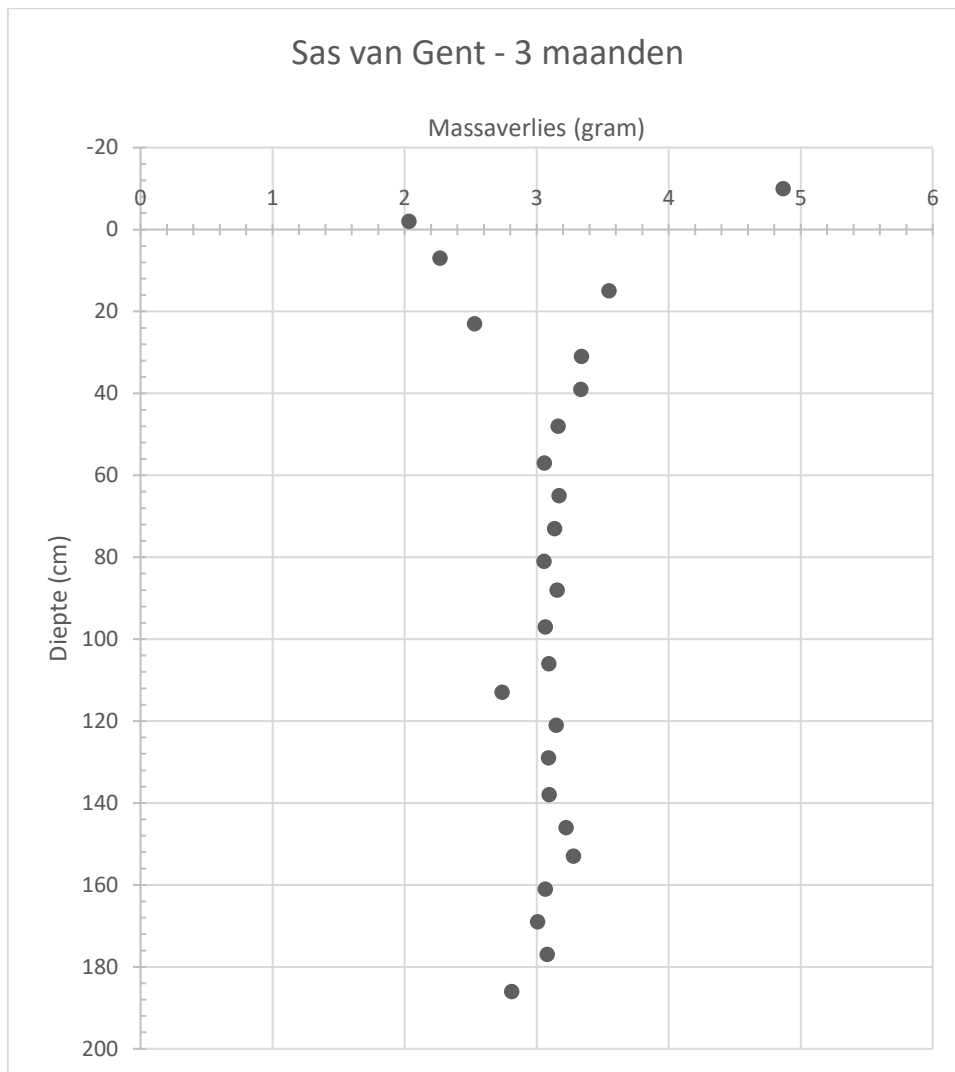
Deze laatste locatie ligt op ongeveer een kilometer van Zelzate in de richting van Terneuzen. Bij het bekijken van het massaverlies valt direct op dat deze hoger is over de gehele diepte dan in Zelzate. De meest opvallende meting is die van de coupon net boven de waterlijn. Deze verloor maar liefst 4,87 gram op slechts 90 dagen tijd. De waarden liggen

ook een pak dichter bij elkaar, zoals te zien is op Figuur 36. Het gemiddelde ligt op 3,1 gram. Opvallend aan deze boxplot zijn de uitschieters. Dit zijn er veel aangezien de data zo weinig verspreid is en dus de interkwartielafstand klein is. Dit wil zeggen dat elke waarde die zich niet tussen de 2,81 gram en 3,34 gram bevindt, wordt aanschouwd als uitschieter. Door deze spreiding wordt het moeilijk om het massaverlies te kunnen verklaren door de diepte waarop de coupons hingen.



Figuur 36 Boxplot massaverlies Sas van Gent

Bron: eigen werk



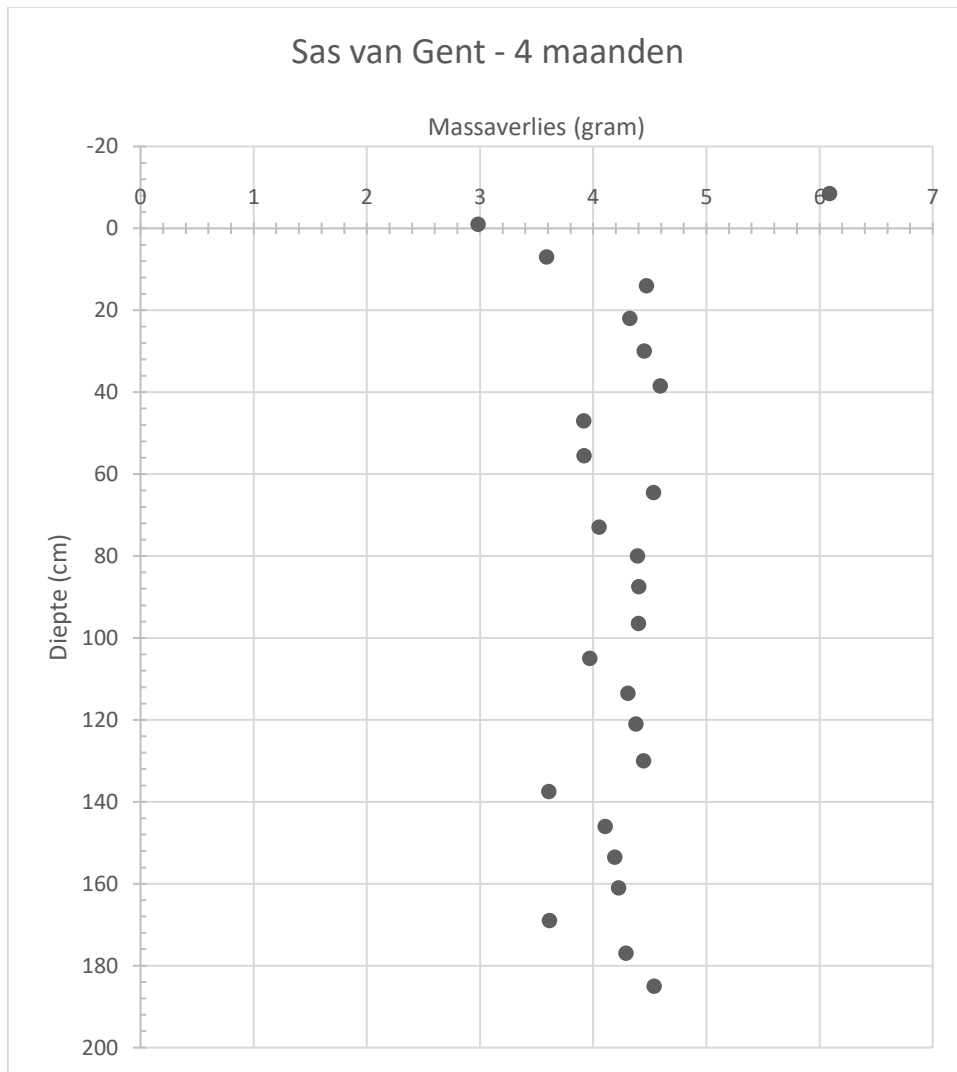
Figuur 37 Visualisatie massaverlies Sas van Gent, 3 maanden

Bron: eigen werk

Bijna op elke diepte ligt het massaverlies in Sas van Gent boven de 3 gram. Ook is er duidelijk minder fluctuatie te zien (Figuur 37). De coupons kwamen op deze locatie het meest begroeid uit het water. De grote verliezen zijn dan waarschijnlijk ook te danken aan het feit dat in Sas van Gent de coupons de grootste begroeide oppervlaktes hadden.

In Sas van Gent is er na 4 maanden weinig verandering te zien in het patroon (Figuur 38). Hierbij is de eerste coupon alweer duidelijk meer massa verloren dan de coupons onder het wateroppervlak. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat de coupon hier een 5-tal centimeter lager

hangt waardoor deze eigenlijk net boven het wateroppervlak hangt. Hierdoor hangt de tweede coupon net niet onder water en mist die daardoor de 50/50 verdeling tussen boven- en onderwater blootstelling.



Figuur 38 Visualisatie massaverlies Sas van Gent, 4 maanden

Bron: eigen werk

De tijd dat het staal werd blootgesteld aan het kanaalwater is 90 dagen. Omgerekend naar jaren is dit 0,2466 jaar.

Met gebruik van de gegevens van de coupon kan de corrosiesnelheid berekend worden. Zoals eerder vermeld werd het gemiddelde gewichtsverlies van alle ondergedompelde coupons genomen.

$$\frac{2,821g}{7,920cm^3 * 78,50 \frac{g}{cm^3} * 0,2465 \text{ jaar}} = 0,01841 \text{ cm/jaar} = 0,1841 \text{ mm/jaar}$$

Voor de eerste drie maanden blootstelling aan het water geldt dus een gemiddelde corrosiesnelheid van 0,1841 mm per jaar. Vergelijk dit met de verwachte 0,1mm/jaar uniforme corrosie in zout water en men ziet al snel dat dit hoger ligt dan de norm. Men dient wel in acht te nemen dat corrosie geen lineair proces is. Uit het onderzoek van 2021 - 2022 is gebleken dat de corrosiesnelheid na de eerste drie maand afneemt en later ook stagneert. Dit wil zeggen dat over een periode van een heel jaar de corrosiesnelheid die juist werd berekend daalt.

Het gemiddelde massaverlies van de coupons na vier maanden bedraagt 3,765 gram. Wanneer hiermee de corrosiesnelheid per jaar berekend wordt bekomt men een snelheid van 0,1797 mm/jaar. Er wordt dus een lichte daling waargenomen. Dit kan erop wijzen dat de snelheid aan het stagneren is. Wanneer deze per locatie bekeken wordt (Tabel 7) is wel te zien dat in Zelzate 3 de snelheid licht gestegen is, die in Zelzate 1 is gedaald en die in Sas van Gent is gelijk gebleven. Aangezien de daling in Zelzate 1 sterker is dan de stijging in Zelzate 3 daalt het totaal.

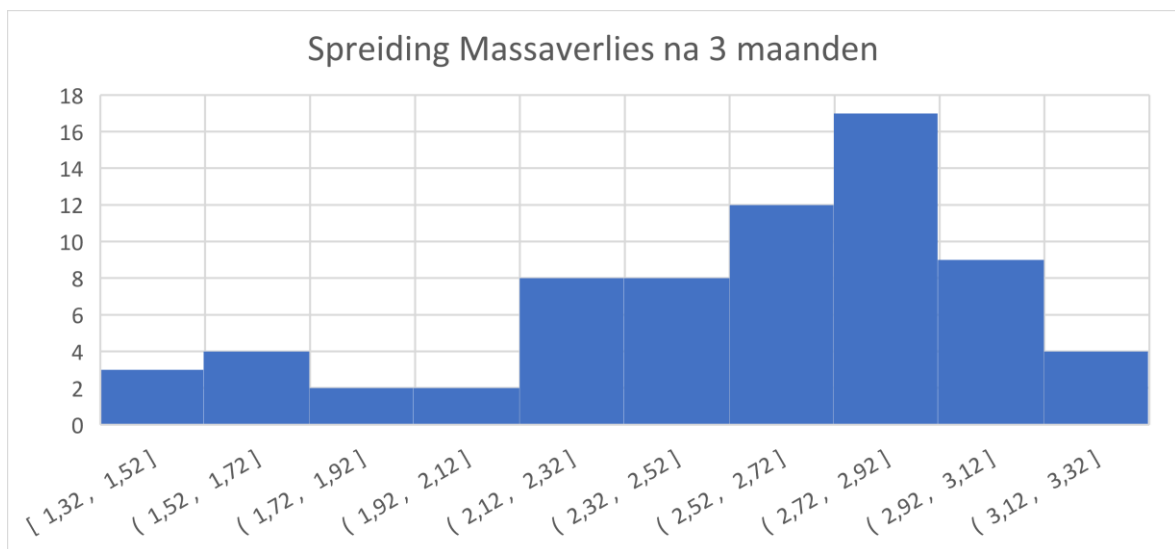
Tabel 7 Corrosiesnelheid per locatie per tijd

Bron: eigen werk

	Zelzate 1	Zelzate 3	Sas van Gent
3 maanden	0,185604 mm/j	0,164673 mm/j	0,201953 mm/j
4 maanden	0,169828 mm/j	0,167275 mm/j	0,201976 mm/j

4.4 Regressieanalyse na 3 maanden

Om te weten te komen of MIC meer of al dan niet minder invloed heeft in dieptes werd een regressieanalyse uitgevoerd. Hier werd bekeken of het massaverlies van de coupons kon gelinkt worden aan de diepte waarin ze hingen. Omdat hier de dieptes onderling met elkaar vergeleken worden en niet de locaties, is deze test uitgevoerd met al de resultaten en niet per locatie. Voor deze analyse werden enkel de coupons ondergedompeld in water gebruikt. De coupons die voor de helft of helemaal werden blootgesteld werden niet gebruikt aangezien deze aan een ander medium werden blootgesteld en dus niet dezelfde test hebben ondergaan. De data volgt geen normale distributie.



Figuur 39 Histogram massaverliezen Kanaal Gent Terneuzen

Bron: eigen werk

Aan de hand van een regressieanalyse kan men achterhalen of er een verband is tussen 2 meetwaarden. Hierin wordt er onderzocht of er een verband is tussen het massaverlies en de diepte waarop de coupons werden opgehangen. Met *Statistics Kingdom* ('Statistics Kingdom', 2017) werden volgende resultaten bekomen:

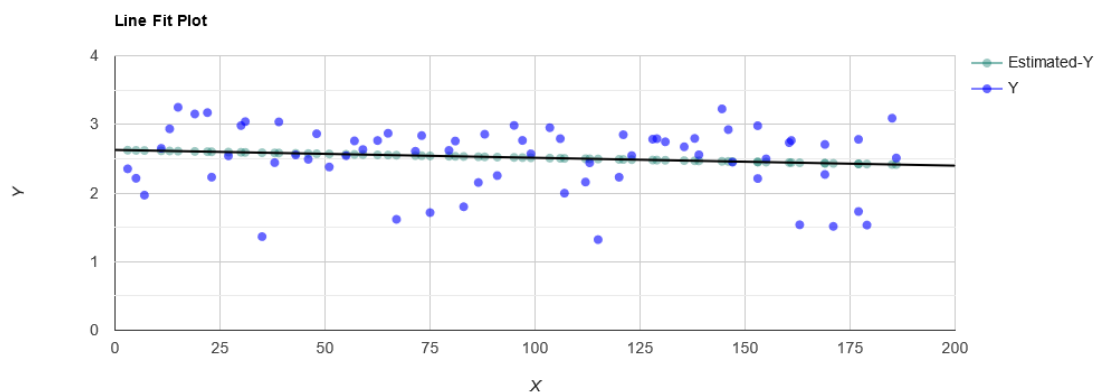
Het massaverlies kan berekend worden volgens de formule:

$$Y = 2.6274 - 0.001145X$$

Waarbij Y is uitgedrukt in gram en X in centimeters. De richtingscoëfficiënt (-0,001145) betekent dat per centimeter waarmee de diepte van een opgehangen coupon toeneemt, het massaverlies met 0,001145gram daalt. 2,6274 is de waarde van Y wanneer X 0 bedraagt. Dit wil dus zeggen dat een coupon die op een diepte van 0 cm hangt een massaverlies van 2,6274 gram zou kennen. Het lineair model is te zien op Figuur 40.

$R^2 = 0,01739$. Dit wil zeggen dat 1,7% van de variëteit van Y kan worden uitgelegd door X. Dit betekent dat maar 1,7% van de waarde van het massaverlies van een coupon in verband kan gesteld worden met de diepte waarop de coupon werd opgehangen. Er kan dus van uitgegaan worden dat er geen lineair verband is tussen de diepte en het massaverlies.

$r = -0,1319$ dit wijst op een heel kleine inverse relatie tussen X en Y. Met andere woorden: De waarde van het massaverlies kan niet worden uitgelegd door die diepte waarop een coupon werd opgehangen.



Figuur 40 Regressiemodel ondergedompelde coupons

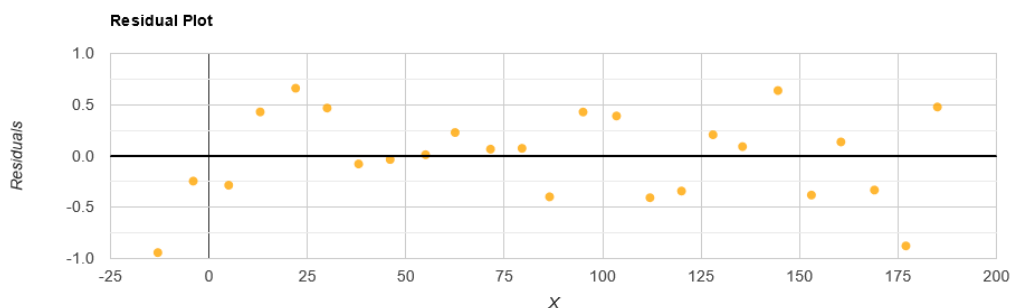
Bron: eigen werk

Als nulhypothese (H0) wordt gesteld dat er geen verband is tussen het massaverlies en de diepte van een coupon en als alternatieve hypothese (H1) wordt verondersteld dat er weldegelijk een verband tussen de 2 is. Aan de hand van een eenzijdige rechtse hypothesetoets. Met p-waarde = 0,2801 die groter is dan 0,05 wordt H0 geaccepteerd en kan er gesteld worden dat er geen verband is tussen de diepte waarop een coupon werd gehangen en het massaverlies dat deze heeft geleden.

4.4.1 Regressieanalyse Zelzate 1

De *residual plot* (Figuur 41) geeft de fout ten opzichte van de regressielijn weer. Het is belangrijk dat de fouten mooi verdeeld zijn rond deze lijn. Anders komt de data niet in aanmerking om gebruikt te worden in een lineair regressie model. Er is te zien dat de data over de hele lengte verdeeld is. Dit maakt de data gunstig voor gebruik.

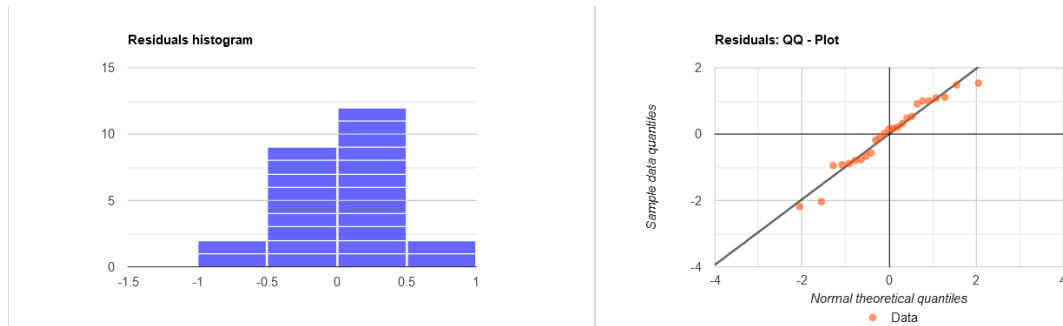
Ook wordt de QQ-plot op Figuur 42 gebruikt om te controleren of de data al dan niet normaal verdeeld is. Hierop is te zien dat de punten min of meer de rechte volgen. Dit wijst op een verdeling die nagenoeg normaal is. Er zijn enkele uitschieters



Figuur 41 Residual plot Zelzate 1

Bron: eigen werk

Uit deze grafieken blijkt dat de data gebruikt kan worden bij het uitvoeren van een regressieanalyse.



Figuur 42 QQ-plot Zelzate 1

Bron: eigen werk

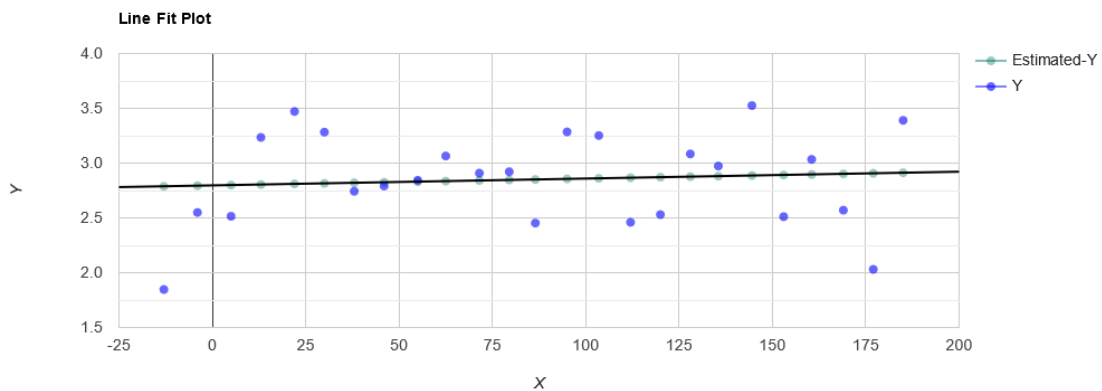
Tabel 8 Waarden regressiemodel Zelzate 1

Bron: eigen werk

r	0,08725
R ²	0,007613
slope	0,0006241
intercept	2,7967
P-waarde	0,6784
F	0,1764

Aan de waarde van r (8,7%) kan men al afleiden dat er een kleine correlatie is tussen het massaverlies van de coupons in Zelzate 1 en de diepte waarop ze hingen. Dit wordt nogmaals bevestigd door R^2 . Deze heeft de waarde van 0,0076 of met andere woorden: 0,76% van het massaverlies heeft als oorzaak de diepte waar de coupon op hing (Tabel 8). Figuur 43 geeft weer hoe de data verspreid ligt rond de regressie

lineaire. Deze is tot stand gekomen door de lijn te tekenen die de minste kwadratische afstand is tot de punten.



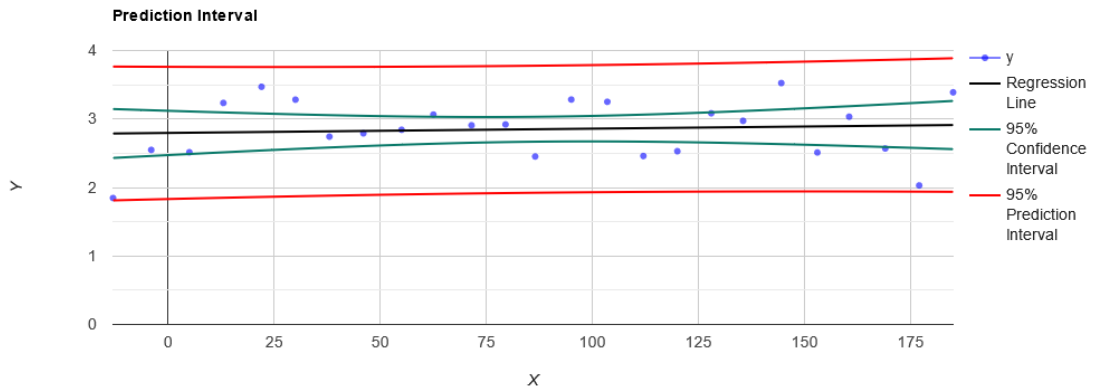
Figuur 43 Residual plot Zelzate 1

Bron: eigen werk

Als het verlies dan toch aan de hand van een lineaire grafiek moet worden voorgesteld worden heeft deze grafiek een richtingscoëfficiënt van 0,0006241 en zal deze de Y-as snijden op een hoogte van 2,7967. Dit maakt dus dat het massaverlies kan voorspeld worden door volgende formule, waarbij Y het massaverlies is in gram en X de diepte waar de coupon hing in cm.

$$Y = 0,0006241X + 2,7967$$

Op Figuur 44 zijn ook de zekerheids- en voorspellingsband te zien. Deze hebben als functie de zekerheid van een analyse weer te geven. Zo kan men zeggen dat uit 100 slingers die worden uitgehangen voor 3 maanden op Z1 de regressielijn voor 95 van de gevallen tussen de twee groene lijnen zal liggen. De rode lijnen geven de grenzen van de voorspelling weer. Men kan met 95% zekerheid zeggen dat voor een gegeven diepte het gewichtsverlies tussen de 2 lijnen zal liggen.

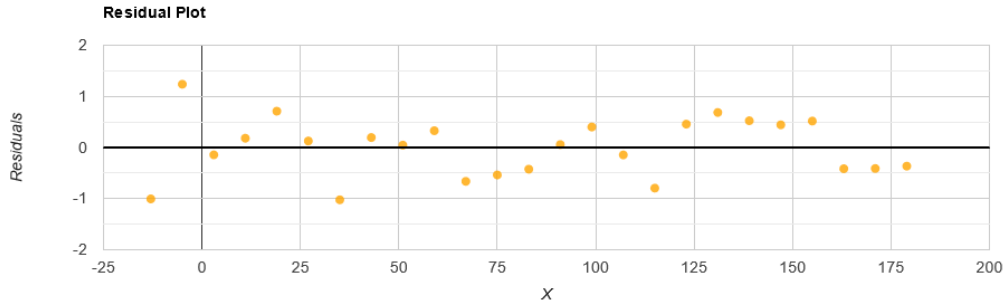


Figuur 44 Intervallen Zelzate 1

Bron: eigen werk

4.4.2 Regressieanalyse Zelzate 3

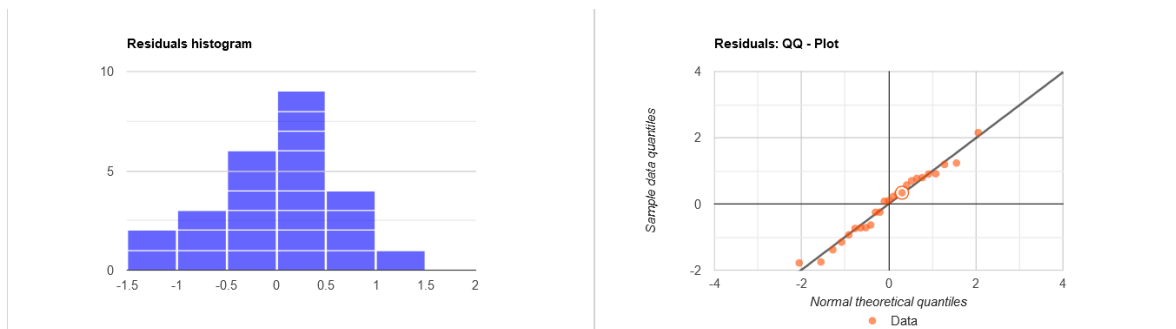
De *residual plot* (Figuur 45) geeft weer hoever het datapunt zich van de regressielijn begeeft. Het is belangrijk dat de fouten mooi verdeeld zijn rond deze lijn. Anders komt de data niet in aanmerking om gebruikt te worden in een lineair regressie model. Deze datapunten liggen langs beide kanten van de lijn en zijn ongeveer even verdeeld. Dit duidt op een goede verdeling van de punten en dus data waarop regressie toepasbaar is.



Figuur 45 Residual plot Zelzate 3

Bron: eigen werk

Als laatste wordt de QQ-plot in Figuur 46 gebruikt om te controleren of de data al dan niet normaal verdeeld is. Hierop is te zien dat de punten de rechte mooi volgen. Hieruit kan worden afgeleid dat de data bruikbaar is voor een lineaire regressieanalyse.



Figuur 46 QQ-Plot Zelzate 3

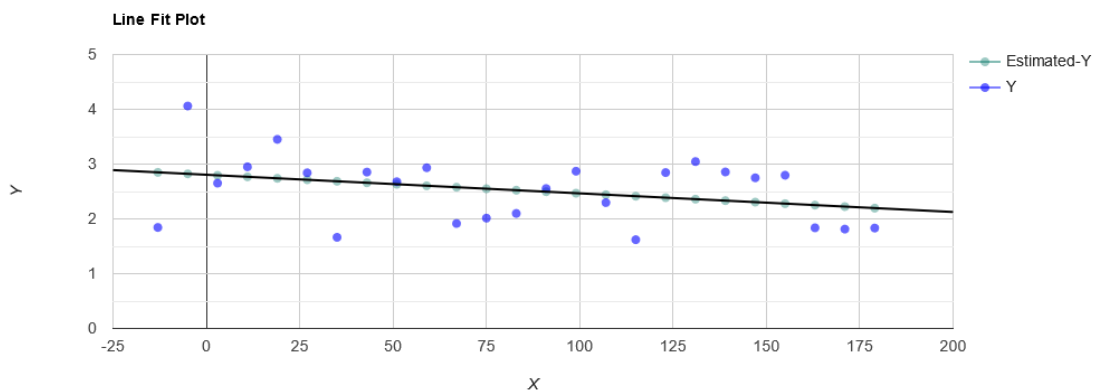
Bron: eigen werk

Tabel 9 Waarden regressiemodel Zelzate 3

Bron: eigen werk

r	-0.3288
R ²	0.1081
slope	-0.003398
intercept	2.8057
P-waarde	0.1085
F	2.7882

Er is weinig correlatie tussen het massaverlies en de diepte waar ze ophingen in Zelzate 1. Dit kan afgeleid worden aan de waarde van r (-3,3%). R^2 bevestigt dit nogmaals. Deze heeft de waarde van 0,1081 of met andere woorden: 10,8% van het massaverlies heeft als oorzaak de diepte waar de coupon op hing (Tabel 9). Dit is geen hoge waarde maar alleszins al veel hoger dan de waarden uit Zelzate 1 en Sas van Gent. De spreiding van de data rond de ideale regressie lineaire wordt weergegeven op Figuur 47. Deze is tot stand gekomen door de lijn te tekenen die de minste kwadratische afstand is tot de punten.



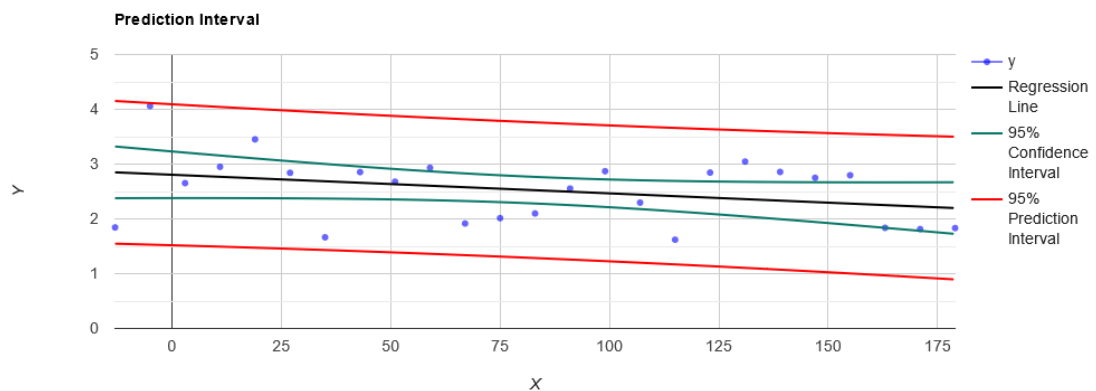
Figuur 47 Residual plot Zelzate 3

Bron: eigen werk

Wanneer het verlies aan de hand van een lineaire grafiek moet worden voorgesteld worden heeft deze grafiek een richtingscoëfficiënt van -0,003398 en zal deze de Y-as snijden op een hoogte van 2,8057. Dit maakt dus dat het massaverlies kan voorspeld worden door volgende formule, waarbij Y het massaverlies is in gram en X de diepte waar de coupon hing in cm.

$$Y = -0,003398X + 2,8057$$

Op Figuur 48 zijn ook de zekerheids- en voorspellingsband te zien. Deze hebben als functie de zekerheid van een analyse weer te geven. Voor 100 slinger die worden uitgehangen zullen de regressie lijnen van 95 stuks tussen de twee groene lijnen liggen. De rode lijnen geven de grenzen van de voorspelling weer. Men kan met 95% zekerheid zeggen dat voor een gegeven diepte het gewichtsverlies tussen de 2 lijnen zal liggen.

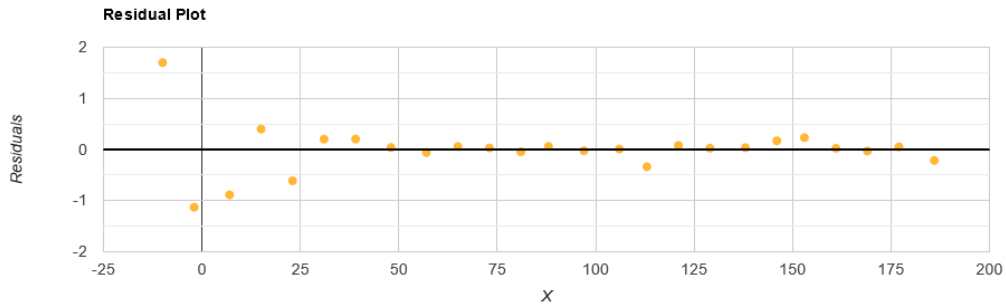


Figuur 48 Prediction en confidence interval

Bron: eigen werk

4.4.3 Regressieanalyse Sas van Gent

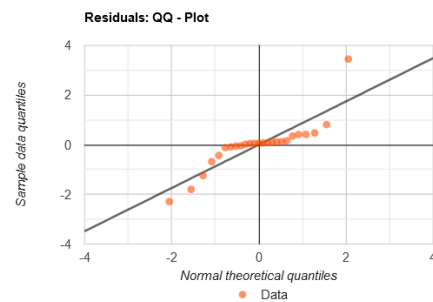
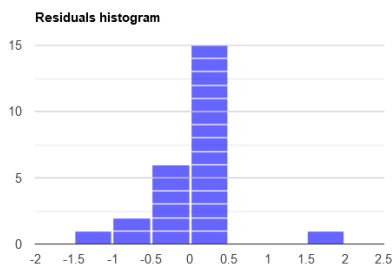
De *residual plot* (Figuur 49) geeft de fout ten opzichte van de regressielijn weer. Het is belangrijk dat de fouten mooi verdeeld zijn rond deze lijn. Anders komt de data niet in aanmerking om gebruikt te worden in een lineair regressie model. OP het model is te zien hoe de data eigenlijk bijna overal op de lijn ligt. Dit is te wijten aan het feit dat de data heel erg bij elkaar ligt en de lineaire regressielijn daardoor ook bijna plat ligt. Enkel in het ondiepe deel ligt de data gespreid. Dit wijst er op dat de data niet erg bruikbaar is voor een lineair regressie model.



Figuur 49 Residuals plot Sas van Gent

Bron: eigen werk

Dit wordt nogmaals bevestigd op het QQ-plot van het model (Figuur 50). Hierop is te zien dat de punten de rechte helemaal niet volgen. Ook hieruit kan worden afgeleid dat de data niet bruikbaar is. Ook het histogram toont aan dat het merendeel van de metingen maar een kleine fout heeft en daardoor dus niet normaal verdeelde is. Dit maakt de data uit Sas van Gent minder geschikt voor het gebruik in een regressieanalyse.



Figuur 50 QQ-Plot Sas van Gent

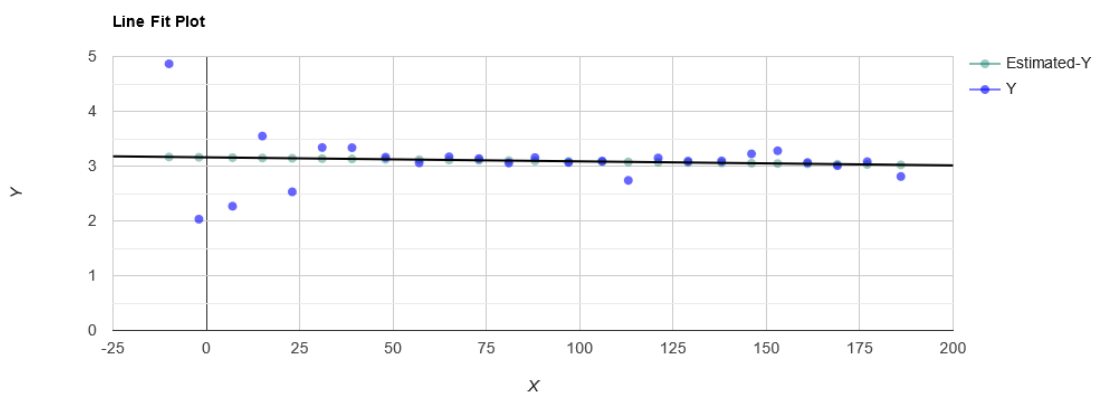
Bron: eigen werk

Tabel 10 Waarden regressiemodel Sas van Gent

Bron: eigen werk

r	-0.08903
R ²	0.007926
slope	-0.0007359
intercept	3.1601
P waarde	0.6722
F	0.1838

Aan de waarde van r (-8,9%) kan men al afleiden dat er een kleine correlatie is tussen het massaverlies van de coupons in Zelzate 1 en de diepte waarop ze hingen. Dit wordt nogmaals bevestigd door R^2 . Deze heeft de waarde van 0,0079 of met andere woorden: 0,79% van het massaverlies heeft als oorzaak de diepte waar de coupon op hing (Tabel 10). Er is dus geen reden om te geloven dat er een lineair verband is tussen de ophangingsdiepte van de coupons en het massaverlies. Figuur 51 geeft weer hoe de data verspreid ligt rond de regressie lineaire. Deze is tot stand gekomen door de lijn te tekenen die de minste kwadratische afstand is tot de punten.



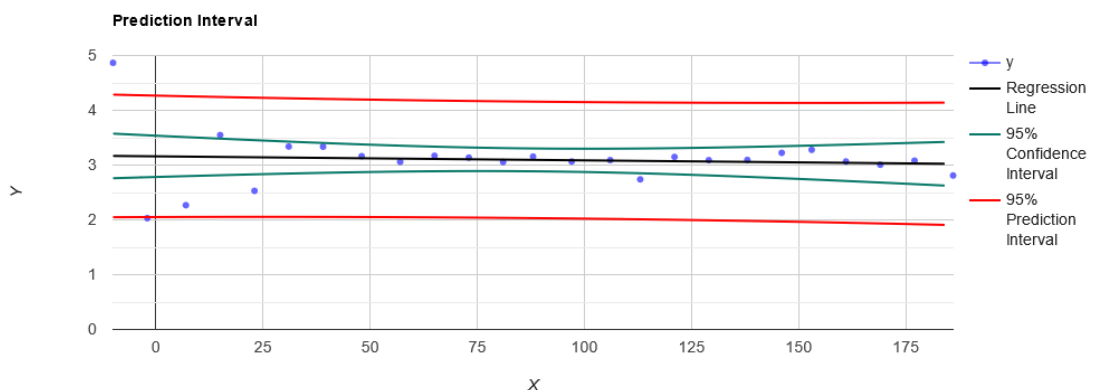
Figuur 51 Lineaire regressie Sas van Gent

Bron: eigen werk

Als het verlies aan de hand van een lineaire grafiek moet worden voorgesteld worden heeft deze grafiek een richtingscoëfficiënt van $-0,0007359$ en zal deze de Y-as snijden op een hoogte van $3,1601$. Dit maakt dus dat het massaverlies kan voorspeld worden door volgende formule, waarbij Y het massaverlies is in gram en X de diepte waar de coupon hing in cm.

$$Y = -0,0007359 * X + 3,1601$$

Het *confidence*-interval en *prediction*-interval zijn terug te vinden op Figuur 52. Deze hebben als functie de zekerheid van een analyse weer te geven. Dit wil zeggen dat voor 100 slingers die worden uitgehangen voor 3 maanden op SvG de regressielijn voor 95 van de gevallen tussen de twee groene lijnen zal liggen. De rode lijnen geven de grenzen van de voorspelling weer. Men kan met 95% zekerheid zeggen dat voor een gegeven diepte het gewichtsverlies tussen de 2 lijnen zal liggen.



Figuur 52 Prediction en confidence Sas van Gent

Bron: eigen werk

4.5 Analyse met R

De analyses werden uitgevoerd met het script zoals uitgelegd in hoofdstuk **3.8 Statistische analyses**. Hierbij werd enkel de naam van de ANOVA telkens veranderd, de methode blijft gelijk.

4.5.1 Massaverlies versus diepte

```
one.way6 <- aov(verlies ~ diepte, data = dataset)
```

Met als resultaat:

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
diepte	128	83.87	0.6552	1.084	0.437
Residuals	21	12.70	0.6047		

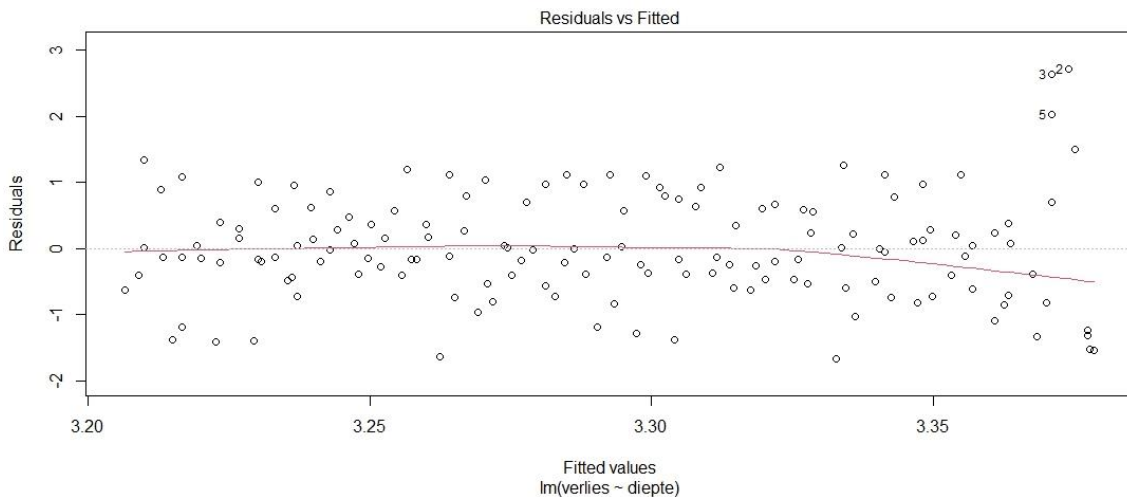
De P-waarde is 0,437 en dus groter dan 0,05. Wanneer een p-waarde groter is dan 5% dan wordt de nulhypothese als waar aangenomen. Deze hypothese stelt dat er geen significant verschil is tussen de te onderzoeken data.

In dit geval wilt het dus zeggen dat er geen significant verschil is tussen het massaverlies van de coupons onderling. Met andere woorden is er dus geen reden om aan te nemen dat de diepte van de coupons een invloed heeft op het massaverlies ervan.

Alvorens deze stelling als waar te mogen aannemen zijn er een aantal eisen. Zo moet de data normaal verdeeld zijn en moet de variantie

constant verdeeld zijn. Dit kan aangetoond worden aan de hand van volgende grafieken.

Hierbij moeten de afwijkingen, van de gemeten punten met het gemiddelde, een constante verdeling hebben. Op Figuur 53 is te zien hoe de punten mooi gelijk boven en onder de rechte door "0" verdeeld zijn. Ook met de hulp van de rode lijn is te zien hoe deze eigenlijk vrijwel helemaal op de 0 lijn ligt. De trendbrekers aan de rechterkant zijn de coupons die zich net boven, of gedeeltelijk onder het wateroppervlak bevonden en daardoor meer massa zijn verloren. Over het algemeen kan dus gesteld worden dat de afwijkingen een constante verdeling volgen.



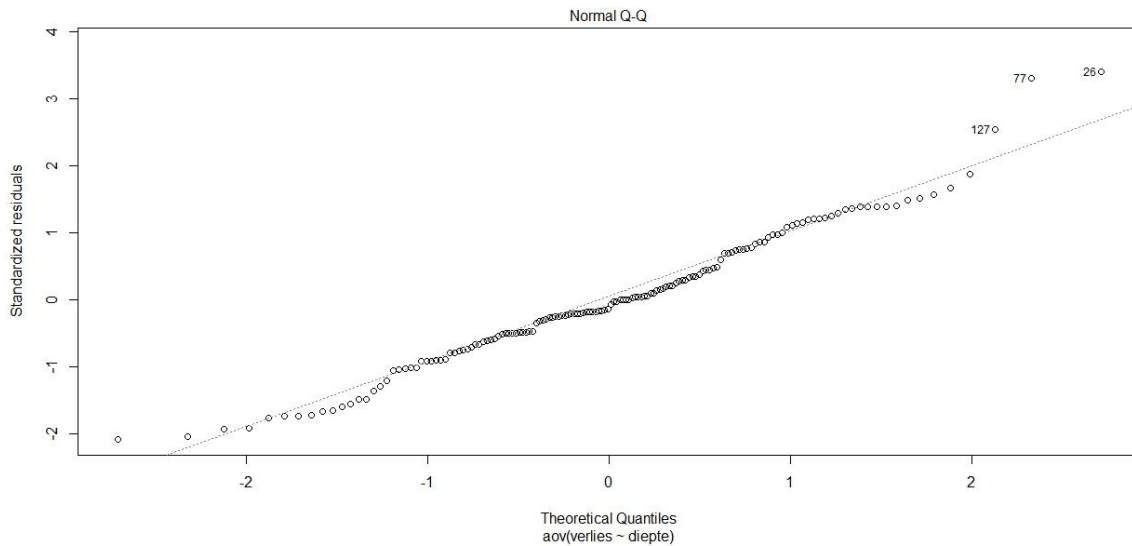
Figuur 53 Residuals vs Fitted, massaverlies per diepte

Bron: eigen werk

QQ- plot:

Aan de hand van de grafiek op Figuur 54 kan men gaan zien in hoeverre een set gegevens normaal is verdeeld. De punten op de grafiek zouden hiervoor een lineaire rechte moeten vormen. Op de grafiek is te zien hoe het grootste deel van de punten weldegelijk op of in de buurt van deze rechte liggen. De uitzonderingen hierop zijn weer dezelfde punten, afkomstig van de coupons die net boven het wateroppervlak hingen.

Hieruit kan men dus afleiden dat de data bruikbaar is voor lineaire modellen.



Figuur 54 QQ-plot, massaverlies per diepte

Bron: eigen werk

4.5.2 Massaverlies versus locatie

Beginnende bij een eenzijdige ANOVA: hiervoor worden volgende formules gebruikt in R:

```
one.way <- aov(verlies ~ plaats, data = dataset)
```

hiermee worden de waarden van het massaverlies op de verschillende locaties (Zelzate 1 & 3 en Sas van Gent) met elkaar vergeleken.

Volgend resultaat wordt bekomen:

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
plaats	2	11.17	5.583	9.61	0.00012 ***
Residuals	147	85.40	0.581		

Uit deze resultaten kunnen we afleiden dat een van de locaties significant verschilt van de waarden van de andere locaties. Dit kan afgeleid worden uit de p-waarde, $0,00012 < 1\%$.

Wanneer ze onderling vergeleken worden bekomt men het volgende:

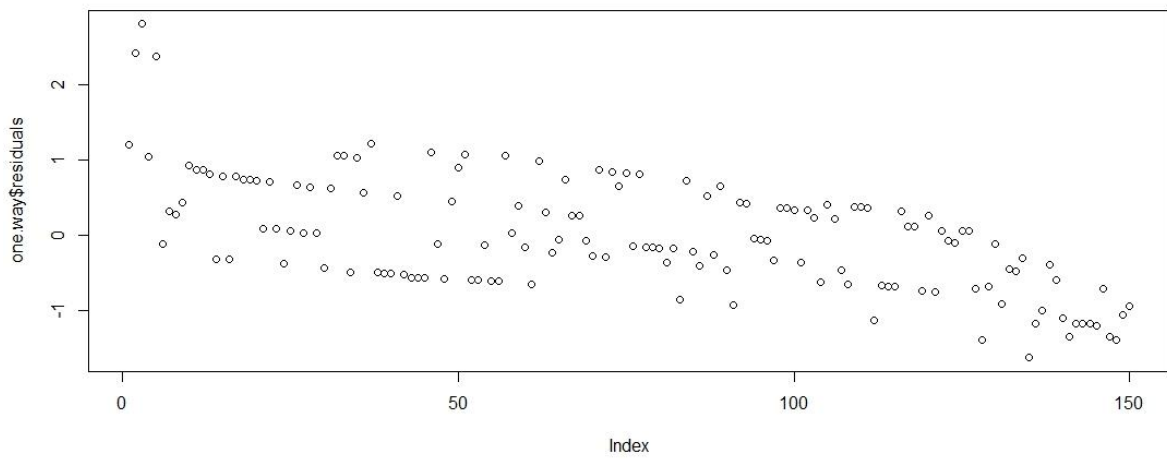
```
Tukey multiple comparisons of means
 95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = verlies ~ plaats, data = dataset)

$plaats
              diff            lwr            upr            p adj
Zelzate Noord-Sas van Gent -0.4620540 -0.8229921 -0.1011159 0.0080612
Zelzate Zuid-Sas van Gent  -0.6491847 -1.0101228 -0.2882466 0.0001078
Zelzate Zuid-Zelzate Noord -0.1871307 -0.5480688  0.1738074 0.4388717
```

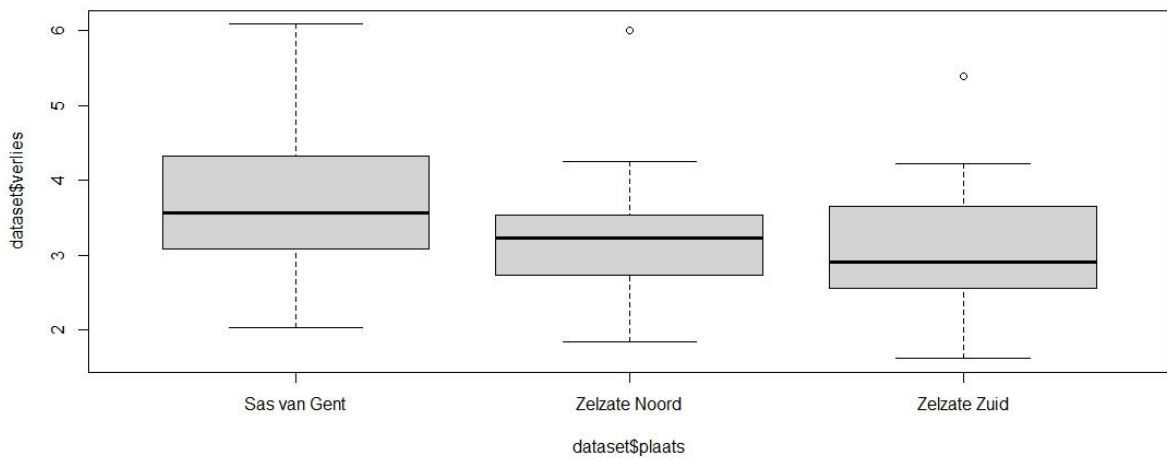
Hieruit blijkt dat wanneer Zelzate Noord (1) met Zelzate Zuid (3) vergeleken wordt deze niet significant verschillen. Wel kan gezien worden dat het massaverlies dat is gemeten in Sas van Gent significant verschilt met dat gemeten in Zelzate ($p < 0,05$). Dit verschil is duidelijk te merken op de boxplot op Figuur 56. Hier is te zien dat de mediaan van het massaverlies in Sas van Gent beduidend hoger ligt. Ook de helft met de hoogste waarden van massaverlies bevat geen uitschieters zoals bij de andere locaties. Men kan ook zien dat de bovenste helft minder geconcentreerd ligt dan de onderste.

Bekijkt men de afwijking van het gemiddelde op de *residuals*-plot (Figuur 55) ziet men dat deze mooi verdeeld liggen rond het gemiddelde.



Figuur 55 Residuals plot massaverlies

Bron: eigen werk



Figuur 56 Boxplot, massaverlies per locatie

Bron: eigen werk

4.5.3 Snelheid versus locatie

Bij een analyse van de snelheid tegenover de locatie:

```
one.way2 <- aov(snelheid ~ plaats, data = dataset)
```

bekomt men het volgende:

```
              Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
plaats         2  0.902   0.4510   15.88 5.68e-07 ***
Residuals    147  4.173   0.0284
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

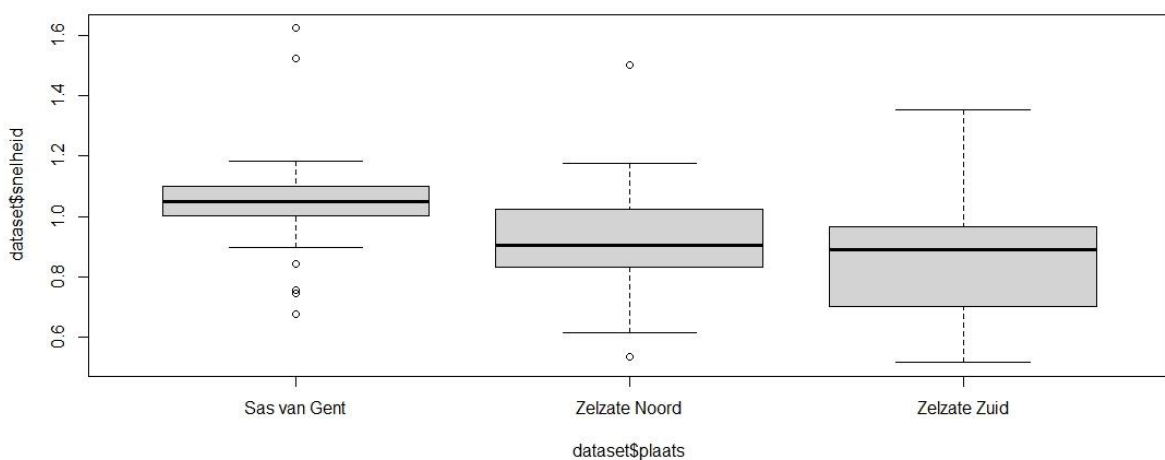
En

```
Tukey multiple comparisons of means
 95% family-wise confidence level
```

```
Fit: aov(formula = snelheid ~ plaats, data = dataset)
```

```
$plaats
              diff          lwr          upr          p adj
Zelzate Noord-Sas van Gent -0.12595322 -0.2057409 -0.04616557 0.0007718
Zelzate Zuid-Sas van Gent  -0.18610144 -0.2658891 -0.10631379 0.0000004
Zelzate Zuid-Zelzate Noord -0.06014822 -0.1399359  0.01963943 0.1782055
```

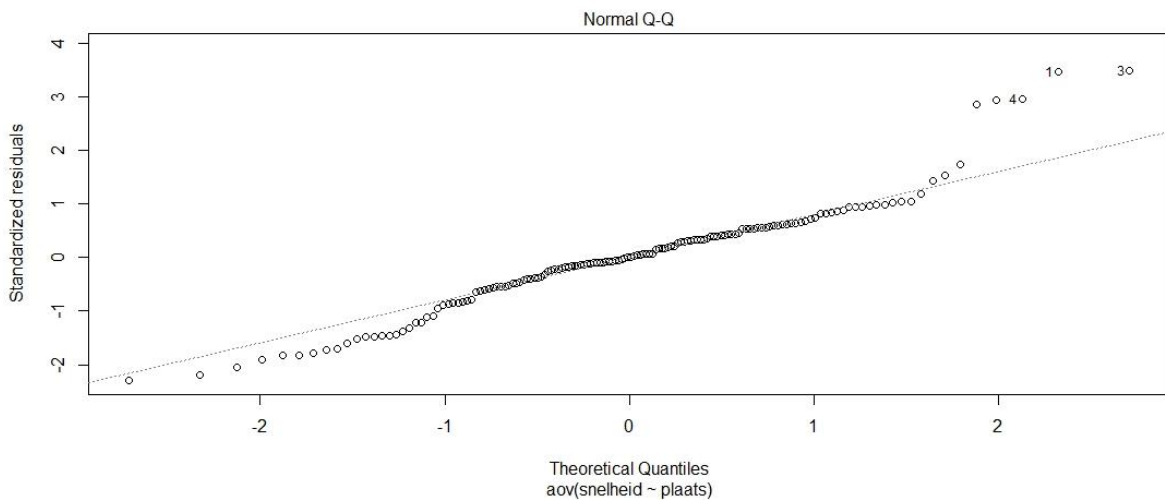
Ook bij de snelheid is er weinig verschil tussen de twee locaties in Zelzate. Maar weer een duidelijk significant verschil tussen de locaties in Zelzate en Sas van Gent. Zoals te zien op de boxplot in Figuur 57 liggen de medianen van de locaties in Zelzate dicht bij elkaar waar deze van Sas van Gent hoger ligt. Ook de spreiding is compacter in Sas van Gent, maar er worden wel meer uitschieters geteld. De snelheid waarmee het staal zijn massa verliest ligt dus hoger in Sas van Gent.



Figuur 57 Boxplot, snelheid versus locatie

Bron: eigen werk

Uit de QQ-plot voorgesteld op Figuur 58 leiden we af dat de data waarschijnlijk gelijk verdeeld is. Deze volgt voor het grootste deel de recht die staat aangegeven als $y=x$ met uitzondering van enkele uitschieters.



Figuur 58 QQ-plot snelheid per locatie

Bron: eigen werk

4.5.4 Massaverlies versus tijd

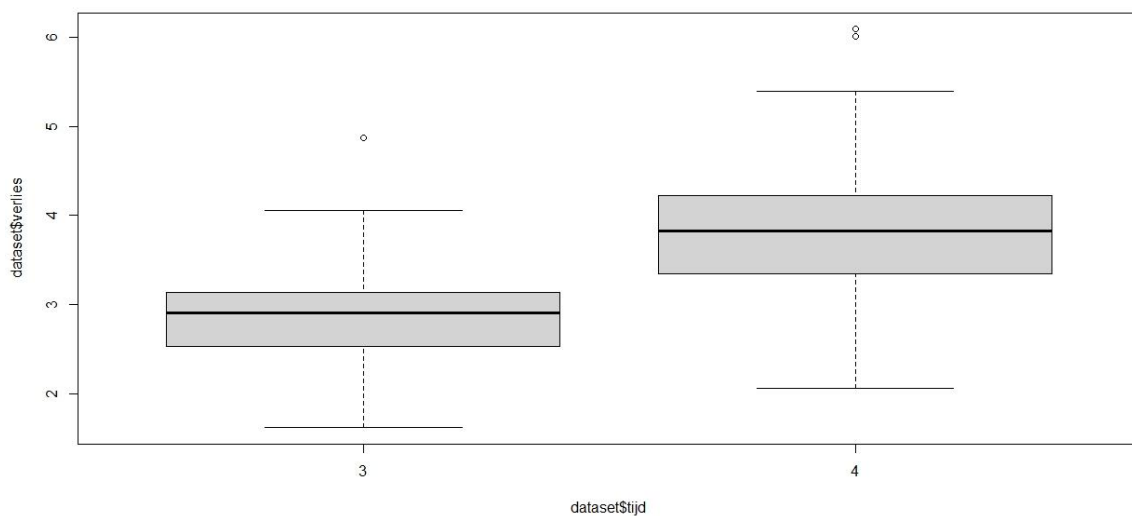
Wanneer de twee tijdsperiodes met elkaar vergeleken worden kan zowel het massaverlies als de snelheid telkens met elkaar vergeleken worden. Met de code

```
one.way3 <- aov(verlies ~ tijd, data = dataset)
```

wordt het massaverlies op de twee tijdstippen met elkaar vergeleken. De uitkomst hiervan, zijnde:

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
tijd	1	33.41	33.41	78.29	2.49e-15 ***
Residuals	148	63.16	0.43		

toont een P-waarde $< 0,05$ die bijna verwaarloosbaar is. De nulhypothese kan dus verworpen worden. Waaruit kan afgeleid worden dat er een significant verschil zit tussen de massaverliezen na 3 en na 4 maand. Dit werd ook verwacht en is dus niet onlogisch. De Coupons zijn een volledige maand langer blootgesteld geweest aan het kanaalwater en hebben dus ook aanzienlijk meer tijd gehad om massa te verliezen aan corrosie. Dit is ook weer duidelijk te zien op Figuur 59.



Figuur 59 *Boxplot massaverlies per periode*

Bron: eigen werk

Dit bevestigt wat al geweten is, namelijk dat de tijd een significante factor is in het corrosieproces. Hoe meer tijd er voorbij gaat hoe meer massaverlies er geleden zal worden.

4.5.5 Snelheid versus tijd

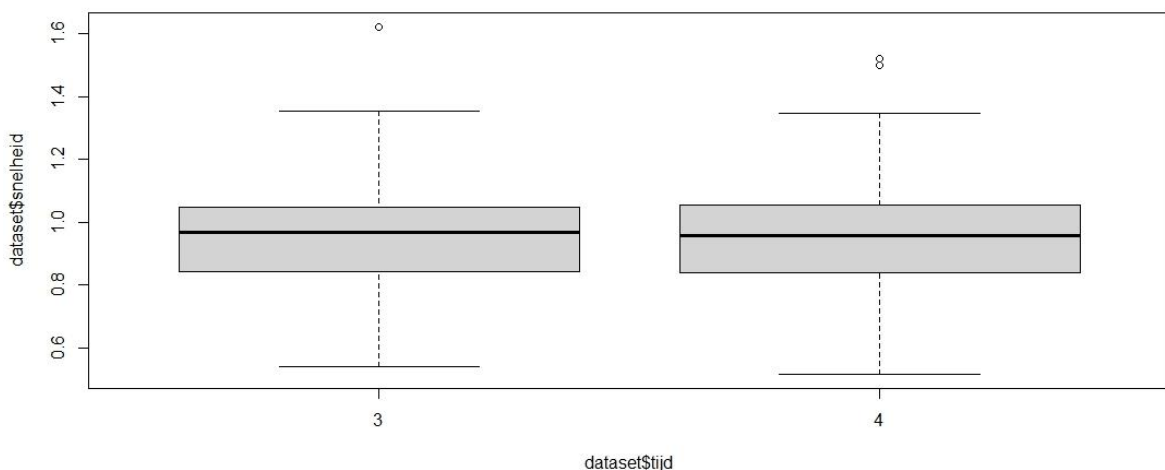
Echter, wanneer de snelheid op de twee tijdstippen met elkaar vergeleken worden op de zelfde manier als de vorige vergelijkingen.

```
one.way4 <- aov(snelheid ~ tijd, data = dataset)
```

dan bekomt men het volgende:

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
tijd	1	0.000	0.00003	0.001	0.977
Residuals	148	5.075	0.03429		

De snelheid van de corrosie op de twee verschillende tijdstippen zijn niet significant verschillend (Figuur 60). Dit betekent dat de corrosiesnelheid na 4 maanden nog steeds dezelfde hoge waarde heeft als na 3 maanden en dat het corrosieproces niet stagneert.



Figuur 60 Boxplot, snelheid per periode

Bron: eigen werk

4.5.6 Meerzijdige ANOVA

Als samenvatting kan men deze meerzijdige ANOVA gebruiken waarbij het massaverlies van de coupons wordt vergeleken over de verschillende dimensies, zijnde diepte, locatie en tijd. Bij deze ANOVA worden de coupons die in Sas van Gent na drie maanden gewogen zijn als referentie gebruikt. De andere parameters worden vergeleken met deze referentiesituatie.

```
lm(formula = verlies ~ diepte + plaats + tijd, data = dataset)
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-1.60953	-0.27794	-0.02598	0.33157	2.26514

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	3.2605468	0.1225012	26.616	< 2e-16 ***
diepte	-0.0007730	0.0008299	-0.931	0.353163
plaatsZelzate Noord	-0.4635072	0.1194164	-3.881	0.000157 ***
plaatsZelzate Zuid	-0.6507384	0.1194179	-5.449	2.12e-07 ***
tijd4	0.9422265	0.0975109	9.663	< 2e-16 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.597 on 145 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.4648, Adjusted R-squared: 0.45

F-statistic: 31.48 on 4 and 145 DF, p-value: < 2.2e-16

Uit deze meerzijdige ANOVA kan nogmaals afgeleid worden dat er een significant verschil is in massaverlies dat kan verklaard worden door de locatie en de tijd, maar niet door de diepte.

Op de QQ-plots van vorige verdelingen (Figuur 58) is telkens te zien dat de metingen telkens normaal verdeeld zijn behalve 5 punten die telkens ver boven de lijn vallen. Dit is niet toevallig noch is dit een meetfout. De punten die telkens verder van de rechte liggen en die de normale verdeling dus storen zijn de coupons die (half) boven water hangen. Deze zijn telkens meer aangetast en hebben een hoger massaverlies dan de coupons die helemaal onder water hangen. Dit omdat ze in de *splash zone* hangen en dus onderhevig zijn aan hevige *splash zone*-corrosie. Hun snelheid ligt 0,16 g/M hoger dan de daaropvolgende waarde, waarna de snelheid geleidelijk aan per honderdste zakt. De desbetreffende coupons zijn te zien in Tabel 11.

Tabel 11 Coupon uitschieters

Bron: eigen werk

label	Verlies (gram)	Diepte (cm)	plaats	tijd	Snelheid (gram/maand)
548180	4,867467	-10,00	Sas van Gent	3	1,622489
548205	6,087833	-8,50	Sas van Gent	4	1,521958
548131	6,008267	-5	Zelzate Noord	4	1,502067
548002	4,060567	-5,00	Zelzate Zuid	3	1,353522
548052	5,3941	-5	Zelzate Zuid	4	1,348525

4.6 Besluit

4.6.1 Conclusie

De putcorrosie waargenomen aan boord van de Theodora IV is van ongeziene intensiteit. Na metingen werd al snel duidelijk dat het om een abnormaal hoge activiteit ging. Uit verder aansluitend onderzoek kon opgemaakt worden dat de beschermende coating initieel slecht aangebracht en te oud was om nog goed te functioneren. De aluminium opofferingsanodes waren onoordeelkundig geplaatst en gaven daarom onvoldoende bescherming tegen corrosie.

Uit de analyse van het water aan de hand van BART buisjes blijkt dat er een agressieve populatie van sulfaatreducerende en ijzeroxiderende bacteriën aanwezig is in het kanaalwater van Gent-Terneuzen. Deze bacteriegroepen zijn berucht voor het aantasten van ijzer en constructiestaal en het vormen van putcorrosie. De bacteriën slaan toe over de hele lengte van het kanaal, op de ene plek al harder dan de andere. De gewichts- en putdieptemetingen uitgevoerd op de coupons zijn overtuigend. Op alle coupons was na slechts enkele dagen een kolonisatie van de bacteriën waarneembaar. Op de coupons na 3, 6, 9 en 12 maanden blootstelling is een duidelijk verloop van de putcorrosie te zien. De putten die initieel te zien waren op de coupons van 3 maanden lijken zich later voornamelijk in de breedte uit te breiden. Hierdoor kan men de illusie krijgen dat er een mindere aantasting is maar niets is minder waar. Deze laatste stelling wordt onderschreven door de gewichtsverliesmetingen die in feite betrouwbaarder zijn vanwege hun absoluut objectief karakter. Dankzij een positieve reactie op COMIC werden er al coupons op meerdere meetpunten geplaatst. Een intensieve DNA- en wateranalyse campagne wordt op poten gezet om dit nog beter

te kunnen analyseren en de ontwikkeling ervan te kunnen opvolgen. Zelfs op basis van het initiële, beperkte, onderzoek was het duidelijk dat Zelzate het epicentrum is van een besmetting die verder uitdijt richting Heide en Sas van Gent waar ernstigste gevallen van putcorrosie werden waargenomen.

Het doel van de studie naar ALWC was om te achterhalen of er sprake is van een versnelde corrosie net onder de waterlijn op *grade A* staal. Daaruit is gebleken dat er geen significant verschil is tussen coupons op verschillende dieptes en dit op 3 verschillende locaties. Wel is er bevestigd dat er een significant verschil is in corrosiesnelheid en dus ook massaverlies op dezelfde tijdsperiode tussen de jachthaven van Zelzate en die van Sas van Gent. Hierbij hebben we geleerd dat de snelheid in Sas van Gent hoger ligt dan in Zelzate. Ook is bevestigd dat hoe langer coupons worden blootgesteld aan hun omgeving hoe groter het massaverlies is maar dit lijkt eerder vanzelfsprekend. Opvallend is wel dat de coupon die vlak boven het oppervlak hing het meest massa verloor op alle locaties. Dit omdat deze in de *splash zone* hangt. Door zijn ophanging hangt de coupon voor de ene helft onder water, dit deel gaat zich kathodisch gaan gedragen tegenover het deel boven water. Het laatst genoemde gaat zich anodisch gedragen omdat het vochtig is en het er constant wordt blootgesteld aan zuurstofrijke lucht. Dit is een ideale combinatie voor een snelle corrosievorming. Het vocht dat zich op de coupon vormt zal zich als elektrolyt gedragen. Door de talrijke aanwezigheid van zuurstof boven de waterlijn kan er al snel een oxidatieproces plaatsvinden. Deze verschijning was vooral zichtbaar op de resultaten van de coupons die 4 maanden waren blootgesteld aan het kanaalwater.

4.6.2 Discussie

De studie zelf was niet optimaal. Er werden geen dubbele metingen per diepte gebruikt voor het bepalen van het massaverlies. Dit wil zeggen dat er veel aan het toeval werd overgelaten. Aangezien er 25 metingen per locatie per tijd waren kan men stellen dat het niet nodig was om voor elke diepte een dubbel exemplaar te hebben. Toch raad ik het aan. Dit zou mogelijk uitschieters kunnen elimineren en een nog scherper beeld kunnen geven over het verloop van corrosie tussen de verschillende locaties. Die zichtbare verschillen zijn vooral vroeg in het onderzoek aanwezig. Naarmate de coupons langer werden blootgesteld namen de onderlinge verschillen in massaverlies geleidelijk af. Door meer data te hebben opent dit ook de mogelijkheden naar bredere onderzoeken. Aangezien het COMIC project van start gaat, zullen daar de bredere onderzoeken besproken worden.

Eerder werd er al een studie uitgevoerd naar het verschil van corrosiesnelheid bij verschillende dieptes. Dit werd uitgevoerd door Sarah Willems (2021) in de havens van Oostende en Vlissingen. Weet dat de condities daar sterk verschillen van het kanaal Gent - Terneuzen. Zo is het water in de havens van Oostende en Vlissingen zout en onderhevig aan het tij. Bij dit onderzoek werd wel gebruik gemaakt van meerdere metingen per diepte maar ook van grotere diepte intervallen. Door de grote verschillen in condities tussen het kanaal Gent-Terneuzen en de havens van Oostende en Vlissingen en door de verschillen in het onderzoek kan gezegd worden dat deze studie nuttig was.

Bibliografie

23g.nl. (2021). Droogte in het kanaal Gent-Terneuzen. *Vlaams-Nederlandse Schelde commissie*. Geraadpleegd 17 mei 2022, van https://www.vnsc.eu/publicaties/scheldetopics/scheldetopics-december-2021/?article_id=52

Beech, I. B., & Campbell, S. A. (2008). Accelerated low water corrosion of carbon steel in the presence of a biofilm harbouring sulphate-reducing and sulphur-oxidising bacteria recovered from a marine sediment. *Electrochimica Acta*, 54(1), 14–21. doi:10.1016/j.electacta.2008.05.084

Chen, Y., Tang, Q., Senko, J. M., Cheng, G., Zhang Newby, B., Castaneda, H., & Ju, L.-K. (2015). Long-term survival of *Desulfovibrio vulgaris* on carbon steel and associated pitting corrosion. *Corrosion Science*, 90, 89–100. doi:10.1016/j.corsci.2014.09.016

Emerson, D. (2018). The role of iron-oxidizing bacteria in biocorrosion: A review. *Biofouling*, 34(9), 989–1000. doi:10.1080/08927014.2018.1526281

Emerson, D., Fleming, E. J., & McBeth, J. M. (2010). Iron-Oxidizing Bacteria: An Environmental and Genomic Perspective. *Annual Review of Microbiology*, 64(1), 561–583. doi:10.1146/annurev.micro.112408.134208

Enning, D., & Garrelfs, J. (2014). Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(4), 1226–1236. doi:10.1128/AEM.02848-13

Göcze, Z. (2022). *Corrosion behaviour of steel in aqueous environments*. (Masterproef, KU Leuven, Leuven, België).

Herrera, L. K., & Videla, H. A. (2009). Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(7), 891–895. doi:10.1016/j.ibiod.2009.06.003

Jeffrey, R., & Melchers, R. E. (2009). Corrosion of vertical mild steel strips in seawater. *Corrosion Science*, 51(10), 2291–2297. doi:10.1016/j.corsci.2009.06.020

Kakooei, S., Ismail, M. C., & Ariwahjoedi, B. (2012a). Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 17(4), 524–531.

Kakooei, S., Ismail, M. C., & Ariwahjoedi, B. (2012b). *Scheme of iron corrosion by SRB based on reactions as suggested by the cathodic depolarization theory*. Geraadpleegd b van

Lee, A. K., & Newman, D. K. (2003). Microbial iron respiration: Impacts on corrosion processes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62(2–3), 134–139. doi:10.1007/s00253-003-1314-7

McBeth, J. M., & Emerson, D. (2016). In Situ Microbial Community Succession on Mild Steel in Estuarine and Marine Environments: Exploring the Role of Iron-Oxidizing Bacteria. *Frontiers in Microbiology*, 7. doi:10.3389/fmicb.2016.00767

Mertens, J., & Beladjal, L. (2015). *Biocorrosion*.

Natarajan, K. A. (2018). Biofouling and Microbially Influenced Corrosion. *Biotechnology of Metals* (pp. 355–393). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-804022-5.00012-8

Pankhania, I. P. (1988). Hydrogen metabolism in sulphate-reducing bacteria and its role in anaerobic corrosion. *Biofouling*, 1(1), 27–47. doi:10.1080/08927018809378094

Rijkswaterstaat Waterinfo. (z.d.). *Waterinfo.rws.nl*. Geraadpleegd 16 april 2023, van <https://waterinfo.rws.nl/#!/kaart/waterhoogte/>

Scribbr.nl. (z.d.). *Statistiek*. forum, . Geraadpleegd 21 mei 2023, van <https://www.scribbr.nl/statistiek>

Statistics Kingdom. (2017 november). Geraadpleegd 26 mei 2023, van <http://www.statskingdom.com>

Tang, Y., Zuo, Y., Wang, J., Zhao, X., Niu, B., & Lin, B. (2014). The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions. *Corrosion Science*, 80, 111–119. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.015

Telegdi, J., Shaban, A., & Trif, L. (2017). Microbiologically influenced corrosion (MIC). *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies* (pp. 191–214). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00008-5

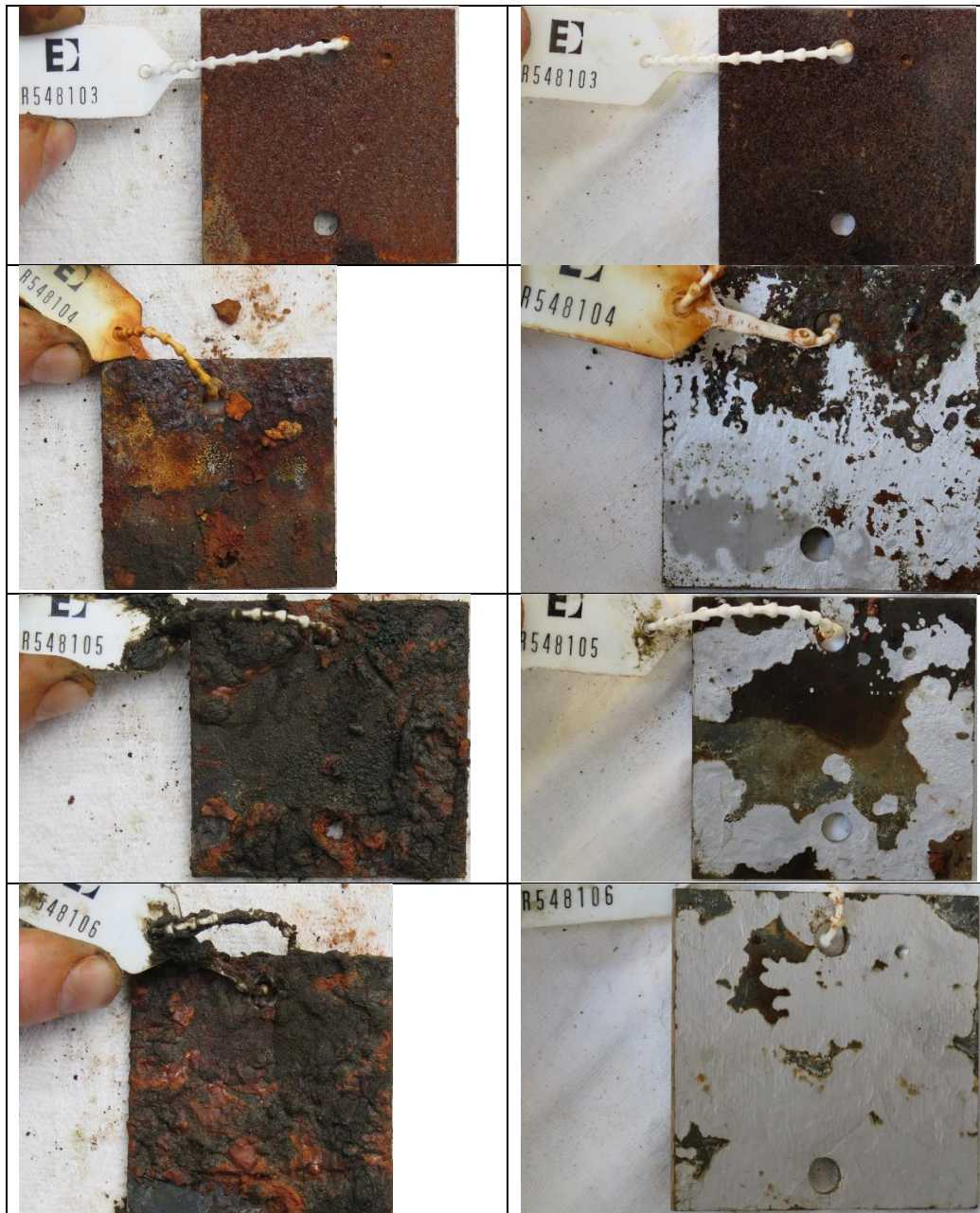
Van den Driessche, N. (2017). *Zijn ijzer corroderende bacteriën van nut in microbiële electrosynthese*. (Masterproef, Universiteit Gent, Gent, België).

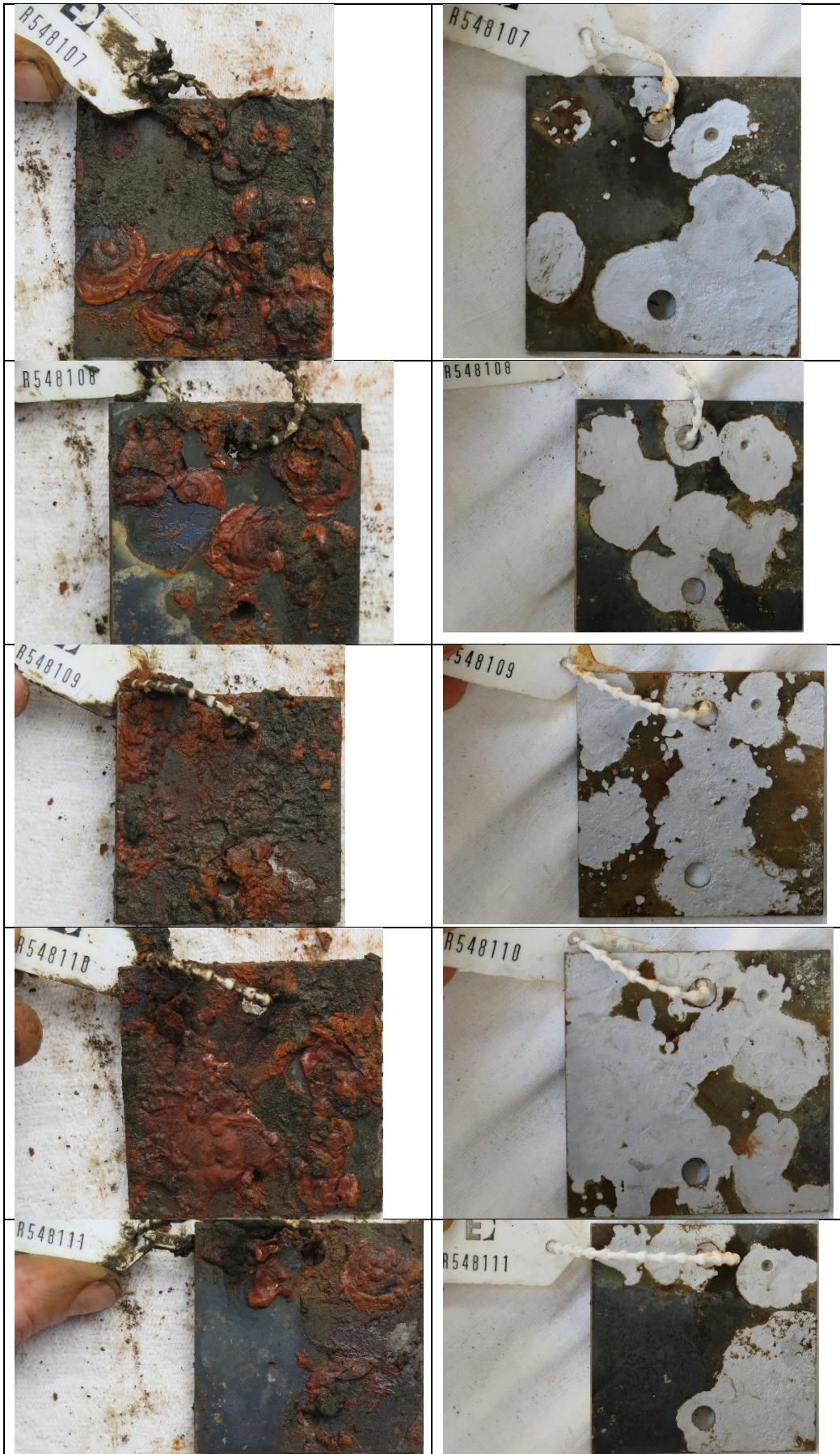
Willems, S. (2021). *De verticale distributie van fouling op scheepsrompen en damplanken*. (Master Thesis, Antwerp Maritime Academy, Antwerpen, België).

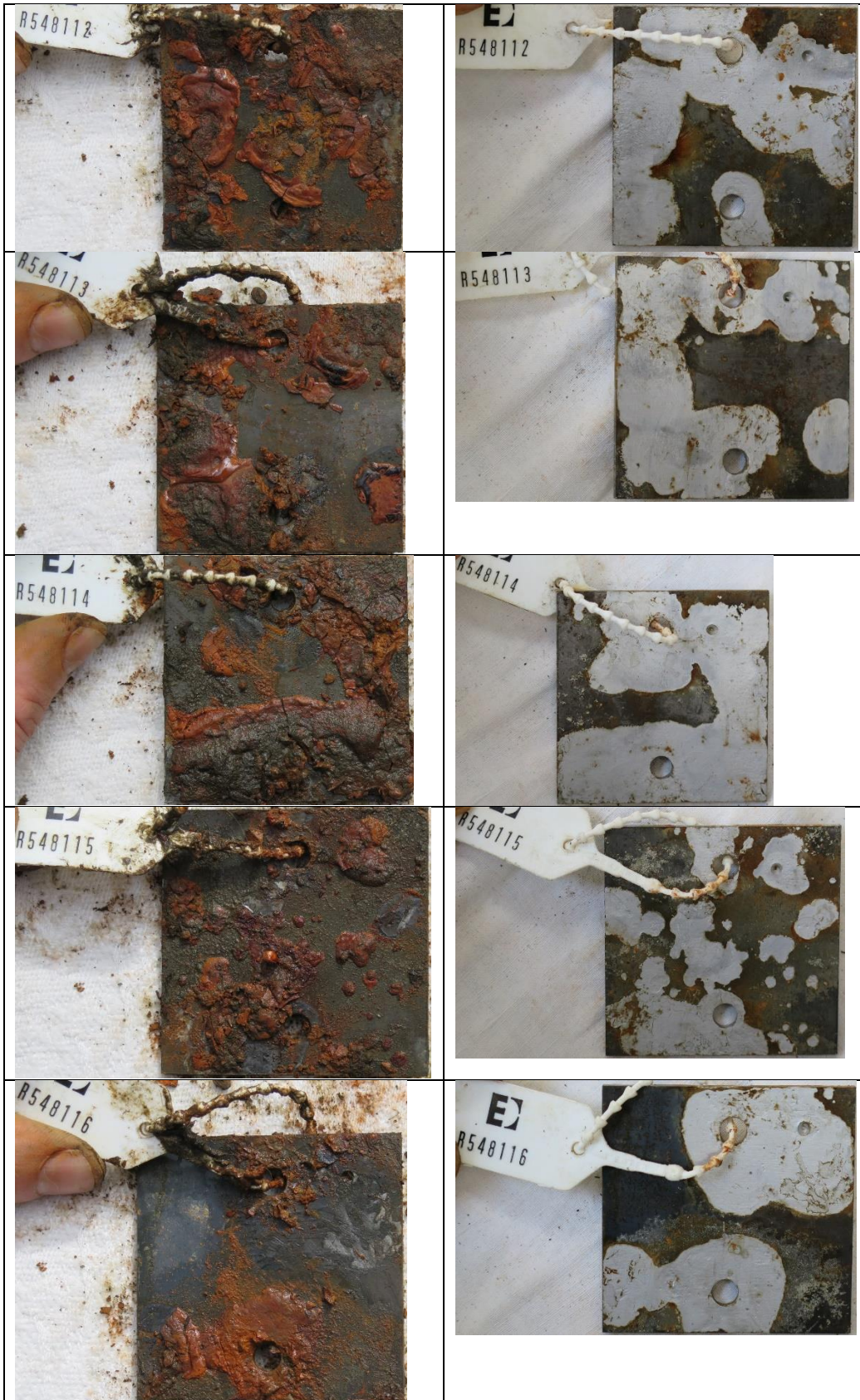
Xu, D., & Gu, T. (2014). Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 91, 74–81. doi:10.1016/j.ibiod.2014.03.014

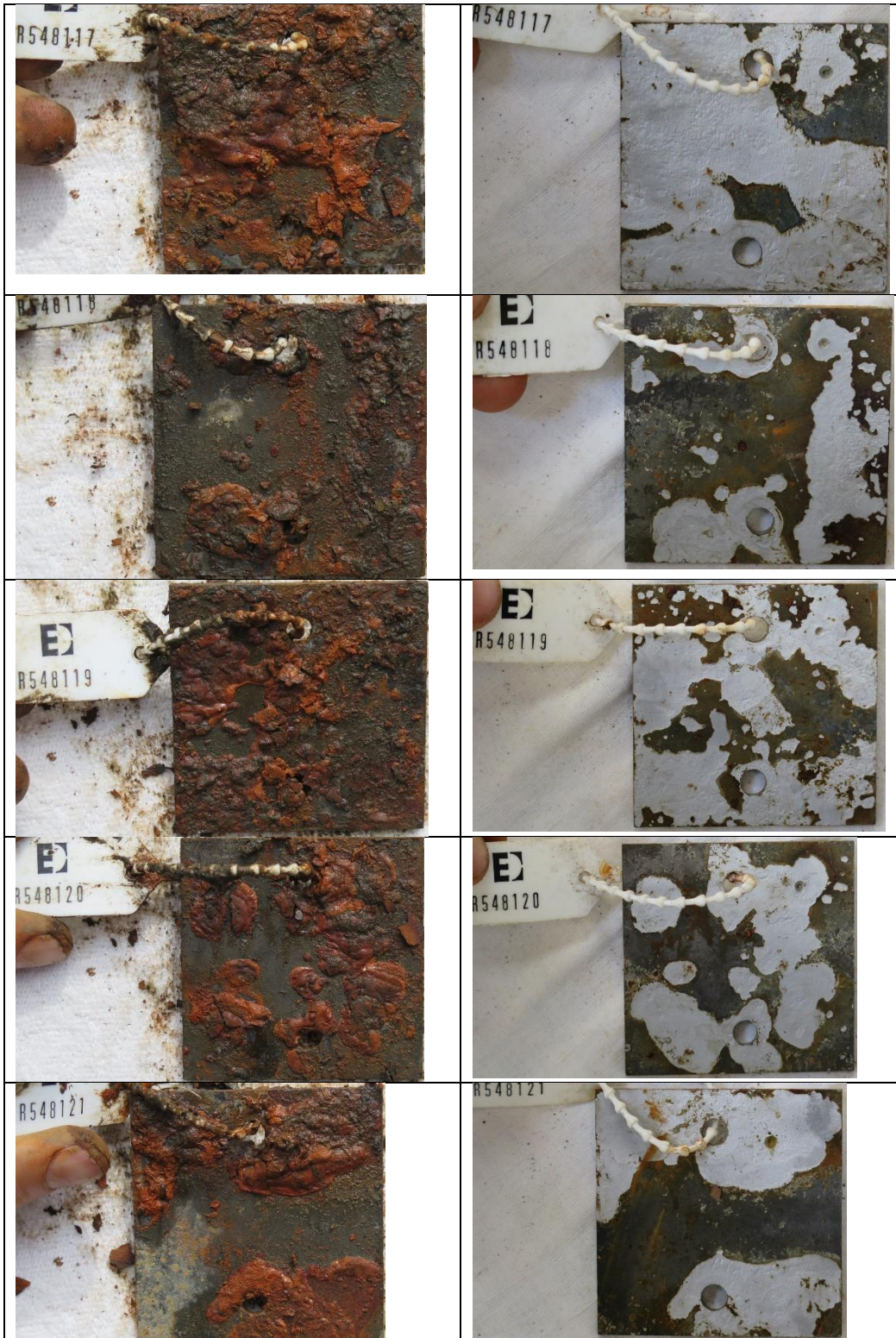
Lijst van bijlage

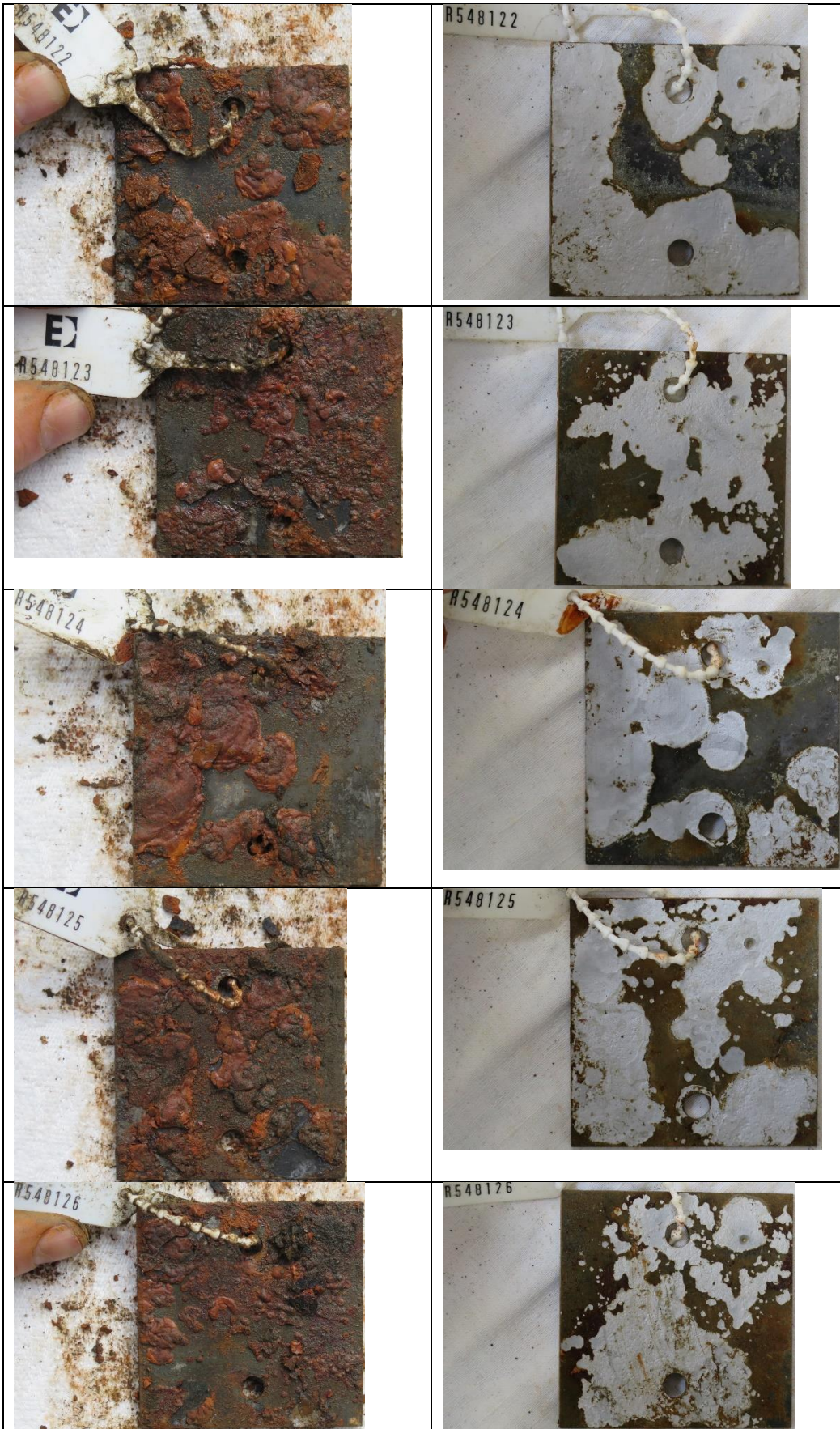
Bijlage 1













Bron: Eigen afbeeldingen