

De elektrochemische karakterisatie van het corrosiegedrag van staal, messing en zamak

De Backer Vincent

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

Promotor: Katrijn Verhasselt
Copromotor: Wikke Witteveen

Academiejaar 2024-2025

Woord vooraf

Deze thesis werd geschreven in het kader van het behalen van mijn master in de Nautische Wetenschappen aan de Antwerp Maritime Academy. Het onderwerp corrosie sprak mij aan omdat het een uiterst complex probleem is dat wereldwijd aanzienlijke schade en materiaaldegradatie veroorzaakt, en waarvoor tot op vandaag geen oplossing bestaat om het volledig te stoppen, enkel om het te vertragen. De veelzijdigheid van corrosie maken het voor mij tot een bijzonder intrigerend onderzoeksdomein.

Mijn interesse voor dit specifieke onderzoek werd versterkt door mijn achtergrond als student aan de Antwerp Maritime Academy via de Belgische Marine. Toen ik vernam dat er binnen het corrosieonderzoek in het DISARM-project onderzoek werd gedaan naar de corrosie van munitie uit de Eerste Wereldoorlog, in het bijzonder bommen die vlak naast de haven van Zeebrugge liggen, de thuisbasis van de Marine, voelde dit onderwerp bijzonder relevant en betekenisvol aan.

Graag wil ik mijn promotor, Katrijn Verhasselt, bedanken voor haar begeleiding bij het theoretische aspect en de literatuurstudie van deze thesis. Haar hulp en inzicht vormden een waardevolle ondersteuning bij het academische luik van dit werk. Eveneens gaat mijn dank uit naar mijn copromotor, Wikke Witteveen, voor zijn kennis en ondersteuning bij de praktische aspecten van het corrosieonderzoek.

Samenvatting

In deze thesis is onderzocht hoe staal, messing en zamak corroderen, met als doel een beter inzicht te verkrijgen in de vorming en samenstelling van de corrosielagen die zich op deze materialen ontwikkelden. Deze metalen werden gekozen omdat ze vaak voorkomen in de constructie van Duitse granaten uit de Eerste Wereldoorlog die in het kader van het DISARM-project onderzocht werden. Hiervoor werd gebruikgemaakt van meetgegevens afkomstig van röntgenfluorescentiespectrometrie op staal-, messing- en zamakplaatjes die gedurende meerdere jaren gecorrodeerd waren in het kader van datzelfde project.

Uit de analyse bleek dat de samenstelling van de corrosielagen beïnvloed werd door de directe omgeving waarin het metaal zich bevond, en dat de verkregen röntgenfluorescentiegegevens inzicht gaven in de aanwezigheid van kalk in deze lagen, waarbij werd vastgesteld dat die in dit onderzoek geen beschermende werking tegen corrosie had.

Hoewel de gemiddelde röntgenfluorescentiegegevens, die de gemiddelde aanwezigheid van elementen in de corrosielagen weergeven, niet als vaste referentie kunnen worden gebruikt, bieden ze wel waardevolle inzichten in de samenstelling van deze lagen, wat bijdraagt aan een beter begrip van materiaalgedrag in diverse omgevingen.

Abstract

This thesis investigated how steel, brass, and zamak corrode, with the aim of gaining a better understanding of the formation and composition of the corrosion layers that developed on these materials. These metals were selected because they were commonly used in the construction of German grenades in the First World War studied within the DISARM-project. Data were used from X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), collected on corroded steel, brass, and zamak samples that had been exposed to corrosion over multiple years as part of that same project.

The analysis showed that the composition of the corrosion layers was influenced by the immediate environment of the metals, and that the XRF results provided insight into the presence of calcite in these layers. It was found that, in this study, calcite did not act as a protective layer against corrosion.

Although the average XRF values, which represent the elemental presence in the corrosion layers, cannot be used as fixed reference values, they provide valuable insight into the layer composition, contributing to a better understanding of material behaviour in various environments.

Inhoudstafel

Woord vooraf	i
Samenvatting	ii
Abstract	iii
Inhoudstafel	iv
Lijst van figuren	vii
Lijst van afkortingen	viii
Verklarende woordenlijst.....	ix
1. Inleiding.....	1
2. Corrosie van metalen	3
3. Elektrochemische karakterisatie	6
3.1 Elektrochemische karakterisatie van staal	8
3.2 Elektrochemische karakterisatie van messing.....	9
3.3 Elektrochemische karakterisatie van zamak.....	11
4. Kalkvorming.....	12
5. Elektrochemische karakterisatie technieken	15
5.1 Elektrochemische karakterisatie technieken voor staal	15
5.2 Elektrochemische karakterisatie technieken voor messing	16
5.3 Elektrochemische karakterisatie technieken voor zamak	17
5.4 Elektrochemische karakterisatie technieken voor kalkaanslag.....	18
6. Werkingsmechanisme van elektrochemische karakterisatie technieken.....	19
6.1 Open circuit potentiaal	20
6.2 Potentiodynamische polarisatie	21
6.3 Lineaire polarisatie weerstand	22
6.4 Elektrochemische impedantiespectroscopie.....	22
6.5 Cyclische potentiodynamische polarisatie	23
6.6 Atomaire emissie spectro-elektrochemie.....	24
6.7 Elektrochemische frequentiemodulatie	26
6.8 Bruikbare technieken binnen AMA.....	27
6.9 Keuze van karakterisatietechnieken	28
7. DISARM-project.....	29
8. Röntgenfluorescentiespectrometrie	31
8.1 XRF in corrosieonderzoek	33
8.2 Olympus DELTA Family Handheld XRF Analyzer	34
8.3 De onderzochte monsters	36
8.4 De XRF-analyse.....	36

9.	Hypotheses.....	38
9.1	Hypothese 1.....	38
9.2	Hypothese 2.....	38
9.3	Hypothese 3.....	38
10.	Wijziging onderzoekopzet	38
11.	De verwerking van de XRF-data	40
11.1	Het verzamelen van de data	40
11.2	Python script voor het samenvoegen van de data	42
11.3	Het groeperen van de data.....	44
11.4	Het verwerken van de data	44
11.4.1	Responspercentage.....	45
11.4.2	Rekenkundig gemiddelde aanwezigheid.....	46
11.4.3	Standaardafwijking.....	46
11.4.4	Eliminatie uitschieters.....	46
11.4.5	Mediaan	47
11.5	Python script voor de berekeningen	48
11.6	Python script voor het wegfilteren van onnodige data.....	49
12.	Het analyseren van de data.....	51
12.1	De originele monsters.....	52
12.2	De samenstelling.....	53
12.2.1	Staal.....	53
12.2.2	Messing	55
12.2.3	Zamak.....	57
12.3	Vergelijking van verschillende omgevingsinvloeden	58
12.3.1	Het gecorrodeerde staal	60
12.3.1.1	Staal in zoet water	60
12.3.1.2	Staal in brak water	63
12.3.1.3	Staal in zout water	65
12.3.1.4	Invloed van de waterconditie op corrosie van staal.....	67
12.3.2	De gecorrodeerde messing	68
12.3.2.1	Messing in zoet water.....	68
12.3.2.2	Messing in brak water	70
12.3.2.3	Messing in zout water.....	72
12.3.2.4	Invloed van de waterconditie op corrosie van messing	73
12.3.3	De gecorrodeerde zamak.....	74
12.3.3.1	Zamak in zoetwater	74

12.3.3.2	Zamak in brak water	76
12.3.3.3	Zamak in zout water	78
12.3.3.4	Invloed van de waterconditie op corrosie van messing	81
12.4	Evaluatie gebruik van XRF-analyse voor corrosieonderzoek.....	82
13.	Analyse van de kalkvorming.....	83
13.1	Statistische koppeling tussen kalkvorming en corrosiesnelheid	83
13.2	De correlatie tussen kalkvorming en corrosiesnelheid	85
14.	Besluit.....	88
15.	Bibliografie	91
16.	Lijst van bijlagen.....	97

Lijst van figuren

Figuur 1: Anodische en kathodische oppervlakken vorming van onbehandeld staal.....	3
Figuur 2: Kipsel uit 1 van de dagbestanden	40
Figuur 3: Voorbeeld van een staalmonster	41
Figuur 4: Kipsel uit het samengesteld CSV-bestand	43
Figuur 5: Knipsel uit het gegroepeerd Excel-bestand met berekeningsvoorwaarden.....	45
Figuur 6: Knipsel uit het Excel-bestand met berekeningen	49
Figuur 7: Knipsel uit het gefilterde Excel-bestand	50
Figuur 8: Grafiek van de samenstelling van het staal voor corrosie	54
Figuur 9: Grafiek van de samenstelling van de messing voor corrosie	55
Figuur 10: Grafiek van de samenstelling van de zamak voor corrosie.....	57
Figuur 11: Testconfiguratie van de plaatjes	59
Figuur 12: Grafiek van staal 24 maanden in zoet water	61
Figuur 13: Grafiek van staal 36 maanden in zoet water	61
Figuur 14: Grafiek van staal 24 maanden in brak water	63
Figuur 15: Grafiek van staal 36 maanden in brak water	64
Figuur 16: Grafiek van staal 24 maanden in zout water	65
Figuur 17: Grafiek van staal 36 maanden in zout water	66
Figuur 18: Grafiek van messing 24 maanden in zoet water.....	69
Figuur 19: Grafiek van messing 24 maanden in brak water.....	70
Figuur 20: Grafiek van messing 24 maanden in zout water.....	72
Figuur 21: Grafiek van zamak 24 maanden in zoet water.....	74
Figuur 22: Grafiek van zamak 36 maanden in zoet water.....	75
Figuur 23: Grafiek van zamak 24 maanden in brak water	76
Figuur 24: Grafiek van zamak 36 maanden in brak water	77
Figuur 25: Grafiek van zamak 24 maanden in zout water	79
Figuur 26: Grafiek van zamak 36 maanden in zout water	79
Figuur 27: Scatterplot van staal	85
Figuur 28: Scatterplot van messing.....	86
Figuur 29: Scatterplot van Zamak	86

Lijst van afkortingen

<i>PDP:</i>	<i>potentiodynamische polarisatie</i>
<i>Ecorr:</i>	<i>corrosiepotentiaal</i>
<i>icorr:</i>	<i>corrosiestroomdichtheid</i>
<i>Epit:</i>	<i>putpotentiaal</i>
<i>Erp:</i>	<i>herpassiveringspotentiaal</i>
<i>LPR:</i>	<i>Lineaire polarisatieweerstand</i>
<i>Rp:</i>	<i>polarisatieweerstand</i>
<i>EIS:</i>	<i>Elektrochemische impedantiespectroscopie</i>
<i>CPP:</i>	<i>cyclische potentiodynamische polarisatie</i>
<i>AMA:</i>	<i>Antwerp Maritime Academy</i>
<i>OCP:</i>	<i>open circuit potentiaal</i>
<i>AESEC:</i>	<i>atomaire emissie spectro-elektrochemie</i>
<i>EFM:</i>	<i>elektrochemische frequentiemodulatie</i>
<i>ICP-OES:</i>	<i>optische emissiespectrometer met inductief gekoppeld plasma (ICP-OES)</i>
<i>FRA:</i>	<i>Frequentieresponsanalyser</i>
<i>WE:</i>	<i>werkende elektrode</i>
<i>RE:</i>	<i>referentie-elektrode</i>
<i>CE:</i>	<i>tegenelektrode</i>
<i>ASTM:</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<i>ISO:</i>	<i>International Organization for Standardization</i>
<i>XRF:</i>	<i>Röntgenfluorescentiespectrometrie</i>
<i>MD:</i>	<i>mediaan</i>
<i>MSO:</i>	<i>Marine Station Ostend</i>
<i>LOWESS:</i>	<i>Locally Weighted Scatterplot Smoothing</i>

Verklarende woordenlijst

<i>Light Elements</i>	De Engelse vertaling van de term lichte elementen, dit zijn elementen met een laag atoomnummer
<i>Locally Weighted</i>	De Engelse vertaling van: Lokaal gewogen spreidingsplot
<i>Scatterplot Smoothing</i>	afvlakking

1. Inleiding

Corrosie is wereldwijd een van de belangrijkste oorzaken van materiaaldegradatie en vormt een uitdaging in diverse sectoren. Vooral in de maritieme context is corrosieproblematiek bijzonder relevant. Materialen worden daar langdurig blootgesteld aan zeewater, dat bekendstaat als een sterk corrosief milieu. Hoewel er al veel onderzoek naar corrosie is verricht, blijft het een complex fenomeen dat sterk afhankelijk is van de samenstelling van het materiaal en van de specifieke omgevingsomstandigheden waarin dat materiaal zich bevindt. Verdere studie is nodig om beter te begrijpen hoe corrosieprocessen verlopen in concrete toepassingen, zeker in gevoelige situaties zoals de aanwezigheid van oude oorlogsmunitie in zee.

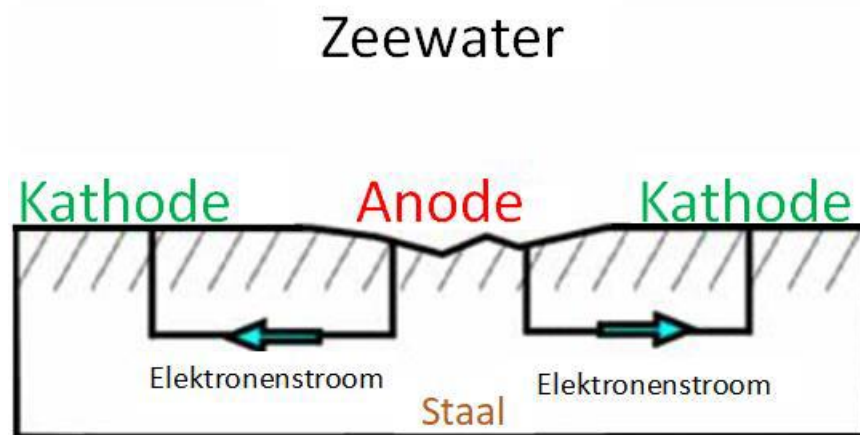
De Paardenmarktbank, een locatie in de Belgische Noordzee, is een gekend dumpingsgebied van munitie uit de Eerste Wereldoorlog. De toestand van deze munitie is grotendeels onbekend, en inzicht in het corrosiegedrag van de gebruikte materialen is essentieel om risico's op vlak van lekkage, toxiciteit of instabiliteit beter te kunnen inschatten. In deze context werd onderzocht hoe drie relevante metalen, staal, messing en zamak, corroderen na langdurige blootstelling aan maritieme omstandigheden. Deze materialen werden gekozen omdat ze veelvuldig voorkomen in de constructie van granaten en munitiecomponenten en dus representatief zijn voor de situatie op de zeebodem.

Het onderzoek maakt gebruik van meetgegevens afkomstig uit het DISARM-project, waarin metalen monsters gedurende meerdere jaren zijn blootgesteld aan een gesimuleerde bodem die representatief is voor de samenstelling van de zeebodem ter hoogte van de Paardenmarktbank. Tijdens deze blootstelling werden de monsters ondergedompeld in verschillende watertypes: zoet, brak en zout water. De thesis bouwt hierop verder door zich te richten op de samenstelling van de gevormde corrosielagen, met bijzondere aandacht voor de aanwezigheid van kalk en de mogelijke beschermende werking ervan. Daarbij ligt de focus op de interpretatie van bestaande meetgegevens. De voorafgaande literatuurstudie en methodologische analyse, die aanvankelijk opgezet waren in functie van een elektrochemische karakterisatie, vormen tegelijk een waardevolle inhoudelijke basis voor toekomstig elektrochemisch onderzoek.

De centrale onderzoeksvraag luidt dan ook: hoe zijn de corrosielagen opgebouwd op staal, messing en zamak onder maritieme omstandigheden, en in welke mate speelt kalkvorming een rol in de bescherming tegen verdere corrosie? Door deze vraag te beantwoorden, draagt dit werk bij aan een beter begrip van het materiaalgedrag van metalen die voorkomen in oude munitie, en helpt het om de toestand van dergelijke objecten op de zeebodem beter te kunnen interpreteren.

2. Corrosie van metalen

Corrosie is een chemische of elektrochemische reactie tussen een materiaal, meestal een metaal, en stoffen in de omgeving, die leidt tot een geleidelijke aantasting van dat materiaal (electrochem, 2024; Wright, 2022). In deze context is vooral metaalcorrosie van belang, waarbij in de meeste gevallen een redoxreactie plaatsvindt. Een redoxreactie is een reactie waarbij elektronen worden overgedragen van een reductor naar een oxidator. Voor het optreden van corrosie zijn drie elementen essentieel: een anodische reactie, waarbij oxidatie optreedt, een kathodische reactie, waarbij reductie plaatsvindt, en een elektrolytoplossing die de elektrische geleidbaarheid tussen beide reacties mogelijk maakt (Figuur 1). Deze reacties blijven doorgaan totdat het systeem een evenwichtspotential bereikt.



Figuur 1: Anodische en kathodische oppervlakken vorming van onbehandeld staal

Bewerkt van: Amtec Consultants, 2021

Die evenwichtspotential kan worden berekend met behulp van de wet van Nernst (Wright, 2022). Deze wet beschrijft hoe de potential van een elektrochemische cel verandert in functie van de concentratie van de reactanten. In de vereenvoudigde vorm krijgt men de vergelijking:

$E_{eq} = E^0 - (0,0592/n) \cdot \log(Q)$, waarbij E_{eq} de evenwichtspotential is, E^0 de standaardelektrodepotential, n het aantal uitgewisselde elektronen en Q het reactiequotiënt. Deze relatie helpt verklaren hoe omgevingsfactoren zoals ionenconcentratie de corrosiepotential beïnvloeden.

Er bestaan verschillende vormen van corrosie, elk met hun eigen mechanisme en invloed op de materiaalstructuur (Cathwell, 2023; Heylbroeck, 2021; Nanan, 2018). Galvanische corrosie treedt op wanneer twee verschillende metalen met elkaar in contact staan in een elektrolyt, waarbij het minder edele metaal als anode fungeert en versneld oplost.

Uniforme corrosie is de meest voorkomende vorm en tast het volledige metaaloppervlak gelijkmatig aan. Bij putcorrosie en spleetcorrosie gaat het om lokale aantasting die vaak veroorzaakt wordt door beschadigingen in de beschermende oxidelaag. Andere varianten zoals interkristallijne corrosie tasten vooral de kristalgrenzen aan van het metaal, terwijl erosiecorrosie, spanningscorrosie en vermoeiingscorrosie ontstaan onder invloed van mechanische belasting in combinatie met een corrosieve omgeving. De snelheid waarmee corrosie optreedt, wordt beïnvloed door factoren zoals de diffusie van zuurstof, geleidbaarheid van de elektrolyt, zuurtegraad, temperatuur, het type ionen in de omgeving en de elektrochemisch potentiaal van het metaal.

Niet alle metalen zijn even vatbaar voor corrosie (Wright, 2022). Sommige metalen bieden van nature een betere bescherming tegen aantasting. Zo zijn edelmetalen en koper chemisch stabiel en komen ze in de natuur voor in hun metallische vorm. Koper bijvoorbeeld vormt spontaan een beschermende oxidelaag, patina, die het onderliggende metaal afschermt van verdere corrosie. De meeste andere metalen komen in de natuur echter voor als mineralen of ertsen en zijn in hun metallische vorm chemisch instabiel. Deze neigen ertoe om te reageren met zuurstof en water in de omgeving en terug te keren naar hun oorspronkelijke minerale toestand. Toch kunnen sommige metalen of legeringen een passieve laag vormen die de verdere aantasting vertraagt of zelfs verhindert. Door metalen te legeren met elementen die de vorming van deze passieve lagen bevorderen, zoals chroom of nikkel, kan de corrosiebestendigheid aanzienlijk worden verhoogd. Dergelijke strategieën worden veel toegepast om duurzame en corrosiebestendige materialen te ontwikkelen voor gebruik in bijvoorbeeld de maritieme sector.

De corrosiesnelheid is de snelheid waarmee een metaal wordt aangetast in een bepaald milieu. Om deze snelheid te bepalen zonder gebruik van elektrochemische metingen, zijn vier parameters van belang: het gewichtsverlies van het metaal, de dichtheid van het metaal, het oppervlak van het metaal en de tijd tussen de twee metingen (Bell, 2019b).

De corrosiesnelheid wordt normaal gegeven in microns per jaar ($\mu\text{m/y}$) en kan berekend worden aan de hand van volgende formule: $Rate = \frac{W}{\rho \times A \times T}$. De corrosiesnelheid kan ook gegeven worden in andere vormen zoals gram per vierkante meter oppervlakte (g/m^2). Corrosiesnelheid kan ook bepaald worden via elektrochemische metingen. Dit wordt later in deze scriptie behandeld.

Verschillende factoren hebben een invloed op de corrosiesnelheid (Gopal, 2023). De volgende zijn de belangrijkste:

Diffusie: Diffusie is het proces waarbij een opgeloste stof zich verspreidt van gebieden met een hogere concentratie naar gebieden met een lagere concentratie. Deze beweging gebeurt spontaan en wordt gedreven door de willekeurige beweging van de deeltjes.

Vaak wordt de corrosiesnelheid van metalen bepaald door de diffusie van reactanten van en naar het metaaloppervlak. Grotendeels wordt dit bepaald door de diffusie van zuurstof door de elektrolyt naar het oppervlak van het staal. Op plaatsen met een hoge stroomsnelheid zal er vaak een hogere corrosiesnelheid zijn vanwege de verhoogde zuurstofniveaus. Een dunne geleidende vochtfilm op het oppervlak bevordert ook de corrosie boven volledig ondergedompelde oppervlakken.

Conductiviteit: De elektrolyt moet een goede conductiviteit hebben om corrosie te veroorzaken. Het aantal ionen in de elektrolyt is hiervoor van belang. Zo zal er bijvoorbeeld geen corrosie optreden in gedestilleerd water, terwijl de corrosiesnelheid erg hoog zal zijn in zeewater.

Zuurtegraad: Hoe lager de pH-waarde van de elektrolyt, hoe zuurder deze is. In een zuur milieu zijn per definitie meer waterstofionen (H^+) aanwezig dan hydroxylionen (OH^-). De waterstofionen zullen reageren en waterstofgas vormen. Waterstofionen en waterstofgas diffunderen snel, wat ervoor zorgt dat het metaal sneller corrodeert.

Elektrochemisch potentiaal: Wanneer een metaal wordt ondergedompeld in een geleidende vloeistof, neemt het een specifiek elektrochemisch potentiaal aan, bekend als de halfcelpotentiaal. Dit potentiaal kan alleen worden gemeten in vergelijking met een gekend referentiepotentiaal, gegenereerd door een referentie-elektrode. De potentiaal die een metaal in een oplossing aanneemt, speelt een cruciale rol bij het bepalen van de mate en snelheid van corrosie. Dit potentiaal kan worden beïnvloed door verschillende factoren, zoals de koppeling met een ander metaal of door het toepassen van externe potentiaalverschillen.

Ionentype: Bepaalde ionen kunnen corrosiever zijn dan andere. Chloride-ionen worden beschouwd als bijzonder destructief vanwege hun negatieve invloed op de vorming van beschermende oxidelagen, wat resulteert in putcorrosie door aantasting van de passieve oxidelaag. Zoals eerder besproken zijn waterstofionen ook destructiever dan hydroxylionen.

Temperatuur: Temperatuur speelt een belangrijke rol bij de snelheid van corrosie, waarbij hogere temperaturen over het algemeen leiden tot een versnelde corrosieve activiteit, terwijl lagere temperaturen deze vertragen. Deze invloed kan worden toegeschreven aan versnelde chemische reacties en een verhoogde diffusiesnelheid van reactieve deeltjes naar het metaaloppervlak.

3. Elektrochemische karakterisatie

Elektrochemische karakterisatie is een verzamelnaam voor een reeks analysetechnieken die gebruikt worden om de elektrochemische eigenschappen van materialen te onderzoeken, met bijzondere aandacht voor hun gedrag in corrosieve omgevingen (Gamry instruments, 2019a; Han & Gharbi, 2022; Kundu & Thakur, 2023). Deze technieken maken het mogelijk om de interactie tussen een metaaloppervlak en zijn omgeving te bestuderen, door spanningen en stromen in een elektrochemisch systeem te induceren, te meten en te interpreteren.

In de context van corrosieonderzoek is elektrochemische karakterisatie een essentieel instrument. Ze laat toe om parameters zoals corrosiepotentiaal, corrosiestroomdichtheid, weerstand en vorming van passieve lagen en gevoeligheid voor lokale aantasting nauwkeurig te bepalen. Door het toepassen van gecontroleerde elektrische signalen op een metaalmonster in een elektrolyt en het analyseren van de respons, krijgt men inzicht in zowel de snelheid van uniforme corrosie als de mechanismen die leiden tot lokale schade zoals putcorrosie of spleetcorrosie.

Omdat iedere legering een unieke chemische samenstelling en microstructuur heeft, zal ook het corrosiegedrag per materiaal verschillen (Bashyal, 2023; Hsu et al., 2024; Kunst et al., 2021; Team Xometry, 2023). Elementen zoals chroom, nikkel, koper of zink beïnvloeden elk op hun eigen manier de vorming van passieve lagen, de gevoeligheid voor lokale aantasting en de snelheid van materiaalverlies. Zo zal staal vaak uniforme corrosie vertonen, terwijl onder bepaalde omstandigheden messing gevoelig kan zijn voor ontzinking en zamak voor interkristallijne aantasting.

Deze verschillen in corrosiemechanismen betekenen dat niet elke elektrochemische techniek voor elk materiaal even waardevol is. De keuze van karakterisatietechniek moet dus steeds afgestemd worden op de specifieke eigenschappen van de legering en het verwachte corrosiegedrag in de onderzochte omgeving.

Elektrochemische technieken bieden dus waardevolle inzichten in het corrosiegedrag van metalen. Toch is het belangrijk te erkennen dat deze methoden voornamelijk momentopnames leveren van elektrochemische processen. In tegenstelling hiermee biedt de gewichtsverliesmethode, ondanks haar eenvoud en langere meetduur, een directe en integrale meting van materiaalaantasting over een bepaalde periode (El Ibrahimy & Berdimurodov, 2023). Hoewel de resultaten niet rechtstreeks met elkaar gelijkgesteld kunnen worden, kunnen ze elkaar aanvullen. Daarom is het essentieel om, waar mogelijk, beide methoden complementair in te zetten om een volledig beeld te verkrijgen van het corrosiegedrag van materialen.

In dit onderzoek was het wegens tijdsbeperkingen niet mogelijk om de gewichtsverliesmethode zelf experimenteel toe te passen. Via de beschikbare data uit het DISARM-project, waarin metalen langdurig aan corrosieve milieus werden blootgesteld, is het toch mogelijk inzicht te verkrijgen in het materiaalmassaverlies. Deze indirecte aanpak biedt een waardevolle aanvulling op de elektrochemische karakterisatie en maakt een bredere interpretatie van het corrosiegedrag mogelijk.

3.1 Elektrochemische karakterisatie van staal

Staal is een veelzijdige legering waarvan ijzer het hoofdbestanddeel vormt (Wente et al., 2023; Worldsteel Association, 2024). Het koolstofgehalte, meestal niet hoger dan twee procent, bepaalt in belangrijke mate de mechanische eigenschappen zoals sterkte, taaheid en hardheid. Naar gelang de toepassing worden aanvullende elementen zoals chroom, nikkel, molybdeen, mangaan en silicium toegevoegd (Bosch, 2001; Team Xometry, 2023). Deze elementen beïnvloeden niet alleen de mechanische prestaties maar spelen ook een cruciale rol in het corrosiegedrag van staal. Zo verhoogt chroom de corrosiebestendigheid door de vorming van een passieve chroomoxidelaag, terwijl nikkel de taaheid en de weerstand tegen chemische aantasting versterkt. Molybdeen biedt extra bescherming tegen spleet- en putcorrosie, vooral in chloridehoudende milieus.

Ondanks de mogelijke voordelen van deze toevoegingen blijft staal, vooral in zijn laag gelegeerde of koolstofrijke varianten, gevoelig voor corrosie wanneer het wordt blootgesteld aan vochtige of agressieve omgevingen (Bertin et al., 2024; Bosch, 2001). Corrosie van staal is in wezen een elektrochemisch proces waarbij ijzeratomen worden geoxideerd tot ijzerionen. Deze ionen gaan in oplossing terwijl de vrijgekomen elektronen door een oxidator in het milieu, doorgaans opgelost zuurstof, worden opgenomen. Dit proces leidt tot de vorming van ijzerhydroxiden of oxiden, algemeen bekend als roest. De aard van de gevormde roestproducten hangt af van factoren zoals zuurstofconcentratie, pH en aanwezigheid van chloriden.

In veel toepassingen, zeker waar staal onafgewerkt of onbehandeld blijft, manifesteert corrosie zich hoofdzakelijk als uniforme corrosie. Bij dit proces wordt het gehele oppervlak van het materiaal op een relatief gelijkmatige manier aangetast, wat resulteert in een voorspelbaar verlies van materiaaldikte over tijd. Uniforme corrosie wordt in de industrie vaak als de minst gevaarlijke vorm beschouwd omdat ze goed kan worden

gemonitord en de snelheid van materiaalaantasting doorgaans constant blijft. Dit maakt het mogelijk om onderhoudsintervallen nauwkeurig te plannen of de resterende levensduur van componenten te voorspellen.

De snelheid waarmee uniforme corrosie verloopt wordt beïnvloed door een reeks factoren (Bertin et al., 2024). De chemische samenstelling van het staal speelt een belangrijke rol, waarbij gelegeerde staalsoorten dankzij hun passieve lagen doorgaans beter bestand zijn tegen corrosieve aantasting. De samenstelling van de elektrolyt is eveneens cruciaal. Zoute omgevingen, zoals maritieme toepassingen of industriële omstandigheden met chloride-expositie, verhogen de geleidbaarheid van het elektrolyt en bevorderen het transport van corrosieve ionen, wat de corrosiesnelheid aanzienlijk kan verhogen. De temperatuur, de zuurstofbeschikbaarheid en de stromingssnelheid van het elektrolyt dragen verder bij aan de complexiteit van het corrosiegedrag.

Hoewel staal onder specifieke omstandigheden ook andere vormen van corrosie kan ondervinden, zoals putcorrosie, spleetcorrosie of spanningscorrosie, blijft uniforme corrosie in de meeste toepassingen de dominante en meest bepalende factor voor materiaaldegradatie (Bosch, 2001). Bij staal zonder specifieke oppervlaktebehandelingen of beschermlagen is uniforme corrosie vrijwel onvermijdelijk in elektrolytische omgevingen. In het kader van het dit onderzoek zal uniforme corrosie ook het centrale aandachtspunt vormen, omdat deze het meest representatief is voor het gedrag van staal in zoutwatermilieus zonder extra corrosiebescherming.

3.2 Elektrochemische karakterisatie van messing

Messing is een veelgebruikte koperlegering waarin zink het belangrijkste legeringselement vormt. Het zinkgehalte varieert doorgaans tussen de vijf en de veertig procent, afhankelijk van de gewenste combinatie van mechanische sterkte, bewerkbaarheid en corrosiebestendigheid (Bashyal, 2023; Ye, 2023). Naarmate het zinkgehalte toeneemt, verbeteren de mechanische eigenschappen zoals sterkte en hardheid, maar kan de gevoeligheid voor bepaalde vormen van corrosie toenemen. Naast koper en zink worden soms kleine hoeveelheden tin, lood of aluminium toegevoegd om specifieke eigenschappen verder te optimaliseren (Augustyn, 2024; Bell, 2019a). Tin verhoogt bijvoorbeeld de weerstand tegen selectieve corrosieprocessen zoals ontzinking, terwijl lood de bewerkbaarheid verbetert.

Hoewel messing in veel toepassingen bekendstaat om zijn goede corrosiebestendigheid, is het corrosiegedrag sterk afhankelijk van zowel de chemische samenstelling als de omgevingsomstandigheden. In neutrale of licht alkalische omgevingen ontwikkelt messing doorgaans een natuurlijke bescherm laag van koperoxiden of koperchloriden (Allam et al., 2011; Augustyn, 2024; Selwyn, 2019). Deze passieve film kan verdere aantasting vertragen, maar biedt slechts beperkte bescherming in agressieve elektrolyten zoals chloride houdende oplossingen.

In de meeste blootstellingsomgevingen manifesteert corrosie bij messing zich voornamelijk als uniforme corrosie. Hierbij verloopt het materiaalverlies gelijkmatig over het oppervlak, wat resulteert in voorspelbare afname van de materiaaldikte over tijd. Deze vorm van corrosie is doorgaans beheersbaar en laat zich goed kwantificeren, wat essentieel is voor toepassingen waarin betrouwbaarheid en lange levensduur vereist zijn. Uniforme corrosie wordt in de industrie vaak als minder kritisch beschouwd dan lokale aantastingsvormen, omdat het een gelijkmatige degradatie veroorzaakt die gemakkelijker te monitoren en compenseren is.

De snelheid van uniforme corrosie bij messing wordt beïnvloed door de legeringssamenstelling, waarbij hogere kopergehaltes doorgaans gepaard gaan met betere corrosieweerstand. De eigenschappen van de omgeving spelen eveneens een cruciale rol. Chloride-ionen, vaak aanwezig in maritieme of industriële milieus, versnellen het corrosieproces door de passieve laag aan te tasten of op te lossen. Temperatuur, zuurstofbeschikbaarheid en pH-waarde zijn bijkomende factoren die de corrosiedynamiek kunnen beïnvloeden.

Hoewel messing onder specifieke omstandigheden ook andere corrosieprocessen kan ondergaan, zoals ontzinking of spanningscorrosie, blijven deze doorgaans beperkt tot uitzonderlijke situaties waarin het materiaal wordt blootgesteld aan extreme belastingen of ongunstige milieuomstandigheden. Voor de meeste toepassingen, en zeker bij gelijkmatige blootstelling aan milde tot matig agressieve elektrolyten, is uniforme corrosie de dominante en meest bepalende vorm van materiaaldegradatie.

3.3 Elektrochemische karakterisatie van zamak

zamak is een gegoten legering waarin zink het hoofdbestanddeel vormt, gecombineerd met aluminium, magnesium en koper in kleinere hoeveelheden (Gurelan, 2020; Whiting, 2018). De naam is een acroniem van de Duitse benamingen voor deze elementen: Zink, Aluminium, Magnesium en Kupfer. De precieze samenstelling varieert licht naargelang de specifieke zamak-variant, maar het zinkgehalte blijft steeds dominant, meestal rond de negentig tot vijvennegentig procent. Aluminium draagt bij aan de sterkte en hardheid van de legering, terwijl magnesium de weerstand tegen interkristallijne corrosie verhoogt. Koper wordt toegevoegd om de mechanische eigenschappen verder te verbeteren, maar kan in hogere concentraties de corrosiebestendigheid beïnvloeden.

In droge of gematigde omgevingen vertoont zamak over het algemeen een goede corrosiebestendigheid, wat bijdraagt aan de brede industriële toepassing van deze legering in onder meer auto-onderdelen, meubelbeslag en elektronische componenten (Bianchin et al., 2020; Kunst et al., 2021). De uitstekende gietbaarheid, dimensionale stabiliteit en relatief lage kost maken het materiaal aantrekkelijk voor massaproductie. De corrosieprestaties worden echter aanzienlijk beïnvloed door de blootstellingsomstandigheden en de kwaliteit van het gietproces. Onregelmatigheden zoals porositeiten of microstructurale spanningen, die vaak tijdens het gieten ontstaan, kunnen zones creëren waar de corrosieweerstand lokaal vermindert.

Wanneer zamak wordt blootgesteld aan vochtige of chloridehoudende milieus, zoals maritieme omgevingen of industriële installaties met zoutnevel, manifesteert corrosie zich voornamelijk in de vorm van uniforme aantasting. Hierbij wordt het oppervlak gelijkmatig afgebroken zonder duidelijke lokalisatie, wat resulteert in een voorspelbare vermindering van de materiaaldikte. Het corrosieproces wordt gekenmerkt door de oxidatie van zinkrijke matrixgebieden, waarbij zinkionen in oplossing gaan en corrosieproducten zoals zinkoxide of zinkhydroxide worden gevormd. Deze corrosieproducten kunnen tijdelijk een mate van bescherming bieden, maar deze bescherming is vaak poreus en instabiel, zeker in agressieve elektrolyten zoals zout water.

De snelheid van uniforme corrosie bij zamak wordt beïnvloed door verschillende factoren, waaronder de chemische samenstelling van de legering, de homogeniteit van de microstructuur en de aard van de elektrolyt (Gurelan, 2020; Kunst et al., 2021). Chloride-

ionen spelen een sleutelrol in het versnellen van de corrosie, doordat zij de natuurlijke passieve lagen beschadigen of oplossen. Temperatuur, zuurstofbeschikbaarheid en mechanische belasting dragen verder bij aan de mate waarin het corrosieproces zich ontwikkelt. Bij homogeen gegoten zamak zonder aanzienlijke structurele defecten blijft uniforme corrosie doorgaans het dominante proces. Hoewel onder extreme omstandigheden ook andere vormen van aantasting kunnen voorkomen, zoals interkristallijne corrosie of galvanische interacties met andere metalen, blijven deze in de meeste praktische toepassingen ondergeschikt aan de algemene, gelijkmatige corrosie van het oppervlak.

In het verdere verloop van deze thesis zal het corrosiegedrag van zamak experimenteel worden onderzocht. Daarbij zal de nadruk liggen op het analyseren van de snelheid en het verloop van uniforme corrosie in een gecontroleerd zoutwatermilieu, gebruikmakend van geschikte elektrochemische karakterisatietechnieken die ook voor staal en messing werden toegepast.

4. Kalkvorming

Kalkvorming is een natuurlijk proces waarbij calciumcarbonaat (CaCO_3) zich uit waterige oplossingen afzet als een vaste stof (Gindele et al., 2024; Lassin et al., 2018; Morse et al., 2007). Dit verschijnsel speelt een belangrijke rol in uiteenlopende omgevingen, van de vorming van kalksteen in de natuur tot de afzetting van kalkaanslag in industriële systemen. Hoewel kalkvorming op het eerste gezicht eenvoudig lijkt, is het een proces dat wordt gestuurd door een complex samenspel van chemische, fysische en biologische factoren.

Aan de basis van kalkvorming ligt het principe van oververzadiging. Wanneer water een hogere concentratie calciumionen (Ca^{2+}) en carbonaationen (CO_3^{2-}) bevat dan het in oplossing kan houden, ontstaat er een drang naar evenwicht. Dit resulteert in de vorming van vaste calciumcarbonaatdeeltjes die neerslaan uit de oplossing. De mate van oververzadiging, samen met omgevingsfactoren zoals temperatuur, zuurtegraad en de aanwezigheid van andere stoffen, bepaalt niet alleen of kalkvorming plaatsvindt, maar ook hoe snel het proces verloopt en welke eigenschappen de gevormde afzettingen hebben.

Het ontstaan van kalk gebeurt niet altijd direct en eenvoudig. Vaak begint het met de vorming van kleine deeltjes die nog geen vaste, stabiele structuur hebben. Deze initiële deeltjes bestaan meestal uit amorse calciumcarbonaat (CaCO_3), een niet-geordende vorm van het mineraal. Naarmate het proces vordert, ondergaan deze deeltjes veranderingen waarbij ze zich ontwikkelen tot meer georganiseerde en stabiele vaste stoffen met een kristallijne structuur, opnieuw bestaande uit CaCO_3 . De snelheid en richting van deze veranderingen worden beïnvloed door de omstandigheden in het water en door andere opgeloste stoffen die het proces kunnen versnellen of vertragen.

Kalkvorming is niet alleen van belang voor de natuurwetenschappen maar heeft ook praktische gevolgen. In natuurlijke watersystemen draagt het bij aan de opbouw van gesteenten en de regulatie van de chemische samenstelling van water. Tegelijkertijd kan kalkvorming in leidingen, boilers en andere technische installaties leiden tot verstoppingen en rendementsverlies. Begrip van de onderliggende processen is daarom essentieel, zowel voor het verklaren van natuurlijke verschijnselen als voor het ontwikkelen van strategieën om ongewenste kalkafzetting te beheersen of juist deze kalkafzetting te gebruiken als bescherming tegen corrosie. Daarom is het belangrijk de relatie van kalkvorming tot corrosie te bekijken.

In zeewateromgevingen, waar metalen zoals staal, messing en zamak langdurig worden blootgesteld aan elektrochemisch actieve omstandigheden, treden corrosie en kalkvorming gelijktijdig op (Alahmad, 2004; Karoui et al., 2013; Yuwono et al., 2019). Deze processen beïnvloeden elkaar wederzijds en dragen samen bij aan veranderingen in het materiaalgedrag. Kalkaanslag, die vooral bestaat uit calciumcarbonaat (CaCO_3) en magnesiumhydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), ontstaat niet alleen doordat het zeewater verzadigd raakt, maar wordt ook sterk beïnvloed door elektrochemische processen die optreden tijdens corrosie.

De corrosiemechanismen op metaaloppervlakken leiden tot anodische metaaloplossing en kathodische reacties, waarbij zuurstofreductie of waterreductie plaatsvindt. Deze reacties produceren hydroxide-ionen (OH^-), wat resulteert in een lokale pH-verhoging nabij het oppervlak. Deze verhoogde pH verlaagt de oplosbaarheid van calcium- en magnesiumionen, waardoor precipitatie van CaCO_3 en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wordt bevorderd. De afzetting van deze verbindingen leidt tot de vorming van kalkaanslaglagen op het metaal.

Op staaloppervlakken kunnen dergelijke kalkafzettingen tijdelijk bijdragen aan een verlaging van de algemene corrosiesnelheid doordat ze de doorgang van zuurstof en chloride-ionen naar het metaaloppervlak belemmeren (Gindele et al., 2024; Karoui et al., 2013; Yuwono et al., 2019). De mate van bescherming die deze lagen bieden, hangt echter sterk af van hun gelijkmatigheid en dichtheid. Wanneer de kalklaag ongelijkmatig verdeeld is of veel poriën bevat, kunnen verschillen in zuurstofconcentratie en pH ontstaan. Deze variaties kunnen leiden tot lokale corrosievormen, zoals spleet- of putcorrosie.

Messing vertoont vergelijkbare interacties met kalkvorming (Karoui et al., 2013; Selwyn, 2019; Yuwono et al., 2019). De kathodische pH-verhoging bevordert ook hier kalkprecipitatie. Terwijl deze afzettingen aanvankelijk als barrière kunnen fungeren, ontstaan in zones met onvoldoende kalkafzetting galvanische spanningsverschillen. Deze spanningen bevorderen ontzinking, waarbij zink selectief uit de legering oplost, met versnelde lokale corrosie als gevolg.

Bij zamak bevordert de corrosie eveneens de neerslag van CaCO_3 en Mg(OH)_2 (Gindele et al., 2024; Karoui et al., 2013). De gevormde lagen beperken aanvankelijk de toegang van agressieve ionen tot het metaaloppervlak. Omdat deze lagen vaak poreus zijn en niet stevig hechten aan het oppervlak, bieden zij echter slechts tijdelijke bescherming. Na verloop van tijd ontstaan er spanningsverschillen tussen gebieden met en zonder afzettingen, wat leidt tot versnelde lokale corrosie.

In het geval van magnesium, aanwezig als legeringselement in zamak, is kalkvorming nauw verweven met de eigen corrosiereacties van het metaal (Bertin et al., 2024). Magnesiumionen die vrijkomen tijdens anodische oplosreacties combineren met hydroxide-ionen tot Mg(OH)_2 . Hoewel deze neerslag in sommige omstandigheden een beschermende functie heeft, is zij doorgaans onvoldoende om de progressie van corrosie te verhinderen, in het bijzonder in chloride houdende milieus.

De manier waarop corrosie en kalkvorming elkaar beïnvloeden hangt niet alleen af van de chemische samenstelling van het zeewater, maar ook van de aard van de elektrochemische reacties en de eigenschappen van het metaal. Afhankelijk van hoe gelijkmatig, dicht en goed gehecht de kalkafzettingen zijn, kan corrosie worden vertraagd

of juist versneld. Het begrijpen van deze wisselwerking is belangrijk om de aantasting van metalen oppervlakken te beoordelen en om doeltreffende strategieën te ontwikkelen voor het beheersen van corrosie in maritieme omgevingen.

5. Elektrochemische karakterisatie technieken

In dit hoofdstuk wordt er gefocust op de specifieke elektrochemische technieken die gebruikt worden om het corrosiegedrag van verschillende metalen te analyseren. De keuze van techniek is afhankelijk van het type materiaal, de verwachte corrosievorm en de beschikbaarheid binnen de onderzoeksopzet. Sommige methoden bieden vooral inzicht in uniforme aantasting, terwijl andere vooral gericht zijn op het detecteren van lokale corrosie of de evaluatie van oppervlaktelagen zoals de vorming van een passieve laag of kalkaanslag.

5.1 Elektrochemische karakterisatie technieken voor staal

Staal is een ijzerlegering waarvan de eigenschappen worden bepaald door het koolstofgehalte en toegevoegde elementen zoals chroom, nikkel, molybdeen en mangaan. (Han & Gharbi, 2022; Mundra et al., 2023; Nyby et al., 2021). Deze toevoegingen verbeteren niet alleen de mechanische prestaties, maar hebben ook een aanzienlijke invloed op het corrosiegedrag. Zo draagt chroom bij aan passivatielaagvorming, terwijl molybdeen bescherming biedt tegen spleet- en putcorrosie, vooral in chloridehoudende milieus.

Ondanks deze eigenschappen blijft staal gevoelig voor corrosie, met uniforme corrosie als meest voorkomende vorm. Hierbij wordt het oppervlak geleidelijk en gelijkmatig aangetast, wat het mogelijk maakt om de materiaaldikteverlies goed te voorspellen. Deze voorspelbaarheid maakt uniforme corrosie relatief beheersbaar in technische toepassingen.

In maritieme en industriële omgevingen kan de aanwezigheid van zouten en zuurstoftekorten echter ook lokale corrosie in de hand werken, zeker wanneer bescherm lagen onregelmatig gevormd zijn of beschadigd raken. Onder dergelijke omstandigheden kan putcorrosie of spleetcorrosie optreden, al blijft uniforme aantasting doorgaans dominant.

Elektrochemische karakterisatietechnieken zoals potentiodynamische polarisatie, lineaire polarisati weerstand en cyclische polarisatie worden ingezet om deze vormen van corrosie te evalueren (Han & Gharbi, 2022; Mundra et al., 2023). Ze leveren informatie over corrosiepotentiaal, stroomdichtheid en het optreden van passivatie of lokale aantasting. Binnen deze studie worden deze technieken toegepast om het corrosiegedrag van staal in een zoutwatermilieu kwantitatief en vergelijkend te beoordelen.

5.2 Elektrochemische karakterisatie technieken voor messing

Bij het onderzoek naar het corrosiegedrag van messing in omgevingen zoals zeewater of natriumchloride-oplossingen, worden elektrochemische karakterisatietechnieken eveneens op grote schaal toegepast (Allam et al., 2011; Galvan-Martinez et al., 2013; Hsu et al., 2024; Radovanovic et al., 2019; Zhou et al., 2017). De keuze voor deze technieken wordt bepaald door de complexe corrosiemechanismen die bij messing optreden, waaronder ontzinking, selectieve legeringsafbraak en lokale passivering. In de literatuur worden vooral de elektrochemische onderzoekstechnieken, potentiodynamische polarisatie en elektrochemische impedantiespectroscopie, gebruikt om inzicht te krijgen in deze processen en het corrosiegedrag te karakteriseren.

Bij PDP-metingen op messing ligt de nadruk vaak op het detecteren van de ontzinkingsgevoeligheid en het identificeren van passieve of transpassieve zones, in plaats van enkel op corrosiesnelheid (Radovanovic et al., 2019; Zhou et al., 2017). Daarnaast wordt bij messing veel aandacht besteed aan het kritisch putpotentiaal en het effect van milieu-invloeden zoals chlorideconcentratie of inhibitoren op de filmvorming en stabiliteit van het koper-zink oppervlak. Een corrosie-inhibitor is een chemische stof die aan het corrosieve milieu wordt toegevoegd met als doel de snelheid van het corrosieproces te vertragen. Dit gebeurt meestal door de vorming van een beschermende laag op het metaaloppervlak of door interferentie met de elektrochemische reacties aan de anode of kathode. De effectiviteit van deze inhibitoren wordt vaak geëvalueerd via elektrochemische technieken zoals PDP of EIS.

EIS wordt vooral ingezet om subtiele verschillen in gedrag tussen messingoppervlakken te detecteren, zoals bij het beoordelen van inhibitorwerking of het ontstaan van poreuze corrosieproducten (Hsu et al., 2024; Zhou et al., 2017). Door de frequentie-afhankelijke respons van het systeem te analyseren, kunnen veranderingen in de geleidbaarheid of

capacitaire eigenschappen van de oppervlaktelaag worden opgespoord, wat waardevolle informatie oplevert over de beschermende eigenschappen van de gevormde film.

Ook open circuit potentiaal (OCP) metingen worden vaak als ondersteuningstechniek gebruikt om de tijdsafhankelijke stabiliteit van het messingoppervlak te monitoren (Allam et al., 2011). In sommige studies wordt dit gecombineerd met atomaire emissie spectro-elektrochemie (AESEC) of elektrochemische frequentiemodulatie (EFM), wanneer men specifiek de rol van individuele legeringselementen (zoals zink) in het corrosieproces wil analyseren.

Wat opvalt in vergelijking met staalonderzoek, is dat de elektrochemische karakterisatie van messing vaak meer gericht is op selectieve afbraakprocessen, ionoplossing en het effect van milieufactoren zoals pH, zuurstof en ionensamenstelling. Hierdoor worden technieken als PDP en EIS niet enkel gebruikt om corrosieparameters te bepalen, maar ook om dieperliggende structurele veranderingen in het materiaal op te sporen.

5.3 Elektrochemische karakterisatie technieken voor zamak
Het corrosiegedrag van dit type legeringen is sterk afhankelijk van zowel de microstructuur als de omgevingscondities (Bianchin et al., 2020; Gheorghe et al., 2021; Kunst et al., 2021; Nhi, 2018). Voor een nauwkeurige evaluatie van de degradatiemechanismen en het corrosiegedrag, worden verschillende elektrochemische technieken toegepast, die vaak complementair worden ingezet.

De meest frequent gebruikte karakterisatietechnieken voor zamak zijn open circuit potentiaal, potentiodynamische polarisatie en elektrochemische impedantiespectroscopie (Gheorghe et al., 2021; Kunst et al., 2021). In eerder onderzoek worden deze methoden vaak ingezet voor de beoordeling van oppervlaktelagen zoals anodiseerlagen of coatings. In deze studie ligt de focus echter op onbehandelde zamak, waarbij het metaal in direct contact staat met een zoutwatermilieu. Hierdoor ligt de nadruk niet op coatingprestatie, maar op de intrinsieke corrosieweerstand van het basismateriaal.

Met EIS kunnen subtiele veranderingen in de elektrische eigenschappen van het oppervlak worden opgevolgd, zoals de vorming van corrosieproducten of aantasting van natuurlijke passivatielagen (Bianchin et al., 2020). PDP wordt gebruikt om de gevoeligheid

van zamak voor lokale aantastingsvormen zoals putcorrosie in chloride houdende omgevingen te evalueren. OCP-metingen vormen een nuttige aanvulling op deze technieken, aangezien ze een niet-invasieve manier bieden om de tijdsafhankelijke stabiliteit van het oppervlak te monitoren onder natuurlijke corrosieomstandigheden.

De combinatie van deze drie technieken biedt een veelzijdig beeld van zowel de passieve als actieve corrosiemechanismen die in zamak kunnen optreden. Andere technieken zoals lineaire polarisatieweerstand en elektrochemische frequentiemodulatie worden minder frequent toegepast in onderzoek naar dit type legering. Uit de literatuur blijkt dat met OCP, PDP en EIS reeds een betrouwbare en diepgaande karakterisatie mogelijk is, ook in afwezigheid van beschermende lagen. Andere technieken zoals AESEC en EFM kunnen aanvullend gebruikt worden, maar dit is geen vereiste om een betrouwbare karakterisatie op te stellen.

5.4 Elektrochemische karakterisatie technieken voor kalkaanslag

Voor de elektrochemische karakterisatie van kalkaanslag in relatie tot corrosie werden in voorgaande onderzoeken hoofdzakelijk technieken toegepast die inzicht bieden in de elektrische en structurele eigenschappen van de gevormde lagen (Bertin et al., 2024; Marin-Cruz et al., 2007; Osorio-Celestino et al., 2020; Zhang et al., 2024). Van deze technieken bleek elektrochemische impedantiespectroscopie bijzonder waardevol, aangezien ze toelaat om de weerstand en capaciteit van kalkafzettingen te analyseren zonder het systeem te beschadigen. Door de frequentie-afhankelijke respons van het systeem te meten, kon niet alleen de algemene corrosiebescherming van de afzettingen worden beoordeeld, maar ook veranderingen in de structuur en samenstelling van de neerslag worden gevolgd. De EIS-resultaten werden geanalyseerd met equivalente elektrische circuitmodellen, waarmee eigenschappen zoals de weerstand van de afzetting, de capaciteit van de dubbellaag, evenals de porositeit en het aantal defecten konden worden bepaald. Op basis hiervan kon worden vastgesteld in hoeverre de afzettingen bijdroegen aan corrosiebescherming of juist het corrosieproces versneld werd.

Naast EIS werd de open circuit potentiaal gemeten om de natuurlijke stabiliteit van het metaaloppervlak te monitoren tijdens en na de vorming van kalkafzettingen (Zhang et al., 2024). Veranderingen in het OCP konden wijzen op het ontstaan van passieve zones of op verschuivingen in corrosiegevoeligheid, afhankelijk van de dichtheid en samenstelling van de afzetting. Potentiodynamische polarisatiemetingen leverden aanvullende informatie over de kinetiek van anodische en kathodische reacties en maakten het mogelijk om de corrosiesnelheid voor en na de vorming van kalklagen te vergelijken (Marin-Cruz et al., 2007; Osorio-Celestino et al., 2020). Met deze methode kon bovendien het effect van de afzetting op kritische parameters zoals het corrosiepotentiaal en de corrosiestroomdichtheid worden geëvalueerd.

De gecombineerde toepassing van deze elektrochemische technieken bood niet alleen inzicht in de beschermende of schadelijke invloed van de kalkafzettingen. Het maakte het ook mogelijk om het effect van externe factoren op de vorming en eigenschappen van de afzettingen te bestuderen. Uit de experimenten bleek dat de elektrodepotentiaal niet alleen het corrosiegedrag van het systeem beïnvloedde, maar ook een belangrijke rol speelde bij de initiatie en groei van calciumcarbonaat op het metaaloppervlak. Deze bevindingen onderstrepen de complexe wisselwerking tussen elektrodepotentiaal, afzettingsvorming en corrosie-evolutie, waarbij zelfs kleine veranderingen in elektrische of chemische condities een aanzienlijke impact kunnen hebben op zowel de corrosiedynamiek als de fysische eigenschappen van de gevormde lagen.

6. Werkingsmechanisme van elektrochemische karakterisatie technieken

In de voorgaande hoofdstukken werd reeds besproken welke elektrochemische technieken werden ingezet om het corrosiegedrag van staal, messing en zamak te karakteriseren. In dit hoofdstuk wordt dieper ingegaan op de werking van deze technieken. Daarbij wordt niet alleen het meetprincipe toegelicht, maar ook welke informatie elk van deze methoden oplevert in de context van corrosieonderzoek.

6.1 Open circuit potentiaal

De Open Circuit Potential (OCP), ook wel bekend als het rustpotential of corrosiepotential, is de elektrische potentiaal die spontaan ontstaat tussen een metaaloppervlak en een referentie-elektrode wanneer geen externe stroom wordt aangelegd (Allam et al., 2011; Galvan-Martinez et al., 2013; Hsu et al., 2024; Silverman, 2011). Tijdens een OCP-meting blijft het elektrochemisch systeem volledig open en vrij van opgelegde verstoringen, waardoor er geen netto stroom vloeit. De gemeten potentiaal weerspiegelt het evenwicht tussen de anodische en kathodische reacties op het metaaloppervlak in de gegeven elektrolytische omgeving.

OCP wordt vaak gebruikt om de thermodynamische stabiliteit van een metaaloppervlak te evalueren in oplossingen zoals zeewater of zoutoplossingen. Een verschuiving in het OCP naar negatievere waarden kan wijzen op een verhoogde corrosieactiviteit, terwijl een positiever en stabiel potentiaal kan duiden op passivatie of het effect van een corrosie-inhibitor. De methode wordt toegepast bij zowel uniforme als gelokaliseerde corrosie, en fungeert vaak als voorbereidende stap voor andere elektrochemische technieken, zoals potentiodynamische polarisatie of elektrochemische impedantiespectroscopie.

Het belangrijkste voordeel van OCP is het niet-invasieve karakter, waardoor langdurige monitoring mogelijk is zonder het materiaal te beschadigen of de corrosieomstandigheden te wijzigen (Palmsens, 2025). De techniek is eenvoudig op te zetten en vereist minimale apparatuur, wat ze bijzonder toegankelijk maakt voor corrosieonderzoek. Bovendien kan OCP variaties in corrosieneiging vroegtijdig detecteren, bijvoorbeeld aan de hand van potentiaalverschuivingen, en wordt het vaak gebruikt als referentiepunt voor verdere elektrochemische metingen.

Toch kent OCP enkele belangrijke beperkingen. De techniek levert geen directe kwantitatieve informatie over de corrosiesnelheid of het onderliggende corrosiemechanisme (Kundu & Thakur, 2023). Daarnaast is de meetwaarde gevoelig voor omgevingsfactoren zoals temperatuur, pH en ionensamenstelling, wat de interpretatie van de gegevens kan bemoeilijken. In systemen waar meerdere elektrochemische reacties gelijktijdig optreden, weerspiegelt de OCP een gecombineerd effect van al deze processen, wat leidt tot problemen bij de interpretatie van de metingen.

6.2 Potentiodynamische polarisatie

Potentiodynamische polarisatie (PDP) is een van de meest gebruikte technieken voor het bestuderen van het corrosiegedrag van metalen materialen, waaronder staal (Han & Gharbi, 2022; Kundu & Thakur, 2023; Mundra et al., 2023). Bij deze techniek wordt de potentiaal van een werkelektrode gecontroleerd gesweept over een vooraf bepaald bereik, terwijl de bijbehorende stroomdichtheid wordt gemeten. Dit levert een polarisatiecurve op waarmee belangrijke elektrochemische parameters kunnen worden afgeleid, zoals de corrosiepotentiaal (E_{corr}) en de corrosiestroomdichtheid (i_{corr}), die rechtstreeks verband houden met de corrosiesnelheid.

PDP is bij uitstek geschikt voor het bestuderen van zowel uniforme corrosie als het initiëren van lokale corrosie zoals pitting (Gamry instruments, 2019b; Kundu & Thakur, 2023). Door de anodische en kathodische delen van de curve te analyseren, kan ook de passivatie-eigenschap van het materiaal worden beoordeeld.

Daarnaast maakt PDP het mogelijk om kritische punten te identificeren, zoals de putpotentiaal (E_{pit}), de potentiaal waarbij gelokaliseerde corrosie begint, en het herpassiveringspotentiaal (E_{rp}), dat het punt aangeeft waarop een passieve laag zich opnieuw kan vormen na afbraak (Li et al., 2018; Silverman, 2011). Deze parameters zijn bijzonder waardevol bij het evalueren van roestvast staal en andere legeringen waarbij passivatie een cruciale beschermende rol speelt.

Een belangrijk voordeel van PDP is dat het een directe en kwantitatieve bepaling van de corrosiesnelheid mogelijk maakt, terwijl gelijktijdig informatie over mogelijke lokale corrosiemechanismen wordt verkregen (Gamry instruments, 2019b; Poursaee, 2014). De techniek is relatief eenvoudig uit te voeren en levert snel resultaten. Daarnaast biedt PDP de mogelijkheid om de passivatie-eigenschappen van materialen te evalueren, wat essentieel is voor het begrijpen van hun corrosiebestendigheid.

Een nadeel is dat PDP een destructieve techniek is: de oppervlakteconditie van de elektrode verandert tijdens de meting, waardoor hergebruik van monsters wordt beperkt (Gamry instruments, 2019b). Bovendien kan de toepassing van te hoge potentiaalreeksen leiden tot kunstmatige versnelling van corrosieprocessen die in natuurlijke omstandigheden minder uitgesproken zouden zijn.

6.3 Lineaire polarisatie weerstand

Lineaire polarisatieweerstand (LPR) is een veelgebruikte techniek voor het inschatten van de corrosiesnelheid, voornamelijk vanwege haar eenvoud, snelheid en minimale invasiviteit (Bosch, 2001; Gamry instruments, 2019a; Kundu & Thakur, 2023; Silverman, 2011). Bij LPR wordt een kleine potentiaalvariatie (gewoonlijk $\pm 10\text{--}20\text{ mV}$) rond de open circuit potentiaal aangelegd, waarna de bijbehorende stroom wordt gemeten. De helling van de stroom-potentiaalcurve levert de polarisatieweerstand (R_p) op, die vervolgens gebruikt wordt om de corrosiesnelheid te berekenen via de Stern-Geary vergelijking.

LPR is primair geschikt voor het bepalen van uniforme corrosiesnelheden en wordt veelvuldig toegepast voor continue monitoring van corrosie in zowel laboratoriumomstandigheden als industriële toepassingen (Gamry instruments, 2019a; Kundu & Thakur, 2023). Dankzij het niet-destructieve karakter van de meting, zolang de aangelegde potentiaal beperkt blijft, is het mogelijk om realtime gegevens te verkrijgen zonder het oppervlak significant te beïnvloeden.

Een beperking van LPR is dat de techniek geen onderscheid maakt tussen uniforme en gelokaliseerde corrosie (Gamry instruments, 2019a; Silverman, 2011). Hierdoor is zij minder gevoelig voor het detecteren van lokale corrosieprocessen zoals pitting of spleetcorrosie. Daarnaast kunnen onnauwkeurigheden optreden in systemen met lage geleidbaarheid of bij materialen met een hoge passivatiegraad.

6.4 Elektrochemische impedantiespectroscopie

Elektrochemische impedantiespectroscopie (EIS) biedt een geavanceerde methode voor de karakterisatie van corrosie, door het weerstands- en capaciteitsgedrag van de metaal-elektrolytinterface te analyseren (Kundu & Thakur, 2023; Silverman, 2011; Wang et al., 2021). Bij EIS wordt een kleine sinusvormige wisselspanning aangelegd over een breed frequentiebereik, waarna de impedantierespons van het systeem wordt gemeten. De techniek maakt het mogelijk om parameters zoals ladingsoverdrachtsweerstand, dubbellaagcapaciteit en diffusieprocessen in kaart te brengen, die zich elk op verschillende tijdschalen manifesteren.

EIS is bijzonder geschikt voor het analyseren van de toestand van passieve lagen, coatings, kalkaanslag en de vroege stadia van corrosie (Han & Gharbi, 2022; Lazanas & Prodromidis, 2023; Peroff, 2023). Dankzij het gebruik van equivalente elektrische circuits kan men complexe corrosiesystemen modelleren en in detail begrijpen. De techniek is toepasbaar voor zowel uniforme als gelokaliseerde corrosie en wordt steeds vaker ingezet voor real-time monitoring in zowel laboratorium- als veldomstandigheden.

Een belangrijk voordeel van EIS is dat het een niet-destructieve techniek is die meerdere corrosiegerelateerde processen gelijktijdig kan analyseren, zoals filmvorming, ionentransport en degradatie van beschermstoffen (Kundu & Thakur, 2023; Poursaee, 2014; Silverman, 2011). Bovendien is EIS gevoelig voor vroege tekenen van materiaalaantasting, die vaak niet waarneembaar zijn met andere technieken. Tegelijkertijd kent EIS ook beperkingen: de dataverwerking is complex, het interpreteren van equivalente circuits vereist gespecialiseerde kennis, en de metingen kunnen bij lage frequenties erg tijdsintensief zijn, wat de praktische toepasbaarheid in industriële contexten kan beperken.

6.5 Cyclische potentiodynamische polarisatie

Cyclische potentiodynamische polarisatie (CPP) is een uitbreiding van de klassieke potentiodynamische methode, en wordt vooral toegepast voor het evalueren van lokale corrosie, zoals put- en spleetcorrosie. Bij CPP wordt het potentiaal anodisch gesweept tot voorbij het pittingpotentiaal (Epit), waarna de sweep wordt omgekeerd zodra een vooraf bepaalde stroomdrempel is bereikt (Han & Gharbi, 2022; Nyby et al., 2021; Poursaee, 2014; Silverman, 2011). Het verschil tussen Epit en het herpassiveringspotentiaal (Erp) geeft een kwantitatieve maat voor de gevoeligheid van het materiaal voor lokale aantasting.

De resulterende hystereselus onthult cruciale informatie over het gedrag van de passieve film, de weerstand van het materiaal tegen lokale afbraak en het vermogen om opnieuw te passiveren. In tegenstelling tot PDP, waarbij slechts één spanningsrichting wordt aangehouden, voert CPP een volledige cyclus uit waarbij zowel de opwaartse als neerwaartse potentiaal wordt gescand (Han & Gharbi, 2022; Poursaee, 2014). Dit maakt het mogelijk om via de hystereselus niet alleen het begin van pitting te detecteren, maar ook de mate waarin het staal zich kan herstellen. CPP is van bijzonder belang bij het

bestuderen van corrosiebestendige staalsoorten in chloridehoudende omgevingen, waar lokale aantasting kan leiden tot snelle en ernstige materiaaldegradatie, zelfs wanneer de algemene corrosiesnelheid relatief laag blijft.

Een belangrijk voordeel van CPP is dat de techniek diepgaand inzicht biedt in het gedrag van passieve lagen en de lokale corrosieweerstand van het materiaal (Gamry instruments, 2019b; Kundu & Thakur, 2023; Silverman, 2011). Bovendien kunnen trends zoals repassivatie, die bij enkelvoudige polarisatiemetingen verborgen blijven, met CPP wel worden geobserveerd. Daartegenover staat dat CPP, net als PDP, een destructieve techniek is en dat de interpretatie van de hystereselus ervaring vereist, aangezien meerdere onderliggende mechanismen de vorm ervan beïnvloeden. Daarnaast vraagt CPP om een zorgvuldige controle van scanparameters om betrouwbare en reproduceerbare resultaten te bekomen.

6.6 Atomaire emissie spectro-elektrochemie

Atomaire emissie spectro-elektrochemie is een geavanceerde analysetechniek die simultaan gebruikmaakt van elektrochemische controle en element-specifieke detectie via atomaire emissiespectroscopie (Choudhary et al., 2021; Ogle, 2019; Zhou et al., 2017). AESEC onderscheidt zich van klassieke elektrochemische methoden doordat het niet alleen de elektrische respons van het systeem meet, maar ook de exacte chemische samenstelling van de opgeloste elementen in real-time detecteert. Hierdoor ontstaat een direct en kwantitatief inzicht in de dynamiek van het corrosieproces (Ogle, 2019).

Tijdens een AESEC-experiment wordt het te analyseren metaalmonster geïntegreerd als werkelektrode in een elektrochemische cel. Deze cel is gekoppeld aan een elektrochemisch meetsysteem zoals een potentiostaat en aan een atomaire emissiedetector, doorgaans een optische emissiespectrometer met inductief gekoppeld plasma (ICP-OES) spectrometer (Ogle, 2019). Terwijl de elektrochemische reactie plaatsvindt en het metaal oplost, komen specifieke metaalionen, zoals Cu^{2+} of Zn^{2+} , vrij in de elektrolyt. Deze worden onmiddellijk gedetecteerd op basis van hun karakteristieke emissielijnen (Choudhary et al., 2021).

De elektrolyt wordt continu uit de cel gevoerd naar het spectroscopisch meetsysteem, waardoor het mogelijk wordt om zowel tijds- als element specifieke concentraties van opgeloste metaalionen te bepalen. Deze data kunnen vervolgens gelinkt worden aan het opgelegde potentiaal of stroom, wat een diepgaand inzicht biedt in de elektrochemische oploskinetiek van de legeringselementen (Ogle, 2019).

AESEC is in het bijzonder bij het bestuderen van complexe corrosieprocessen zoals ontzinking van messing, waarbij het ene legeringselement, wat meestal zink is, selectief oplost ten opzichte van het andere zoals koper, erg handig (Ogle, 2019; Zhou et al., 2017). In dergelijke gevallen maakt AESEC het mogelijk om onderscheid te maken tussen uniforme corrosie en selectieve afbraakmechanismen. De techniek wordt ook toegepast in de studie van passivatie en lokale filmvorming. AESEC biedt dus een unieke combinatie van elektrochemische en analytische gevoeligheid, waardoor het mogelijk is om niet alleen het verloop van een corrosieproces te volgen, maar ook exact vast te stellen welke elementen en in welke hoeveelheden het metaaloppervlak verlaten. Dit maakt de techniek bijzonder geschikt voor het onderzoeken van gelegeerde metalen in complexe milieus zoals zeewater.

Een belangrijk voordeel van AESEC is de mogelijkheid tot realtime, element-specifieke metingen, waarmee meerdere legeringselementen afzonderlijk gevolgd kunnen worden tijdens corrosieprocessen (Zhou et al., 2017). Daarnaast levert de techniek inzicht in selectieve oplosgedragingen, wat cruciaal is voor het begrijpen van mechanismen zoals ontzinking. AESEC biedt zo een unieke combinatie van elektrochemische en analytische gevoeligheid.

Tegenover deze voordelen staan enkele beperkingen. De methode vereist een complexe en gespecialiseerde opstelling, wat de toegankelijkheid en reproduceerbaarheid beperkt (Choudhary et al., 2021; Ogle, 2019). Bovendien is AESEC minder geschikt voor systemen waarin opgeloste metaalionen neerslaan of chemisch worden omgezet, aangezien dit de interpretatie van de metingen bemoeilijkt.

6.7 Elektrochemische frequentiemodulatie

Elektrochemische frequentiemodulatie is een niet-destructieve elektrochemische techniek die wordt gebruikt voor de kwantitatieve evaluatie van corrosiesnelheden en bijbehorende elektrochemische parameters, zonder dat voorafgaande kennis van Tafel-constanten vereist is (Allam et al., 2011; Bosch et al., 2001; Obot & Onyeachu, 2018). EFM heeft de laatste jaren steeds meer aandacht gekregen vanwege haar gevoeligheid, eenvoud en het vermogen om in real-time corrosie-informatie te genereren. Hierdoor is de techniek bijzonder geschikt voor continue corrosiemonitoring in zowel laboratorium- als industriële toepassingen.

Het basisprincipe van EFM is dat er een elektrische spanning wordt aangelegd op de werkelektrode, die bestaat uit twee overlappende sinusgolven met elk een andere frequentie (Bosch, 2001; Obot & Onyeachu, 2018). Deze kleine verstoring zorgt ervoor dat het systeem een complexe stroomreactie geeft. In die reactie zitten niet alleen de oorspronkelijke frequenties, maar ook nieuwe frequenties die ontstaan door wisselwerking tussen de golven. Die extra signalen bevatten waardevolle informatie over hoe het corrosieproces precies verloopt.

Door de stroomreactie van het systeem te analyseren, kunnen belangrijke corrosieparameters worden bepaald, zoals de corrosiestroomdichtheid (i_{corr}) en de Tafelhellingen voor zowel de anodische (β_a) als de kathodische (β_c) reactie (Bosch et al., 2001; Obot & Onyeachu, 2018). Daarnaast berekent EFM ook de zogenoemde causaliteitsfactoren. Dit zijn controlewaarden die aangeven of de gemeten stroomsignalen logisch en consistent zijn met de theorie achter het corrosieproces. Ze fungeren als een soort interne kwaliteitscontrole: wanneer deze factoren binnen een bepaald bereik liggen, mag men ervan uitgaan dat de meting betrouwbaar is. Een belangrijk voordeel van EFM is dat al deze gegevens uit één enkele, kortdurende meting verkregen kunnen worden. In tegenstelling tot traditionele technieken zoals potentiodynamische polarisatie, zijn er bij EFM geen voorafgaande aannames nodig en is geen aparte bepaling van Tafelconstanten vereist om tot dezelfde resultaten te komen.

In het kader van corrosieonderzoek op messing is EFM met succes toegepast bij de karakterisatie van α -messing in molybdaathoudende elektrolyten (Allam et al., 2011). De techniek maakte het mogelijk om de corrosiesnelheid onder verschillende

testomstandigheden nauwkeurig te bepalen, en leverde bovendien waardevolle inzichten op in het gedrag van het materiaal met betrekking tot spanningscorrosie. Dankzij haar niet-invasieve karakter en het vermogen om tijdsafhankelijke veranderingen vast te leggen, is EFM bijzonder nuttig voor het bestuderen van dynamische corrosieprocessen.

Samengevat biedt EFM een efficiënte en modelonafhankelijke methode om corrosieprocessen op een gevoelige manier te volgen. De korte meetduur, het niet-invasieve karakter en de automatische betrouwbaarheidstoets via causaliteitsfactoren vormen sterke troeven (Bosch et al., 2001; Obot & Onyeachu, 2018). De nauwkeurigheid is echter afhankelijk van een correcte keuze van frequentieparameters en de complexiteit van het onderzochte systeem: overlappende reacties kunnen de interpretatie van de signalen bemoeilijken.

6.8 Bruikbare technieken binnen AMA

Binnen de Antwerp Maritime Academy zijn verschillende elektrochemische technieken beschikbaar voor het karakteriseren van het corrosiegedrag van metalen en de invloed van kalkaanslag (Rul, 2024). De infrastructuur omvat een Palmsens 4 potentiostaat en een drie-elektrode testopstelling, waarmee technieken zoals potentiodynamische polarisatie, lineaire polarisati weerstand, cyclische potentiodynamische polarisatie en open circuit potentiaalmetingen kunnen worden uitgevoerd.

Voor staal zijn deze technieken reeds effectief toegepast in voorgaand onderzoek. LPR werd gebruikt om corrosiesnelheden van S235 staal te bepalen via snelle en niet-destructieve metingen. CPP bood inzicht in het kritisch putpotentiaal en de herpassiveerbaarheid van roestvast staal, en PDP liet toe om corrosiestroomdichtheid en uniforme corrosiesnelheid te berekenen. Enkel elektrochemische impedantiespectroscopie werd nog niet operationeel toegepast, hoewel de beschikbare apparatuur dit technisch wel mogelijk maakt.

Ook voor messing, dat gevoelig is voor andere corrosiemechanismen zoals ontzinking en selectieve afbraak, zijn de reeds toegepaste technieken toepasbaar. PDP, CPP en LPR kunnen mits aangepaste meetcondities worden ingezet om het gedrag van messing in bijvoorbeeld chloride-oplossingen te evalueren. OCP-metingen vormen standaard onderdeel van de protocollen en kunnen binnen de bestaande celconfiguratie zonder

bijkomende apparatuur worden uitgevoerd. Hoewel EIS nog niet werd toegepast, is deze techniek technisch beschikbaar. Voor geavanceerdere methoden zoals Atomaire Emissie Spectro-Elektrochemie en Elektrochemische Frequentiemodulatie ontbreekt de nodige infrastructuur; een poging tot samenwerking met de Universiteit Antwerpen voor EFM werd ondernomen.

Voor de studie van zamak biedt de huidige opstelling eveneens voldoende mogelijkheden. OCP en PDP zijn direct inzetbaar en geschikt om het verloop van corrosie onder maritieme omstandigheden te monitoren. EIS kan, mits verdere implementatie, een waardevolle aanvulling vormen om verschillen in oppervlaktetoestand of passivatielaagvorming op te sporen. Meer gespecialiseerde technieken zoals AESEC en EFM vallen buiten het bereik van AMA, maar de beschikbare methoden zijn voldoende om de beoogde karakterisatie betrouwbaar uit te voeren.

Ook bij de karakterisatie van kalkaanslag in relatie tot corrosie kunnen de bestaande technieken worden benut. OCP biedt een niet-destructieve manier om de stabiliteit van metaaloppervlakken te volgen tijdens de vorming van afzettingen. PDP en CPP kunnen worden ingezet om het effect van kalklagen op de anodische en kathodische reacties te analyseren. Hoewel EIS tot op heden niet werd toegepast, is de methode bijzonder waardevol voor het bepalen van weerstand, capaciteit en porositeit van kalkafzettingen, en geldt ze als industriestandaard in dit type onderzoek.

6.9 Keuze van karakterisatietechnieken

Voor de elektrochemische karakterisatie van het corrosiegedrag van staal, messing en zamak, evenals de invloed van kalkaanslag op deze materialen, werd gekozen voor een combinatie van Open Circuit Potentiaal, Elektrochemische Impedantiespectroscopie en Potentiodynamische Polarisatie. Deze technieken bieden complementaire informatie over zowel de natuurlijke corrosietendens, de eigenschappen van eventuele kalkafzettingen en de uniforme corrosiesnelheid van de metalen (Gamry instruments, 2019a; Kundu & Thakur, 2023; Silverman, 2011).

De metingen starten met OCP om de natuurlijke corrosiepotentiaal van het systeem vast te stellen zonder externe verstoring. Deze stap is essentieel om een betrouwbaar referentiepunt te verkrijgen voor de daaropvolgende technieken. Vervolgens wordt EIS toegepast om op niet-destructieve wijze de elektrochemische eigenschappen van het oppervlak en eventuele kalkaanslaglagen te karakteriseren. Met deze techniek kunnen onder andere de weerstand, capaciteit en mogelijke defecten van beschermende lagen worden geëvalueerd. Ten slotte wordt PDP uitgevoerd om de uniforme corrosiesnelheid van de materialen te bepalen en om inzicht te verkrijgen in het passivatiegedrag en de gevoeligheid voor lokale corrosie. Aangezien PDP een destructieve techniek is, wordt deze pas na de niet-destructieve metingen toegepast om verstoring van het systeem te voorkomen.

EIS en PDP zullen elkaar in dit onderzoeksopzet deels complementeren. EIS maakt het mogelijk om de weerstand van de ladingsoverdracht te bepalen, waarmee via de Stern-Geary-relatie een schatting van de corrosiestroomdichtheid kan worden gemaakt. Deze schatting kan vervolgens vergeleken worden met de corrosiestroomdichtheid die rechtstreeks uit de PDP-metingen wordt afgeleid. Een goede overeenkomst tussen de twee technieken zal de betrouwbaarheid van de meetresultaten bevestigen. Indien de afwijkingen echter te groot blijken, wijst dit erop dat één of beide metingen mogelijk niet correct werden uitgevoerd of dat zich verstoringen hebben voorgedaan, waardoor de resultaten niet als betrouwbaar kunnen worden beschouwd. Dit onderstreept het belang van het gebruik van meerdere, elkaar aanvullende technieken om tot een robuuste interpretatie van het corrosiegedrag te komen.

7. DISARM-project

Het DISARM-project is een multidisciplinair onderzoeksinitiatief dat zich richt op de risico's en monitoring van chemische munitie die in zee is gedumpt (VLIZ, 2020). De project naam DISARM staat voor: *Disposal of Sea-dumped Chemical Ammunition: Risks and Monitoring*, ofwel Verwijdering van in Zee gedumpte Chemische Munitie: Risico's en Monitoring. Centraal staat de Paardenmarkt, een zandbank en historische munitiedumpsite uit de Eerste Wereldoorlog voor de Belgische kust, waar naar schatting 35.000 ton conventionele en chemische munitie begraven ligt. Door de combinatie van veroudering van de munitie, chemische afbraak en interactie met het mariene milieu

vormt deze locatie een potentieel ecologisch en maatschappelijk risico. DISARM wil deze risico's beter in kaart brengen en bijdragen aan het ontwikkelen van beheersstrategieën, met de Paardenmarkt als casestudy maar met een methodologische relevantie die ruimer is dan enkel de Belgische context.

Het project verenigt een breed consortium van academische en beleidsgerichte instellingen. Binnen dit netwerk speelt de Antwerp Maritime Academy een actieve rol als partner. Het AMA-team, met onder meer Dr. Kris De Baere, Dr. Geert Potters en Dra. Katrijn Verhasselt, levert expertise op het vlak van maritieme wetenschappen, corrosiegedrag van metalen, en analysetechnieken. Specifiek draagt AMA bij aan de studie van de fysisch-chemische toestand van materialen afkomstig van of gerelateerd aan het dumpgebied, met bijzondere aandacht voor corrosieprocessen, afbraakmechanismen en metaalgedrag in het mariene milieu.

Binnen het experimentele luik van deze thesis wordt ingezoomd op drie specifieke metalen: staal, messing en zamak (Verhasselt, 2022). Deze selectie is rechtstreeks gelinkt aan de materiaaltypes die historisch gebruikt werden in de productie van chemische munitie, zoals aanwezig op de Paardenmarkt. Elk van deze metalen vertegenwoordigt een essentieel component van de oorspronkelijke granaatstructuur: staal vormt doorgaans de huls, messing wordt toegepast in de patroonkamers en zamak komt frequent voor in ontstekingsmechanismen. De keuze voor deze metalen is dus niet willekeurig, maar gebaseerd op hun praktische relevantie binnen de context van gedumpte munitie.

Zoals in hoofdstuk 2 werd besproken, wordt het corrosiegedrag beïnvloed door factoren zoals het type elektrolyt. In de testopstelling werd zoet, brak of zout water gebruikt. Zo zal in zout water, dat een hoge ionengeleidbaarheid en chlorideconcentratie heeft, de corrosiesnelheid doorgaans hoger liggen dan in zoet water. Chloride-ionen verstoren immers passieve lagen en bevorderen lokale corrosie. Ook de aanwezigheid van zuurstof speelt een belangrijke rol. Wanneer een metaal volledig begraven is, is er een beperkte aanwezigheid van zuurstof wat de corrosiesnelheid vermindert.

Ook het metaaltype speelt een rol: staal vertoont vooral uniforme corrosie, zeker bij voldoende zuurstofdiffusie; messing kan onder bepaalde omstandigheden ontzinking vertonen, terwijl zamak gevoelig is voor interkristallijne aantasting. De invloed van de specifieke testomstandigheden op het corrosiegedrag van elk metaal zal in de daaropvolgende hoofdstukken verder worden geanalyseerd.

8. Röntgenfluorescentiespectrometrie

Röntgenfluorescentiespectrometrie of X-ray Fluorescentiespectrometrie (XRF) is een geavanceerde analysetechniek waarmee de samenstelling van een materiaal op elementair niveau bepaald kan worden (Brouwer, 2010; Grigor'evich & Pashkova, 2023; Gupta, 2014). Deze methode is niet-destructief, wat betekent dat het onderzochte monster intact blijft en zonder chemische bewerking kan worden geanalyseerd. De techniek is gebaseerd op een fysisch verschijnsel dat plaatsvindt wanneer atomen in een materiaal worden aangeslagen door röntgenstraling, waardoor ze karakteristieke straling uitzenden. Dit verschijnsel, fluorescentie, levert een soort energetische handtekening die uniek is voor elk chemisch element. Door deze handtekeningen te registreren, kan XRF zeer nauwkeurig vaststellen welke elementen in een monster aanwezig zijn en in welke concentraties.

De fundamentele werking van XRF begint bij de interactie tussen röntgenstraling en de elektronenstructuur van atomen (Brouwer, 2010; Gupta, 2014). Atomen bestaan uit een kern met daaromheen elektronen, die verdeeld zijn over discrete energieniveaus of schillen. De elektronen die zich het dichtst bij de kern bevinden, bijvoorbeeld in de K- of L-schil, zijn sterker gebonden dan elektronen verder weg. Wanneer een monster wordt blootgesteld aan röntgenstraling met voldoende energie, kunnen de fotonen van die straling een elektron uit een van de binnenste schillen van een atoom verwijderen. Dit proces staat bekend als het foto-elektrisch effect en resulteert in een ionisatie van het atoom: er ontstaat een vacante positie in een lage elektronenschil, waardoor het atoom in een geëxciteerde of instabiele toestand komt.

Omdat deze toestand energetisch ongunstig is, zal het atoom snel proberen terug te keren naar een stabielere situatie. Dit gebeurt doordat een elektron uit een hogere schil naar de lege plek in de lagere schil valt. Bij deze overgang komt energie vrij, en die

energie wordt uitgezonden als een foton in het röntgengedeelte van het elektromagnetische spectrum. De hoeveelheid energie die bij die overgang vrijkomt — en dus de energie van het uitgezonden foton — is exact gelijk aan het verschil tussen de twee betrokken energieniveaus. Omdat deze energieniveaus karakteristiek zijn voor elk element, is ook de uitgezonden straling uniek. Dit maakt het mogelijk om, puur op basis van de energie van de uitgezonden straling, het betrokken element met hoge precisie te identificeren.

Naast de energie (en dus de identiteit van het element) bevat de fluorescentiestraling ook informatie over de hoeveelheid van dat element in het monster (Brouwer, 2010). De intensiteit van de uitgestraalde röntgenstraling is in principe recht evenredig met het aantal atomen van dat element dat in het monster aanwezig is. In praktijk moeten hier wel correcties worden toegepast voor zogeheten matrixeffecten, waarbij de aanwezigheid van andere elementen invloed kan hebben op de absorptie of versterking van de gemeten straling.

Een standaard XRF-systeem bestaat uit drie hoofdcomponenten: een röntgenbron, een monstersysteem en een detector (Gupta, 2014). De röntgenbron, vaak een elektrisch aangedreven buis met een metaalanode zoals rhodium of molybdeen, genereert primaire röntgenstraling door elektronen met hoge snelheid op het metaaloppervlak te laten botsen. Deze primaire bundel wordt vervolgens via filters en collimators op het monster gericht. Een collimator is een apparaat dat bestaat uit een reeks nauwe openingen of lamellen, ontworpen om de röntgenstraling in een goed gedefinieerde, smalle en rechtlijnige bundel te leiden. Hierdoor wordt voorkomen dat verstrooide of ongewenste straling het monster bereikt of de meting beïnvloedt. Dit verbetert de meetnauwkeurigheid en beperkt achtergrondruis in het uiteindelijke spectrum. In het monstersysteem wordt het materiaal gepositioneerd in het pad van de gerichte röntgenbundel. Zodra de primaire straling het monster raakt, wordt fluorescentiestraling opgewekt en uitgezonden in verschillende richtingen. Een deel daarvan wordt opgevangen door een detector, meestal een energiegevoelige halfgeleiderdetector, zoals een siliciumdrift-detector. Deze detector registreert de energie en intensiteit van elk individueel foton en bouwt zo een spectrum op waarin elke piek overeenkomt met een specifieke elektronische overgang van een specifiek element.

Hoewel XRF in de eerste plaats een kwalitatieve techniek is, gericht op de identificatie van elementen, is zij ook geschikt voor kwantitatieve toepassingen (Brouwer, 2010). Met behulp van standaardisatie en correctie voor matrixeffecten kunnen zeer betrouwbare concentratiebepalingen worden uitgevoerd, met een grote nauwkeurigheid, op een vrij snelle en eenvoudige manier. De kracht van XRF ligt in de combinatie van fundamentele fysica en praktische toepasbaarheid. De techniek vereist weinig monstervoorbereiding, is reproduceerbaar, robuust en in veel gevallen draagbaar, waardoor ze geschikt is voor zowel laboratoriumomgevingen als veldonderzoek. XRF maakt het mogelijk om de elementaire samenstelling van een materiaal direct af te leiden uit een fundamentele interactie tussen straling en materie — een proces dat, hoewel complex op atomaire schaal, leidt tot duidelijke en bruikbare informatie op macroschaal.

8.1 XRF in corrosieonderzoek

X-ray Fluorescentie is een breed inzetbare techniek voor het analyseren van corrosie op metalen oppervlakken (Akioka et al., 2020; Di Francia et al., 2021; Kaveti, 2023; Šatović et al., 2013). De methode is bij uitstek geschikt voor deze toepassing vanwege haar niet-destructieve karakter, hoge snelheid en het vermogen om nauwkeurig de elementaire samenstelling van oppervlaktelagen te bepalen. XRF vereist geen chemische monstervoorbereiding, en is inzetbaar voor vaste, vloeibare en poedervormige materialen, wat het tot een bijzonder flexibele analysetechniek maakt in corrosieonderzoek.

Bij de studie van corrosie op metalen structuren wordt XRF gebruikt om elementaire veranderingen aan het oppervlak op te sporen en zo inzicht te krijgen in de aard en oorsprong van de corrosieproducten (Di Francia et al., 2021; Kaveti, 2023). Dit is relevant voor het beoordelen van schade, het controleren van conserveringsmaatregelen en het begrijpen van de onderliggende chemische processen. De techniek maakt het mogelijk om op een directe manier concentraties van corrosie-gerelateerde elementen zoals koper, zink, nikkel, titanium en mangaan te detecteren. Deze informatie biedt waardevolle aanwijzingen over het type corrosie en de omgevingsinvloeden die daarbij een rol spelen.

Draagbare XRF-instrumenten worden specifiek toegepast voor het analyseren van gecorrodeerde metalen in situ. Uit onderzoek blijkt dat deze apparaten betrouwbare

resultaten kunnen leveren, zelfs bij de aanwezigheid van oppervlakkige corrosielagen tot circa 25 micrometer dikte. De invloed van dergelijke lagen op de meetnauwkeurigheid is beperkt, waardoor een correcte identificatie en kwantificering van de onderliggende legering mogelijk blijft. Dit is vooral nuttig in toepassingen waar destructieve bemonstering ongewenst is, zoals bij archeologische of historische objecten.

Voor meer geavanceerde toepassingen maakt men gebruik van confocale micro-XRF-systemen (Šatović et al., 2013). Deze techniek maakt het mogelijk om een driedimensionaal beeld te krijgen van de verdeling van elementen in een doorsnede van een gecorrodeerd materiaal, zonder dat het materiaal fysiek doorgesneden hoeft te worden. Zo kan men precies zien hoe bepaalde metalen uit een beschermende laag verdwijnen en zich op andere plekken in of op het materiaal ophopen als gevolg van corrosie. Confocale micro-XRF maakt het mogelijk om deze verplaatsing van materialen en de vorming van nieuwe corrosielagen op een zeer gedetailleerde manier te analyseren. De methode combineert informatie over hoe diep bepaalde elementen in het materiaal zitten met een nauwkeurige weergave van hun verdeling over het oppervlak.

Een andere toepassing is macro-XRF, waarmee men grotere oppervlakken kan scannen om de ruimtelijke verdeling van corrosieproducten te visualiseren (Gupta, 2014). Deze methode is bijzonder waardevol bij het bestuderen van koper-gebaseerde artefacten, waarbij diverse corrosiemineralen zich vaak in onregelmatige patronen over het oppervlak verspreiden. Macro-XRF maakt het mogelijk om niet alleen de chemische samenstelling van deze lagen te bepalen, maar ook hun verdeling in kaart te brengen, wat belangrijke informatie oplevert over de interactie tussen het metaal en de omgeving over lange tijdschalen.

8.2 Olympus DELTA Family Handheld XRF Analyzer

De Olympus DELTA handheld XRF-analyzer is een draagbaar meetinstrument dat ontworpen is voor snelle, niet-destructieve elementenanalyse van metalen en legeringen (Olympus, 2013, 2014). Binnen corrosieonderzoek is dit toestel bijzonder geschikt voor het analyseren van oppervlaktelagen, zoals die welke ontstaan bij beginnende corrosie of bij oppervlakkige aantasting van metalen componenten. Dankzij het compacte ontwerp en de korte analysetijden kan de DELTA-analyzer zowel in het laboratorium als op locatie ingezet worden, zonder dat ingrijpende staalname of voorbereiding nodig is.

Voor de analyse van oppervlaktelagen van corrosieproducten is het essentieel dat het toestel betrouwbare metingen levert bij dunne, soms onregelmatige lagen. De DELTA-analyzer kan kwantitatieve resultaten geven bij corrosielagen tot ongeveer 25 micrometer dik, zonder dat de onderliggende legering de meting significant beïnvloedt. Deze eigenschap maakt het toestel geschikt voor het vaststellen van elementaire samenstellingen van oppervlaktelagen, zoals oxiden of zouten die gevormd zijn tijdens het corrosieproces.

De analyzer werkt met een siliciumdrift-detector, die een hoge energie-resolutie combineert met korte analysetijden en lage detectielimieten. De meetnauwkeurigheid hangt af van de monstereigenschappen en de gekozen instellingen, maar ligt onder optimale omstandigheden binnen een marge van ongeveer 20% van de bekende waarde. Voor metalen vereist het systeem doorgaans een minimale laagdikte van 1 mm om kwantitatieve metingen met hoge betrouwbaarheid uit te voeren. In het geval van dunne corrosielagen is vooral de homogeniteit van de laag en de staat van het oppervlak bepalend voor de meetkwaliteit. Gladde, schone en uniforme oppervlakken leveren de meest reproduceerbare resultaten.

De DELTA-analyzer is in staat om een breed spectrum aan elementen te detecteren, van magnesium tot uranium, en richt zich in corrosieonderzoek vooral op elementen zoals ijzer, koper, zink, nikkel, mangaan en lood. Deze komen frequent voor in corrosieproducten of beschermlagen en bieden inzicht in zowel de oorsprong als de evolutie van het corrosieproces. De metingen kunnen ter plaatse worden uitgevoerd, en de resultaten zijn onmiddellijk beschikbaar op het toestel of kunnen via pc-software verder geanalyseerd en geëxporteerd worden.

In de context van dit onderzoek biedt de DELTA-analyzer dus een goede methode om de chemische samenstelling van corrosieproducten op staal, messing en zamak op een snelle en herhaalbare manier in kaart te brengen. Voor dit onderzoek is gebruik gemaakt van de Delta Premium versie. De combinatie van analytische betrouwbaarheid, veldgeschiktheid en minimale impact op het monster maakt deze analyzer tot een geschikte keuze voor het beoordelen van oppervlaktetoestanden. Zo levert het toestel waardevolle informatie die de interpretatie van corrosiegedrag op materiaalsamenstelling kan baseren, en die later als referentie kan dienen bij toekomstige elektrochemische analyses.

8.3 De onderzochte monsters

De metaalmonsters die in dit onderzoek geanalyseerd worden, zijn afkomstig uit een langlopend corrosie-experiment binnen het DISARM-project (Verhasselt, 2022). In dit experiment zijn staal, messing, zamak en combinaties daarvan blootgesteld aan gecontroleerde omstandigheden in verschillende aquatische milieus. De opstellingen werden ondergebracht in de Marine Station in Oostende en omvatten systemen met zeewater, brak water, zoet water en een zeewaterconditie verrijkt met natriumacetaat ter stimulatie van microbiële activiteit.

Voor dit onderzoek worden enkel de staal-, messing- en zamakmonsters uit de opstellingen met brak, zoet en zout water geanalyseerd. De monsters zijn vooraf gewogen, voorzien van unieke identificatiecodes, en in testcontainers geplaatst volgens drie configuraties: volledig begraven, liggend op het bodemoppervlak of verticaal ingeplant in het bodemsubstraat. De bodem bestond uit een mengsel van zand en slib dat qua samenstelling aansluit bij de sedimenten van de Paardenmarkt. De testcontainers bleven gedurende verschillende tijdsintervallen blootgesteld aan de verschillende testcondities.

8.4 De XRF-analyse

Voor de uitvoering van de XRF-analyses werd gebruikgemaakt van een draagbare DELTA Premium XRF-analyzer, gekoppeld aan een bijhorend workstation en een computer. De metingen vonden plaats volgens een vaste procedure die erop gericht was de reproduceerbaarheid en meetnauwkeurigheid te garanderen.

De batterij werd in het toestel geplaatst, waarna de XRF stevig werd bevestigd in het workstation met behulp van de daarvoor voorziene houder en schroeven. Vervolgens werd de datakabel verbonden tussen de XRF en de USB-poort van de computer. Na het opstarten van de computer werd de XRF-software geopend en het toestel via de computer ingeschakeld. Na inloggen werd de standaard kalibratie uitgevoerd door het bijgeleverde kalibratiemuntje op het meetvenster te leggen en het workstation te sluiten. De software voerde vervolgens het kalibratieproces uit.

Voor de metingen werd binnen de software gekozen voor de methode “Geochem”, die geschikt is voor het analyseren van metallische en geochemische componenten. Elk testplaatje werd afzonderlijk in het workstation geplaatst en vervolgens afgesloten om omgevingsinvloeden te beperken. De meting werd gestart nadat een correcte en gestandaardiseerde naam aan de analyse werd toegekend.

Hoewel XRF bijzonder geschikt is voor snelle en niet-destructieve elementenanalyse, heeft de techniek beperkingen bij de detectie van lichte elementen, elementen met een laag atoomnummer, zoals koolstof, zuurstof en natrium (Brouwer, 2010). Deze elementen zenden fluorescentiestraling uit met een relatief lage energie, die gemakkelijk wordt geabsorbeerd door het monster zelf, het detectorvenster of de omgevingslucht. Hierdoor is de gevoeligheid van XRF voor deze elementen aanzienlijk lager dan voor zwaardere metalen, zeker bij lage concentraties of bij aanwezigheid van oppervlaktelagen zoals corrosieproducten. Het element met het laagste atoomnummer dat detecteerbaar is voor de Olympus DELTA Premium XRF-analyzer is magnesium (Olympus, 2014).

Bij gebruik van de Olympus DELTA Premium XRF-analyzer worden dergelijke lichte elementen gecategoriseerd onder de algemene aanduiding LE, wat staat voor *Low Elements*. Deze aanduiding groepeert alle gedetecteerde lichte elementen in één samenvattende waarde. Hoewel deze LE-waarde geen opsplitsing geeft per individueel element, kan ze toch waardevolle indicaties bieden, bijvoorbeeld in het kader van de vorming van kalkafzetting (CaCO_3). In dat geval zijn met name koolstof en zuurstof relevant, aangezien deze essentieel zijn voor de identificatie van carbonaatstructuren die ontstaan bij kalkvorming op metaaloppervlakken. Vergelijking van LE-waarden voor en na blootstelling kan dus aanwijzingen geven over de mogelijke aanwezigheid en ontwikkeling van dergelijke neerslagen.

Na afloop van de metingen werd de meetdata via het tabblad “Data Management” in de software geëxporteerd. Zowel de numerieke meetresultaten als de bijhorende spectrale data werden opgeslagen op het bureaublad van de computer. Deze bestanden werden vervolgens gecentraliseerd in een gedeelde Teams-omgeving, zodat ze beschikbaar waren voor verdere verwerking en analyse.

9. Hypotheses

Vooraleer de experimentele data geanalyseerd werd, zijn een aantal hypothesen opgesteld op basis van verwachte trends en patronen, afgeleid uit bestaande literatuur en theoretische inzichten. Deze hypothesen weerspiegelen de verwachtingen omtrent het corrosiegedrag van staal, messing en zamak in verschillende maritieme omstandigheden, evenals de invloed van de directe contactomgeving en de vorming van corrosieproducten.

9.1 Hypothese 1

XRF-analyse dat is uitgevoerd zal een waardevolle inkijk bieden in de chemische opbouw van corrosielagen, en op die manier bijdragen aan een beter begrip van de aard, oorsprong en evolutie van corrosie op staal, messing en zamak.

9.2 Hypothese 2

De directe contactomgeving, zijnde water of zand, beïnvloedt de chemische samenstelling van de corrosielaag. In zandcontactzones zal een verhoogde aanwezigheid van silicium voorkomen, terwijl in watercontactzones meer calciumafzetting optreedt.

9.3 Hypothese 3

De vorming van een kalklaag op het metaaloppervlak fungeert als een beschermende barrière en zal de corrosiesnelheid verlagen door het beperken van de toegang van agressieve ionen zoals chloride tot het metaal.

10. Wijziging onderzoeksopzet

Het oorspronkelijke doel van dit onderzoek was om het corrosiegedrag van staal, messing en zamak experimenteel te onderzoeken via praktische elektrochemische karakterisatie, gebruikmakend van verschillende technieken. Hoewel de benodigde meetopstelling, bestaande uit een drie-elektrodesysteem en een potentiostaat, binnen de Antwerp Maritime Academy aanwezig is, bleek praktische uitvoering niet haalbaar door de bezetting van de potentiostaten in lopend onderzoek.

Om toch binnen de scope van het onderzoek waardevolle data-analyse te kunnen verrichten, werd ervoor gekozen om de focus te verschuiven naar de interpretatie van meetresultaten verkregen via röntgenfluorescentiespectrometrie (XRF). Deze analysetechniek biedt een alternatieve invalshoek voor het bestuderen van

materiaalsamenstelling en oppervlaktetoestand, en laat toe om verbanden te leggen met het verwachte corrosiegedrag.

Daarnaast zal ook een basisidee gevormd worden over de corrosiesnelheid via gewichtsverliesmetingen. Bij deze methode worden proefstukken gedurende een bepaalde tijd blootgesteld aan een corrosief milieu, waarna ze worden gereinigd en gewogen om het massaverlies te bepalen. Op basis hiervan kan de gemiddelde corrosiesnelheid worden berekend. Deze eenvoudige maar doeltreffende aanpak kan dienen als eerste kwantitatieve inschatting van het corrosiegedrag en vormt eveneens een waardevolle aanvulling of referentiepunt voor toekomstig elektrochemisch onderzoek.

Hoewel XRF geen directe informatie biedt over elektrochemische eigenschappen of corrosiedynamiek, vormt de techniek een relevante aanvulling in het kader van materiaalidentificatie en corrosiegevoeligheid. De overstap van experimentele karakterisatie naar gegevensinterpretatie sluit aan bij het bredere doel van deze thesis: het onderzoeken van het corrosiegedrag van staal, messing en zamak in corrosieve omgevingen.

Hoewel in deze thesis geen eigen elektrochemische metingen konden worden uitgevoerd, vormt de eerder uitgewerkte inhoud rond corrosiemechanismen, materiaaleigenschappen en karakterisatietechnieken een solide basis voor toekomstig experimenteel onderzoek. De besproken technieken zoals PDP, LPR, CPP, OCP en EIS, evenals de testmaterialen en opstellingen binnen AMA, kunnen later rechtstreeks worden toegepast zodra de benodigde meetapparatuur opnieuw beschikbaar is.

Bovendien kan de hier gepresenteerde XRF-gebaseerde analyse gebruikt worden als referentiepunt om toekomstige elektrochemische meetresultaten te interpreteren in functie van de samenstelling van het materiaal. Op die manier blijft het oorspronkelijke onderzoeksopzet relevant en kan het in de toekomst alsnog worden gerealiseerd, waarbij de fundamenteen reeds gelegd zijn in dit werk.

11. De verwerking van de XRF-data

Binnen dit onderzoek worden gegevens geanalyseerd die afkomstig zijn van metingen uitgevoerd met een draagbare DELTA Premium XRF-analyzer. Deze metingen zijn uitgevoerd op metaalmonsters die deel uitmaken van het experiment binnen de Antwerp Maritime Academy in het kader van het DISARM-project. De staalsoorten staal, messing en zamak werden gedurende een langere periode blootgesteld aan vooraf gedefinieerde watermilieus, met als doel de oppervlaktetoestand na corrosieve aantasting in kaart te brengen.

De XRF-metingen zijn specifiek gericht op de analyse van de oppervlaktelagen die zich na blootstelling hebben gevormd. Door de niet-destructieve aard van de techniek konden de samples bewaard blijven voor verdere evaluatie, terwijl de metingen tegelijk een snel en lokaal beeld boden van de aanwezige elementen in de corrosieproducten. Dit maakt het mogelijk om te bepalen welke legeringselementen aan het oppervlak zijn geconcentreerd of verdwenen, en in welke mate elementen uit de omgeving zich mogelijk op het oppervlak hebben afgezet.

11.1 Het verzamelen van de data

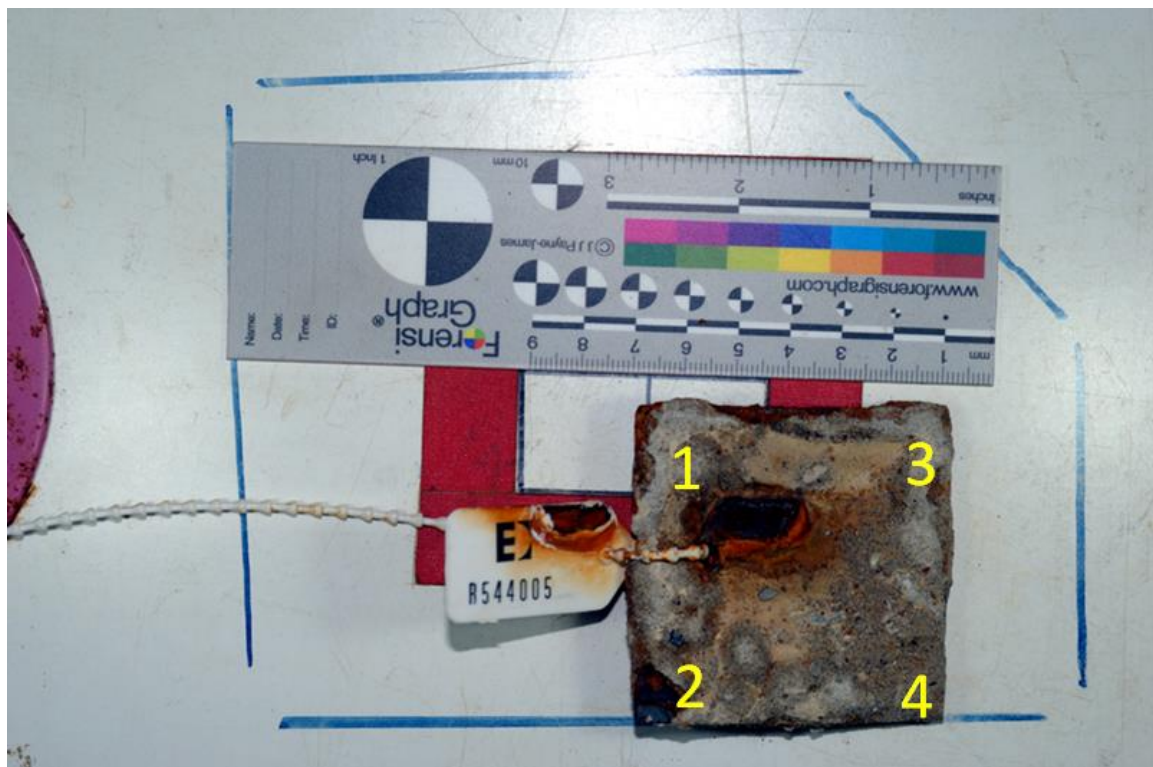
Tijdens het verwerken van de XRF-meetresultaten bleek dat de resultaten per testdag werden gebundeld in één CSV-bestand (Figuur 2). Elk van deze bestanden bevatte dus de meetgegevens van meerdere monsters die op die specifieke dag geanalyseerd werden. Aangezien de monsters tijdens het meetproces niet in volgorde waren gerangschikt, bestond elk CSV-bestand uit een willekeurige reeks metingen.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	
1	Date;Time;Reading;Elapsed Time 1;Elapsed Time 2;Elapsed Time Total;Field 1;Collimated;Mg +/-;Al +/-;Si +/-;P +/-;S +/-;Ti +/-;V +/-;Cr +/-;Mn +/-;Fe +/-;Co +/-;Ni +/-																		
2	2023-06-1 91;14	91;Unknown;511550;Delta Premium;Rh																	
3	2023-06-1 31;30	68;59	99;preR54 02;0	17;6	86;0	10;0	0414;0	0130;0	6422;0	0132;ND;0	0196;0	0023;ND;0	1455;0	0035;ND;0	0173;0	0011;3	184;		
4	2023-06-1 24;30	02;59	26;preR54 75;1	38;2	39;0	15;8	26;0	16;ND;0	8637;0	0181;ND;0	0239;0	0025;ND;0	1430;0	0040;ND;0	0163;0	0012;3	07;0		
5	2023-06-1 39;30	18;59	57;preR54 0921;0	0391;0	1407;0	0170;0	0661;0	0068;ND;0	0096;0	0024;0	0164;0	0025;0	4422;0	0058;ND;0	1038;0	0060;14	50;0		
6	2023-06-1 03;29	94;58	97;preR54 08;0	06;0	2074;0	0182;0	1937;0	0079;ND;0	0210;0	0026;0	0151;0	0027;0	7295;0	0074;ND;0	13720;0	0085;27	23;0		
7	2023-06-1 56;29	96;59	52;preR54 68;0	08;0	1097;0	0200;0	2115;0	0099;ND;0	0125;0	0028;0	0200;0	0028;0	6451;0	0078;ND;0	12681;0	0069;13	27;0		
8	2023-06-1 88;30	05;59	93;preR54 19;0	13;2	87;0	06;ND;0	4631;0	0110;ND;0	0195;0	0021;ND;0	1712;0	0037;ND;0	0155;0	0010;3	0061;0	0337;50	41;0		
9	2023-06-1 51;30	85;61	36;preR54 89;0	13;ND;0	1197;0	0128;0	0662;0	0128;ND;0	0285;0	0030;1	2448;0	0125;ND;0	0158;0	0013;0	2094;0	0024;0	007;		
10	2023-06-1 76;29	95;59	71;preR54 13;0	07;ND;1	1758;0	0131;ND;0	1003;0	0047;13	98;0	06;ND;0	NE 0384;0	0022;1	3334;0	0080;ND;0	0017;0	0002;0	005;		
11	2023-06-1 55;30	59;60	14;preR54 10;0	08;0	0791;0	0173;0	0739;0	0079;ND;0	0086;0	0023;0	0102;0	0022;0	4328;0	0057;ND;0	0711;0	0050;10	93;0		
12	2023-06-1 16;29	98;59	14;preR54 09;0	05;0	1773;0	0164;0	1541;0	0068;ND;0	0197;0	0025;0	0160;0	0025;0	6443;0	0067;ND;0	1847;0	0066;18	77;0		
13	2023-06-1 30;30	03;59	33;preR54 26;0	14;3	01;0	07;0	1158;0	0135;0	5413;0	0124;ND;0	0259;0	0024;ND;0	1522;0	0036;ND;0	0145;0	0011;2	681;		
14	2023-06-1 05;30	02;60	07;preR54 34;0	15;3	03;0	06;0	1030;0	0119;1	2862;0	0160;ND;0	0274;0	0026;ND;0	1263;0	0034;ND;0	0150;0	0012;3	418;		
15	2023-06-1 49;30	30;59	79;preR54 66;0	10;0	1503;0	0186;0	2392;0	0091;ND;0	0118;0	0024;0	0101;0	0022;0	5702;0	0065;ND;0	1412;0	0053;11	94;0		
16	2023-06-1 48;30	90;60	38;preR54 57;0	16;5	71;0	09;0	0824;0	0130;0	6431;0	0127;ND;0	0246;0	0026;ND;0	1462;0	0036;ND;0	0177;0	0012;3	788;		
17	2023-06-1 46;29	46;preR54 79;0	09;ND;0	NE 0203;0	0025;ND;0	1593;0	0037;ND;0	0041;0	0011;1	2434;0	0149;38	79;0	29;0	0169;0	0004;0	0067;0	000;		
18	2023-06-1 22;29	97;59	18;preR54 81;0	06;0	1203;0	0196;0	1139;0	0088;ND;0	0314;0	0033;ND;0	0205;0	0045;ND;0	1525;0	0149;45	13;0	18;0	017;		
19	2023-06-1 25;30	00;59	24;preR54 44;0	12;11	50;0	12;0	0513;0	0104;0	6147;0	0105;ND;0	0202;0	0020;ND;0	7010;0	0080;ND;0	0052;0	0009;1	416;		
20	2023-06-1 24;29	99;59	23;preR54 56;0	17;2	83;0	07;0	1765;0	0169;2	5222;0	0201;ND;0	0399;0	0035;ND;0	1165;0	0037;ND;0	0204;0	0016;3	787;		
21	2023-06-1 68;30	26;59	95;preR54 54;0	16;3	95;0	07;0	1287;0	0152;0	3251;0	0118;ND;0	0400;0	0034;ND;0	0826;0	0032;ND;0	0224;0	0015;4	712;		
22	2023-06-1 33;30	22;59	55;preR54 87;0	15;10	06;0	10;0	0921;0	0149;0	5444;0	0130;ND;0	0337;0	0032;ND;0	1201;0	0036;ND;0	0191;0	0015;3	875;		
23	2023-06-1 45;30	14;59	59;preR54 13;0	12;15	33;0	13;0	0604;0	0133;4	0374;0	0310;ND;0	0234;0	0025;ND;0	1207;0	0040;ND;0	0073;0	0010;1	822;		

Figuur 2: Kipsel uit 1 van de dagbestanden

Bron: Eigen werk

De metingen werden benoemd volgens een vaste structuur bestaande uit het prefix pre of post, gevolgd door het labelnummer en afgesloten met het suffix p met een cijfer van 1 tot 4. Het prefix pre verwijst naar metingen uitgevoerd vóór afetsing, terwijl post metingen aanduidt die na afetsing werden verricht. Afetsing is een chemisch of fysisch proces waarbij de bovenste corrosielaag wordt verwijderd om inzicht te verkrijgen in onderliggende corrosielagen of in het metaaloppervlak zelf. Het labelnummer werd bij aanvang van het experiment toegewezen aan elke testcoupon om deze correct te kunnen identificeren en analyseren na blootstelling aan corrosieve omstandigheden. Het suffix p gevolgd door een cijfer van 1 tot en met 4 geeft de exacte meetpositie op de testcoupon aan. In figuur 2 zien we een voorbeeld van een gecorrodeerd stalen testplaatje. Hierop zijn positie 1 en 2 genomen op de 2 bovenhoeken en voorkant van het plaatje. Positie 3 en 4 zijn de 2 onderhoeken en de metingen zijn genomen aan de achterkant van het plaatje wat niet zichtbaar is in figuur 3. Dit is van belang, aangezien sommige plaatjes deels begraven waren in zand, en deels in directe contact stonden met de elektrolyt. Voor een correcte analyse van de resultaten is het dus van belang dat er hiermee rekening wordt gehouden wanneer we kijken naar de opbouw van de corrosielaag.



Figuur 3: Voorbeeld van een staalmonster

Bewerkt van: Verhasselt, 2024

Om een efficiënte en foutloze analyse mogelijk te maken, was het noodzakelijk om alle relevante gegevens uit de afzonderlijke dagbestanden te combineren in één overzichtelijk en uniform bestand. Dit vereiste niet enkel het samenvoegen van de ruwe data, maar ook het correct koppelen van meetresultaten aan de juiste monsters op basis van identificatiecodes en het uit de gegevens verwijderen van metingen dat niet voldeden aan de testvoorwaarden.

Om dit proces te stroomlijnen en menselijke fouten te vermijden, werd ervoor gekozen om een script in Python (Python Software Foundation, 2025) te schrijven. Dit script doorzocht automatisch alle dagbestanden, extraheerde de relevante meetwaarden en voegde ze samen in een enkele dataset, geordend per monster. Op die manier ontstond een coherente databank die de basis vormt voor verdere analyse en interpretatie van de meetresultaten binnen deze thesis.

11.2 Python script voor het samenvoegen van de data

Het script dat werd gebruikt om de data samen te voegen (zie Bijlage 1), is bedoeld om XRF-metedata op een geautomatiseerde en consistente manier te verwerken. Het programma begint met het definiëren van een vaste map waarin alle CSV-bestanden opgeslagen zijn. Vervolgens doorzocht het script deze map en leest het elk bestand afzonderlijk in, waarbij het gebruikmaakt van de specifieke codering UTF-16. Dit zorgt ervoor dat ook speciale tekens correct worden herkend. Indien een bestand niet kan worden ingelezen, registreert het script de fout, maar blijft het proces doorgaan. Hierdoor wordt het dataverlies beperkt tot enkel de problematische bestanden.

Na het inlezen worden alle afzonderlijke bestanden samengevoegd tot één dataset. Op deze samengevoegde data wordt vervolgens een kwaliteitsfilter toegepast: enkel metingen waarvan de totale looptijd minstens 55 seconden bedraagt, worden behouden. Deze ondergrens is gekozen om de nauwkeurigheid van de resultaten te garanderen. Aansluitend verwijdert het script overbodige of onvolledige data, zoals rijen zonder duidelijke identificatie of met ongeldige meetposities.

Wat volgt is een cruciale stap in de verwerking: het script ontrafelt de structuur van het veld 'Field 1', waarin essentiële informatie over het meetmoment, voor of na het afetsen, het labelnummer van het monster en de meetpositie gecodeerd zijn. Deze informatie wordt opgesplitst in aparte kolommen, zodat elke meetwaarde correct kan worden gekoppeld aan een specifiek monster en een welbepaalde locatie op dat monster.

Nadat deze structuur is opgebouwd, worden overbodige kolommen zoals datum, tijd en tussenresultaten verwijderd. Dit resulteert in een overzichtelijke dataset. Daarna telt het script hoeveel metingen er per uniek label aanwezig zijn. Aangezien elk monster op vier verschillende posities gemeten moet zijn, controleert het programma of dit aantal klopt. Indien het aantal metingen geen veelvoud van vier is, wordt dit aangeduid, zodat mogelijke fouten snel opgespoord kunnen worden.

Tot slot worden de resultaten opgeslagen in twee aparte CSV-bestanden: één bestand met de volledige opgeschoonde dataset (Figuur 4), en een tweede bestand dat het aantal meetpunten per monster opsomt en controle-informatie bevat. Beide bestanden worden bewaard in UTF-16-formaat. Deze keuze werd gemaakt nadat opgemerkt werd dat via het programma de UTF-16 fout werd gedecodeerd wat incorrecte metingen met zich meebracht. De komma's in het samengevoegde CSV-bestand werden in sommige cellen verplaatst waardoor de gemeten waarde het 10-voudige was van de werkelijke waarde. Hierdoor werd de som van alle metingen meer dan 100% wat ervoor zorgde dat de fout werd opgemerkt.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
1	Label	Reading	Elapsed Ti	Elapsed Ti	Elapsed Ti	Collimate	Mg	Mg +/-	Al	Al +/-	Si	Si +/-	P	P +/-	S	S +/-	Ti	Ti +/-	V	V +/-	Cr	Cr +/-
2	544001 #99	29.24	29.95	59.19	No	ND			0.62	0.16	4.38	0.08	0.6003	0.025	0.2718	0.0134	ND		ND		0.0394	0.0036
3	544001 #100	30.05	30.15	60.2	No	ND			2.15	0.16	2.28	0.06	0.0631	0.0127	0.5178	0.0116	ND		ND		0.0392	0.0034
4	544001 #101	30.68	30.05	60.73	No	ND			0.61	0.14	5.17	0.08	0.7303	0.0237	0.2554	0.011	ND		ND		0.0347	0.0034
5	544001 #102	29.29	29.98	59.28	No	ND			1.84	0.15	4.38	0.07	0.0593	0.0119	0.5966	0.0112	ND		ND		0.0373	0.0034
6	544002 #93	29.22	29.97	59.19	No	ND			1.12	0.14	9.92	0.11	ND		37.068	0.0313	ND		ND		0.0320	0.0029
7	544002 #95	29.37	30.48	59.85	No	ND			0.82	0.14	15.32	0.15	ND		20.102	0.0218	ND		ND		0.0215	0.0025
8	544002 #96	31.17	29.99	61.16	No	ND			0.83	0.11	17.1	0.14	ND		24.876	0.0214	ND		ND		0.0205	0.0023
9	544002 #98	29.37	29.96	59.33	No	ND			1.56	0.14	10.68	0.1	0.0605	0.0132	0.8300	0.0126	ND		ND		0.0353	0.0034
10	544001 #59	29.9	30.11	60.02	No	ND			0.58	0.08	18.12	0.1	0.0508	0.0126	0.1713	0.0068	ND		ND		ND	
11	544001 #60	29.58	30.12	59.69	No	ND			0.82	0.1	8.91	0.08	ND		0.7371	0.0101	ND		ND		0.0132	0.0022
12	544001 #61	29.43	30.52	59.94	No	ND			0.90	0.09	23.86	0.11	ND		ND		0.0738	0.0087	ND		ND	
13	544001 #62	29.7	30.07	59.76	No	ND			0.87	0.1	20.6	0.11	ND		ND		0.0382	0.0103	ND		ND	
14	544002 #19	29.3	29.73	59.03	No	6.32	1.41		0.93	0.13	0.4453	0.0299	0.0408	0.0099	0.1065	0.0082	ND		ND		0.0284	0.0027
15	544002 #20	29.41	29.64	59.05	No	3.97	1.11		1.1	0.12	0.3157	0.0237	0.0511	0.0084	0.0846	0.0064	ND		ND		0.0338	0.0029
16	544002 #21	29.38	29.81	59.19	No	ND			1.22	0.14	0.3168	0.0286	ND		0.0465	0.0083	ND		ND		0.0342	0.0029
17	544002 #22	29.38	29.67	59.05	No	3.70	1.11		0.98	0.11	0.2996	0.0233	0.0503	0.0083	0.0502	0.0061	ND		ND		0.0313	0.0029
18	544003 #2	29.5	30.05	59.54	No	ND			1.27	0.15	0.5700	0.0356	0.0382	0.0116	0.5178	0.0109	ND		ND		0.0671	0.0032
19	544003 #3	29.43	30.02	59.45	No	ND			0.91	0.1	10.08	0.08	0.0756	0.0121	0.1667	0.0063	ND		ND		0.0574	0.0028
20	544003 #4	29.63	29.86	59.49	No	ND			0.38	0.12	9.00	0.09	ND		8.88	0.05	ND		ND		0.0093	0.0023
21	544003 #5	29.49	30.28	59.77	No	5.93	1.7		1.43	0.15	0.6717	0.0374	0.0888	0.0117	18.794	0.0373	ND		ND		0.0775	0.0036
22	544004 #23	29.41	29.8	59.21	No	5.65	1.21		0.93	0.12	0.3014	0.0242	0.0450	0.0087	ND		ND		ND		0.0263	0.0028
23	544004 #24	29.47	29.65	59.13	No	ND			1.04	0.11	0.2959	0.0224	0.0326	0.0076	0.0327	0.0056	ND		ND		0.0316	0.0029
24	544004 #25	30.55	29.71	60.27	No	6.23	1.34		0.95	0.13	0.2801	0.0255	0.0504	0.0097	0.0365	0.0074	ND		ND		0.0346	0.0027
25	544004 #26	29.94	29.66	59.6	No	5.12	1.1		1.11	0.12	0.4165	0.0255	0.0366	0.008	0.0324	0.0061	ND		ND		0.0293	0.0028
26	544005 #63	30.0	30.19	60.19	No	ND			ND		0.4191	0.0361	0.0864	0.0185	ND		ND		ND		0.0148	0.0044
27	544005 #64	31.04	30.12	61.15	No	ND			0.86	0.08	14.63	0.09	ND		12.246	0.011	ND		ND		ND	
28	544005 #65	29.83	29.96	59.8	No	ND			0.68	0.12	7.72	0.08	0.0972	0.0191	ND		0.0625	0.016	ND		ND	

Figuur 4: Kipsel uit het samengesteld CSV-bestand

Bron: Eigen werk

11.3 Het groeperen van de data

Voor de analyse van de meetresultaten werd de XRF-data gekoppeld aan de specifieke testcondities via de overeenkomstige labels en meetposities. Op basis van deze koppeling konden de metingen per staalplaatje geordend worden volgens blootstellingstijd, corrosieve omgeving en fysieke opstelling. Deze groepering was essentieel om de invloed van elke parameter afzonderlijk te kunnen beoordelen op een consistente en systematische manier.

Na het correct omzetten van het CSV-bestand met UTF-16 codering naar een XLSX-bestand werd via het toepassen van filters in het Excel document de data verder onderverdeeld. Nu kan er nu efficiënt en geordend tewerk gegaan worden om de correct en foutloos de verschillende data te analyseren en te vergelijken.

11.4 Het verwerken van de data

Om betrouwbare conclusies te kunnen trekken uit de meetresultaten van de XRF-analyse, is het essentieel om op een gestructureerde en statistisch verantwoorde manier met de gegevens om te gaan (Samhsa, 2006). De analysemethode die in dit werk wordt toegepast, steunt op het verwerken van kwantitatieve concentratiewaarden per chemisch element, gemeten aan het metaaloppervlak na corrosieve blootstelling. Daarbij werd aandacht besteed aan de volledigheid van de data en de betrouwbaarheid van de statistische gemiddelden.

Voor elk chemisch element werd berekend hoeveel meetwaarden er effectief beschikbaar waren in verhouding tot het totale aantal meetpunten. Deze verhouding, het responspercentage, geeft aan in hoeverre de dataset voor dat element als representatief kan worden beschouwd. Er werd een minimale drempel vastgelegd van 70% van de beschikbare meetplaatsen, als voorwaarde om een gemiddelde te mogen berekenen. Deze grens is geïnspireerd op gebruikelijke statistische vuistregels voor gegevensrepresentativiteit in toegepaste wetenschappen. Indien minder dan 70% van de meetwaarden beschikbaar zijn, wordt geen gemiddelde berekend en wordt dit expliciet vermeld als onvoldoende datadekking (Figuur 5).

Sr	Sr +/-	Y	Y +/-	Hg	Hg +/-	Th	Th +/-	U	U +/-	Instrument	Model	Tube	Anodizing	etching	Label	Position	Omgeving	Metaal
0,0415	0,0003	0,0006	0,0001			0,0025	0,0005			511550	Delta Pren Rh		pre		544001	1 Sand	Ijzer	
0,0151	0,0003	0,0008	0,0002			0,0036	0,0007			511550	Delta Pren Rh		pre		544001	2 Sand	Ijzer	
0,0053	0,0002	0,0007	0,0002			0,0057	0,0007			511550	Delta Pren Rh		pre		544002	3 Sand	Ijzer	
										511550	Delta Pren Rh		pre		544002	4 Sand	Ijzer	
0,0935	0,0007	0,0015	0,0002			0,0061	0,0008			511550	Delta Pren Rh		pre		544003	3 Sand	Ijzer	
0,0371	0,0004	0,0007	0,0001			0,0022	0,0005			511550	Delta Pren Rh		pre		544003	4 Sand	Ijzer	
0,0118	0,0003					0,0037	0,0008			511550	Delta Pren Rh		pre		544004	3 Sand	Ijzer	
0,1446	0,0009	0,0009	0,0002			0,0043	0,0007			511550	Delta Pren Rh		pre		544004	4 Sand	Ijzer	
0,0015	0,0003					0,0035	0,0011			511550	Delta Pren Rh		pre		544005	3 Sand	Ijzer	
0,0008	0,0003					0,0049	0,001			511550	Delta Pren Rh		pre		544005	4 Sand	Ijzer	
0,1833	0,0013	0,0012	0,0002			0,0069	0,0008	0,002	0,0006	511550	Delta Pren Rh		pre		544006	3 Sand	Ijzer	
0,0027	0,0003									511550	Delta Pren Rh		pre		544006	4 Sand	Ijzer	
0,0542	0,0008	0,0009	0,0003			0,0087	0,0013			511550	Delta Pren Rh		pre		544007	3 Sand	Ijzer	
0,0073	0,0002	0,0006	0,0001			0,0024	0,0005			511550	Delta Pren Rh		pre		544007	4 Sand	Ijzer	
										511550	Delta Pren Rh		pre		544008	3 Sand	Ijzer	
0,0406	0,0005	0,0008	0,0002			0,0029	0,0008			511550	Delta Pren Rh		pre		544008	4 Sand	Ijzer	
DATA	DATA	DATA	DATA	NOTING	NOTING	DATA	DATA	DATA	DATA	DATA	NOTING							
GO	GO					GO	GO											

Figuur 5: Knipsel uit het gegroepeerd Excel-bestand met berekeningsvoorwaarden

Bron: Eigen werk

Wanneer aan de minimumvoorwaarde voldaan is, worden per element het rekenkundig gemiddelde en de standaardafwijking berekend. Deze twee parameters geven respectievelijk de centrale tendens en de spreiding van de meetwaarden weer. Hierna werden de uitschieters geëlimineerd uit de dataset en het rekenkundig gemiddelde en standaardafwijking opnieuw berekend. Deze werd vervolgens vergeleken met de mediaan van alle metingen.

Deze aanpak zorgt ervoor dat enkel goed onderbouwde statistische uitspraken worden opgenomen in de interpretatie van de corrosiegegevens. Door een duidelijke scheiding te maken tussen elementen met voldoende data en elementen met te veel ontbrekende meetpunten, wordt de kans op vertekende conclusies beperkt. Om een correcte interpretatie en analyse van de meetgegevens uit te kunnen voeren was het nodig dat deze data op een correcte wiskundige manier verwerkt werd.

11.4.1 Responspercentage

Voor elk element werd het responspercentage berekend:

$R = \frac{n}{N} * 100\%$, waarbij: R het responspercentage is, n het aantal geldige metingen en N het totaal aantal meetpunten. Voor het element calcium werd ervoor gekozen om dit responspercentage niet toe te passen. In dit geval is het ontbreken van een meetwaarde immers op zichzelf al informatief. Het doel is namelijk om ook een beeld te vormen van de al dan niet aanwezigheid van kalkaanslag op de onderzochte oppervlakken. Zowel aanwezigheid als afwezigheid van deze elementen levert dus relevante informatie op in het kader van het onderzoek.

11.4.2 Rekenkundig gemiddelde aanwezigheid

Voor de kwantitatieve verwerking van de meetwaarden per chemisch element is gekozen voor het rekenkundig gemiddelde in plaats van het gewogen gemiddelde. Deze keuze is gebaseerd op de vaststelling dat de meetonzekerheden tussen de individuele XRF-metingen relatief klein zijn en de verschillen in betrouwbaarheid beperkt. In dat geval biedt het rekenkundig gemiddelde een eenvoudige en transparante benadering.

Het rekenkundig gemiddelde $\bar{x}$ wordt berekend met de formule:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

11.4.3 Standaardafwijking

Naast het gemiddelde wordt ook de standaardafwijking berekend om de spreiding van de meetresultaten rond het gemiddelde te kwantificeren. Deze geeft aan in welke mate de concentratiewaarden variëren over de meetpunten van eenzelfde testcoupon.

De standaardafwijking σ wordt berekend volgens de klassieke formule:

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

Een lage standaardafwijking duidt op een homogene verdeling van het element over het monsteroppervlak, terwijl een hoge standaardafwijking wijst op een ongelijkmatige verdeling, mogelijk ten gevolge van lokale corrosie of afzettingen. Deze informatie is van belang om de mate van uniformiteit van de corrosie of de aanwezigheid van plaatselijke verrijkingen of verliezen van bepaalde elementen correct te interpreteren.

11.4.4 Eliminatie uitschieters

Na het berekenen van het rekenkundig gemiddelde en de bijhorende standaardafwijking werd een extra controle uitgevoerd op de meetdata om uitschieters te identificeren en te elimineren. Daarbij werd voor elk chemisch element nagegaan of de individuele meetwaarden binnen het interval $\bar{x} \pm 2\sigma$ vielen.

De keuze voor een grens van 2σ is bewust gemaakt in functie van de relatief kleine datasets in dit onderzoek. Bij beperkte aantallen metingen kunnen enkele extreme waarden een onevenredig grote invloed uitoefenen op het gemiddelde. Door waarden buiten het bereik van twee standaardafwijkingen uit te sluiten, wordt het risico op vertekening door toevallige meetfouten of lokale afwijkingen geminimaliseerd, terwijl toch het grootste deel van de oorspronkelijke data behouden blijft.

Na het verwijderen van deze uitschieters werd een nieuw rekenkundig gemiddelde en standaardafwijking berekend, gebaseerd op de overblijvende waarden. Deze tweede berekening biedt een robuustere en representatievere inschatting van de gemiddelde concentratie en de spreiding, en verhoogt de betrouwbaarheid van de verdere interpretatie van de XRF-data.

11.4.5 Mediaan

Naast het rekenkundig gemiddelde werd ook de mediaan van de dataset met uitschieters berekend. De mediaan vertegenwoordigt de middelste waarde van de gesorteerde dataset en is minder gevoelig voor extreme waarden dan het gemiddelde. Door beide parameters naast elkaar te plaatsen, ontstaat een beter beeld van de verdeling van de data. De medianen zullen echter enkel gebruikt worden als een bevestiging van de gemiddeldes, en zullen niet gebruikt worden in de data-analyse zelf.

Deze vergelijking dient als controlemechanisme: wanneer de mediaan en het gemiddelde dicht bij elkaar liggen, wijst dit op een symmetrische verdeling van de meetwaarden, wat het gebruik van het gemiddelde als representatieve maat rechtvaardigt. Indien echter een significante afwijking wordt vastgesteld tussen beide, wijst dit op een scheve of verstoorde verdeling. In dat geval is het gemiddelde mogelijk geen betrouwbare maat voor de centrale tendens. Voor dit onderzoek wordt een verschil van 15% tussen het gemiddelde en de mediaan als acceptabel beschouwt zoals aanbevolen in ISO 13528 (ISO, 2022). Indien het verschil tussen het rekenkundig gemiddelde en de mediaan meer dan 15% bedraagt, wordt dit expliciet vermeld. Hier kan de data asymmetrisch verdeeld zijn en moet er dus extra voorzichtig omgegaan worden met deze data indien we er conclusies uit willen trekken. De asymmetrie van de aanwezigheid van bepaalde kan verklaard worden door de relatief kleine dataset, en de complexiteit van het corrosieproces.

Deze extra stap verhoogt de statistische robuustheid van de analyse en laat toe om beter onderbouwde uitspraken te doen over de representativiteit van de verwerkte meetwaarden.

11.5 Python script voor de berekeningen

Om automatisch de gemiddeldes en standaardafwijkingen te berekenen en de uitschieters weg te filteren in de Excel-tabellen met de meetresultaten, werd een tweede Python script geschreven (zie bijlage 2). Er werd in verschillende delen geschreven. Eerst werd er een programma geschreven om het gemiddelde en de standaardafwijking te berekenen. Vervolgens werd er een programma geschreven dat controleerde of de meetdata binnen het vereiste interval viel, en deze data naar cellen lager in de kolom kopieerde. Hierna werd het eerste programma wat bijgewerkt om nu het gemiddelde te berekenen van de overgezette dataset. Ten slotte werden de 3 scripts in 1 script gegoten.

Het programma opent een Excelbestand dat uit meerdere tabbladen bestaat, waarbij elk tabblad een aparte dataset bevat. Voor elk van deze datasets gaat het script op zoek naar de rij waarin de het woord “GO” voorkomt. Deze GO-rij fungeert als markering die aangeeft waar de meetreeks eindigt en de analyse moet beginnen.

Eens deze rij is gevonden, bepaalt het programma welke kolommen effectief meetgegevens bevatten. Enkel de kolommen die in de GO-rij zijn gemarkeerd, worden verder behandeld. Boven deze rij gaat het script na welke waarden in de desbetreffende kolommen staan. Daaruit berekent het eerst een algemeen gemiddelde en de bijhorende standaardafwijking op basis van alle geldige metingen.

In een tweede stap worden extreme waarden of uitschieters verwijderd. Het programma selecteert enkel de waarden die binnen een interval vallen van tweemaal de standaardafwijking rond het eerder berekende gemiddelde. Deze selectie zorgt ervoor dat uitschieters geen onevenredige invloed uitoefenen op de analyse. Op basis van deze gefilterde gegevens wordt opnieuw een gemiddelde en standaardafwijking berekend.

De resultaten van de analyse worden meteen terug in het originele tabblad van het Excelbestand geschreven. Eerst wordt het berekende gemiddelde en de standaardafwijking onder de GO-rij geplaatst. Vervolgens worden de individuele meetwaarden die binnen het geldige interval vallen, samen met hun foutenmarges,

toegevoegd. Ten slotte wordt helemaal onderaan nogmaals een samenvatting geplaatst die gebaseerd is op de gefilterde dataset (Figuur 6). Er werd de keuze gemaakt om deze gegevens allemaal uit te schrijven in de Excel. Op deze manier konden de resultaten nadien aan de hand van steekproeven gecontroleerd worden.

DATA	DATA	DATA	DATA	DATA	DATA	DATA	DATA	DATA	DATA	NOTING	NOTING	DATA	DATA	DATA	DATA
GO	GO					GO	GO	GO	GO					GO	GO
37,4393	17,4897					13,2865	15,5302	0,0118	0,013					0,0457	0,057
58,78	0,17					10,9175	0,0454	0,001	0,0002					0,0415	0,0003
48,77	0,24					6,1786	0,0331	0,0073	0,0005					0,0151	0,0003
44,65	0,26					1,5545	0,0135	0,0071	0,0005					0,0053	0,0002
34,89	0,21					0,3864	0,0103	0,023	0,0022					0,0935	0,0007
41,11	0,18					43,19	0,15	0,001	0,0003					0,0371	0,0004
45,78	0,29					11,1834	0,0406	0,004	0,0003					0,0118	0,0003
46,07	0,21					3,9798	0,0263	0,0093	0,0007					0,1446	0,0009
18,57	0,24					37,66	0,15	0,0023	0,0003					0,0015	0,0003
20,12	0,37					1,9818	0,0143	0,0359	0,0014					0,0008	0,0003
56,57	0,22					1,0743	0,0183	0,0198	0,0014					0,0027	0,0003
7,47	0,11					32,05	0,16	0,0007	0,0002					0,0542	0,0008
62,25	0,19					3,9051	0,0167	0,0032	0,0007					0,0073	0,0002
18,65	0,28					38,81	0,07	0,0024	0,0003					0,0406	0,0005
20,47	0,19					1,7195	0,0123	0,0188	0,0008						
						0,6526	0,0097								
						17,34	0,05								
37,4393	17,4897					13,2865	15,5302	0,0097	0,0107					0,0351	0,0426

Figuur 6: Knipsel uit het Excel-bestand met berekeningen

Bron: Eigen werk

Dankzij deze werkwijze biedt het script een gestandaardiseerde en transparante manier om meetgegevens statistisch te verwerken. Het combineert zowel een volledige als een gefilterde analyse, en voegt de resultaten overzichtelijk toe aan de oorspronkelijke data, zodat deze direct bruikbaar zijn voor verdere interpretatie in het kader van het corrosieonderzoek.

Het script voor de berekening van de mediaan (zie bijlage 3), werkt op een analoge manier. Hier zijn de stappen voor de herberekening van het gemiddelde zonder de uitschieters echter niet van toepassing aangezien via de mediaan reeds rekening wordt gehouden met uitschieters.

11.6 Python script voor het wegfilteren van onnodige data
Ten slotte werd een script geschreven (zie bijlage 4) om de op een beknopte manier te extraheren. Meer specifiek is dit programma ontworpen om per dataset slechts één rij over te houden: de laatste rij waarin nog meetwaarden voorkomen, dus de rij waar de gemiddeldes en standaardafwijkingen, of mediaan in staan. Het resultaat hiervan is een overzicht waarin enkel de samenvattende eindgegevens per meetreeks behouden blijven, zonder overbodige of lege cellen.

Het script doorloopt elk tabblad van het oorspronkelijke bestand en zoekt naar de laatste rij waarin minstens één cel nog een waarde bevat. Enkel deze rij wordt geselecteerd en opgenomen in het nieuwe bestand. Vervolgens worden alle kolommen die volledig leeg zijn binnen deze ene rij verwijderd, zodat enkel de kolommen met daadwerkelijk relevante meetresultaten overblijven.

Daarna worden de overgebleven gegevens per tabblad weggeschreven naar een nieuw Excelbestand dat dezelfde structuur volgt als het origineel, maar dus enkel de laatst gevulde rij bevat. Op die manier ontstaat een compact en overzichtelijk eindrapport waarin per dataset alleen de kerncijfers worden weergegeven (Figuur 7).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	Al	Al +/-	Si	Si +/-	S	S +/-	Mn	Mn +/-	Fe	Fe +/-	Zn	Zn +/-	Zr	Zr +/-
2	0,635	0,2059	5,1323	5,1377	2,4712	2,7287	0,2986	0,1776	43,316	27,6302	0,1527	0,1754	0,0045	0,0018
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														
13														
14														
15														
16														
17														

Figuur 7: Knipsel uit het gefilterde Excel-bestand

Bron: Eigen werk

Dit script vormt een praktische afsluitende stap in de gegevensverwerking. Het bundelt de eindresultaten die eerder via andere scripts zijn berekend, en maakt het mogelijk om deze op een efficiënte en uniforme manier te verzamelen, zonder handmatig te moeten filteren of kopiëren. Zo wordt het analyseren, vergelijken en rapporteren van de resultaten aanzienlijk vereenvoudigd.

12. Het analyseren van de data

De analyse van gegevens uit de XRF-metingen begon met het overzichtelijk maken van de ruwe metingen (Di Francia et al., 2021; Holakooei et al., 2021; Kaveti, 2023). De XRF-analyzer leverde per monster een lijst met chemische elementen en hoeveel daarvan aanwezig zijn op het oppervlak van het materiaal. In totaal werden er 35 elementen gemeten en 1 restwaarde voor elementen dat de XRF niet kan meten. Hierbij blijft het belangrijk onderscheid te blijven maken tussen de verschillende corrosieomstandigheden en lengte van de blootstelling van het monster in de corrosieve omgeving.

Bij staal wordt vooral gekeken naar het aandeel ijzer, het basismetaleel van deze legering. Daarnaast worden elementen zoals mangaan, chroom en nikkel geanalyseerd. Als het ijzergehalte lager is dan verwacht, kan dat een teken zijn dat er roestvorming of andere corrosieproducten zijn ontstaan. Een verhoogde aanwezigheid van zwavel kan bijvoorbeeld wijzen op de vorming van verbindingen die ontstaan in zuurstofarme omstandigheden. Ook chloor speelt een belangrijke rol: hoge waarden ervan kunnen duiden op aantasting door zout, wat zorgt voor zogenaamde “putcorrosie”.

Voor messing zijn koper en zink de hoofdbestanddelen. Als er minder zink wordt gevonden en meer koper dan verwacht, is er mogelijk sprake van ontzinking. Dit is een vorm van corrosie waarbij zink uit het metaal verdwijnt en een zwakkere structuur overblijft. De aanwezigheid van andere elementen zoals lood, tin of arseen kan extra informatie geven over mogelijke verontreiniging of eerdere bewerkingen. Daarnaast kunnen signalen van zuurstofverbindingen wijzen op oxidatie, het chemisch proces waarbij zink reageert met lucht of vocht.

In zamak, dat hoofdzakelijk bestaat uit zink, aluminium en magnesium, wordt gekeken of deze drie metalen in de juiste verhouding aanwezig zijn. Als magnesium of aluminium aan het oppervlak ontbreekt, kan dat wijzen op plaatselijke afbraak van het materiaal. Tegelijk worden elementen zoals calcium of chloor in de gaten gehouden, omdat ze vaak uit de omgeving afkomstig zijn en corrosie kunnen versnellen. Ook fosfor of kalium kunnen duiden op industriële resten of biologische vervuiling.

Naast de losse meetwaarden worden ook verhoudingen tussen elementen berekend. Door bijvoorbeeld te kijken hoeveel koper er is ten opzichte van zink in messing, of hoeveel aluminium er is vergeleken met zink in zamak, kan men afleiden of bepaalde delen van het metaal chemisch veranderd zijn. Als deze verhoudingen afwijken van de oorspronkelijke samenstelling, is dat een duidelijk teken van corrosie of verwerking.

Wanneer een monster eerst gemeten wordt in de oorspronkelijke staat en daarna nog eens na een lichte reiniging, kunnen de verschillen veel vertellen. Elementen zoals natrium, calcium of silicium die verdwijnen na reiniging, zijn waarschijnlijk afkomstig van stof of neerslag uit de omgeving. Andere stoffen zoals chloor, zwavel of lood blijven meestal aanwezig, zelfs na schoonmaken, wat erop wijst dat ze echt in het metaal of in de corrosielaag ingebouwd zijn.

Tot slot kunnen de gemeten waarden vergeleken worden met bekende drempels die aangeven wanneer een metaal gevoeliger is voor aantasting. Zo zijn verhoogde hoeveelheden van chroom, nikkel en koper in staal soms een teken van een complexe legering of interne spanningen, wat de kans op corrosie vergroot. Bij messing geven elementen zoals arseen of lood aan dat het metaal kwetsbaar kan zijn voor diepe of scheurende aantasting.

Door de meetgegevens op deze manier te verwerken en te interpreteren, wordt het mogelijk om goed onderbouwde uitspraken te doen over de toestand van een metaaloppervlak. Niet alleen wordt duidelijk hoe sterk een materiaal al is aangetast, maar ook of het risico loopt om in de toekomst verder te degraderen.

12.1 De originele monsters

Vooraleer de metalen monsters werden blootgesteld aan de verschillende corrosieve omgevingen, werd een initiële XRF-analyse uitgevoerd op de niet-gecorrodeerde staal-, messing- en zamakmonsters. Deze eerste metingen dienden als referentiepunt om de oorspronkelijke samenstelling van elk metaal vast te leggen. Zo werd nauwkeurig bepaald welke chemische elementen aanwezig waren in de metalen vooraleer enige vorm van aantasting of oppervlakteverandering optrad.

Het belang van deze referentieanalyse ligt in de mogelijkheid om bij de gecorrodeerde plaatjes, de toestand van het materiaaloppervlak te vergelijken met de toestand voor enige corrosie optrad. Door het verschil in elementaire samenstelling te evalueren, kan vastgesteld worden welke legeringselementen mogelijk in grotere of mindere mate aanwezig zijn in de corrosie laag, wat kan duiden op fenomenen zoals selectieve corrosie van een bepaald element. Tegelijkertijd wordt zichtbaar welke elementen zich op het oppervlak hebben afgezet als gevolg van interactie met de omgeving, zoals afzettingen uit het water of invloeden van het sediment.

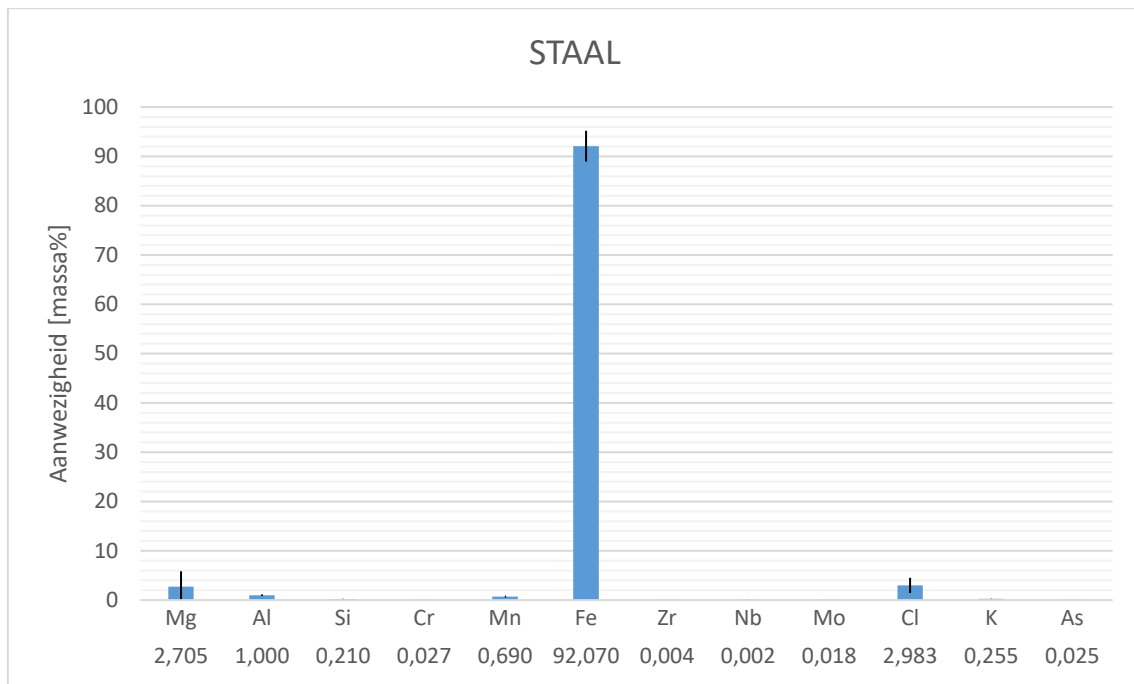
12.2 De samenstelling

In onderstaande grafieken (Figuur 8,9,10) wordt de samenstelling weergegeven van de staal-, messing- en zamakmonsters zoals deze werd vastgesteld via XRF-analyse. Voor elk monster zijn alle elementen opgenomen die door het toestel werden gedetecteerd, ongeacht hun concentratie. Ook elementen die slechts in zeer lage hoeveelheden aanwezig zijn, werden behouden. Dit is belangrijk aangezien zelfs sporen van bepaalde elementen waardevolle informatie kunnen geven over hun rol in het corrosieproces. Elementen die sneller corroderen, kunnen immers in veel grotere mate voorkomen in de uiteindelijke corrosielaag dan in de oorspronkelijke legering.

Indien naast het element op de grafiek de aanduiding (Md) staat, betekent dit dat voor dat specifieke element de mediaan meer de 15% afweek van het rekenkundig gemiddelde. Dit duidt dus op een asymmetrische verdeling van testresultaten en moet er dus voorzichtig omgegaan worden met de meetwaarde wanneer we conclusies willen trekken. De foutenvalggen op de grafieken stellen de standaarddeviatie van de meting voor.

12.2.1 Staal

Onderstaande grafiek (Figuur 8) toont de elementaire samenstelling van het staalmonster zoals vastgesteld via XRF-analyse voor blootstelling aan een corrosief milieu. Deze dataset vormt het vertrekpunt voor het beoordelen van eventuele chemische verschuivingen die kunnen optreden als gevolg van corrosie of contaminatie tijdens blootstelling.



Figuur 8: Grafiek van de samenstelling van het staal voor corrosie

Bron: Eigen werk

Zoals verwacht is ijzer het dominante element, met een aandeel van 92,070%, wat bevestigt dat het hier om een klassiek koolstofstaal gaat. De overige gedetecteerde elementen zijn aanwezig in relatief lage concentraties, maar worden desalniettemin behouden in de analyse omwille van hun potentiële relevantie bij latere corrosie-interacties.

Mangaan is een gebruikelijk toevoegingselement dat de mechanische eigenschappen van staal beïnvloedt. Aluminium en magnesium worden minder vaak in zulke hoeveelheden aangetroffen in standaard koolstofstaal. Hun aanwezigheid zou kunnen wijzen op oppervlaktecontaminatie, productieoverschotten of residuen van metallurgische behandelingen zoals deoxidatie (Callister & Rethwisch, 2018; Osorio-Celestino et al., 2020).

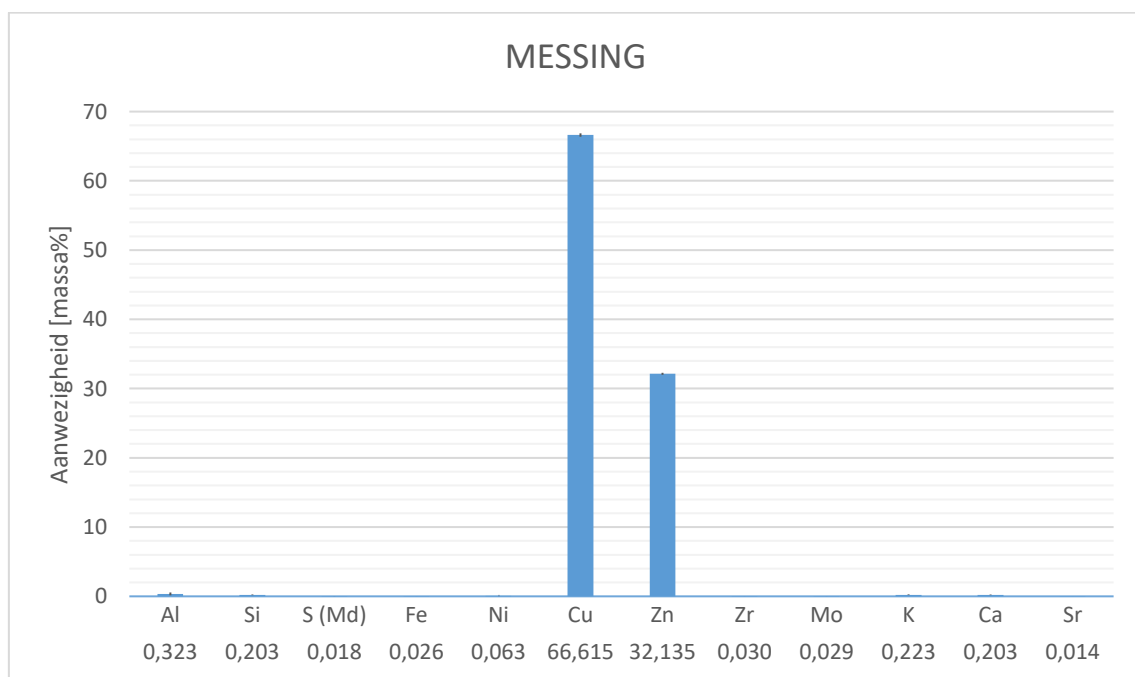
De aanwezigheid van chloor is opmerkelijk, aangezien dit element doorgaans niet voorkomt in vers staal. Hoewel dit staal officieel niet is blootgesteld aan een corrosief milieu, kan deze waarde wijzen op omgevingscontaminatie, bijvoorbeeld via opslag in een chloridehoudende atmosfeer of contact met industrieel stof of spatten van zoutoplossingen (Kaveti, 2023; Šatović et al., 2013). Chloride-ionen zijn immers gekend voor hun vermogen om passieve lagen aan te tasten en putcorrosie te initiëren.

Andere sporencomponenten zoals silicium, kalium, chroom, molybdeen, arseen, zirkonium en niobium zijn mogelijk restwaarden van het smeltproces of verontreiniging. Hoewel de concentraties laag zijn, kunnen sommige van deze elementen, zoals chroom en molybdeen, in hogere concentraties bijdragen aan de vorming van passieve lagen (Silverman, 2011). In de huidige samenstelling zijn ze echter onvoldoende vertegenwoordigd om als beschermend beschouwd te worden.

Alle elementen die door de XRF werden gedetecteerd zijn opgenomen, ongeacht hun concentratie. Deze volledige opname is in lijn met de doelstelling om ook sporenhoeveelheden in kaart te brengen, aangezien deze bij corrosie kunnen uitlogen of zich juist concentreren in latere corrosielagen.

12.2.2 Messing

De grafiek hieronder (Figuur 9) geeft de chemische samenstelling van het messingmonster weer zoals die door XRF-analyse werd vastgesteld voor blootstelling aan een corrosieve omgeving. Deze dataset vormt het vertrekpunt voor het beoordelen van eventuele chemische verschuivingen die kunnen optreden als gevolg van corrosie of contaminatie tijdens blootstelling.



Figuur 9: Grafiek van de samenstelling van de messing voor corrosie

Bron: Eigen werk

Het monster bestaat voornamelijk uit koper en zink, met respectievelijk 66,615 procent en 32,135 procent. Deze verhoudingen duiden op een zogenaamd α -messing, een structuur waarbij koper het dominante fasevormende element blijft en zink homogeen is opgelost in het kristalrooster van koper. α -messing wordt gekenmerkt door zijn goede vervormbaarheid, gematigde sterkte en relatief hoge corrosiebestendigheid in neutrale omgevingen (Augustyn, 2024; Ye, 2023). Boven de drempel van ongeveer 36 procent zink zou een tweefasig $\alpha+\beta$ -structuur ontstaan, wat gepaard gaat met verhoogde hardheid maar verminderde corrosieweerstand.

Opvallend is de aanwezigheid van verschillende spoorelementen, waaronder aluminium, silicium, ijzer, nikkel, molybdeen, lood, tin, calcium, strontium, zirkonium, yttrium, thorium en zwavel. Sommige van deze elementen zijn mogelijk restwaarden uit het productieproces, terwijl andere het resultaat kunnen zijn van omgevingsinvloeden. Lood en tin worden vaak doelbewust aan messing toegevoegd om de verspaanbaarheid te verbeteren en de weerstand tegen ontzinking te verhogen (Selwyn, 2019).

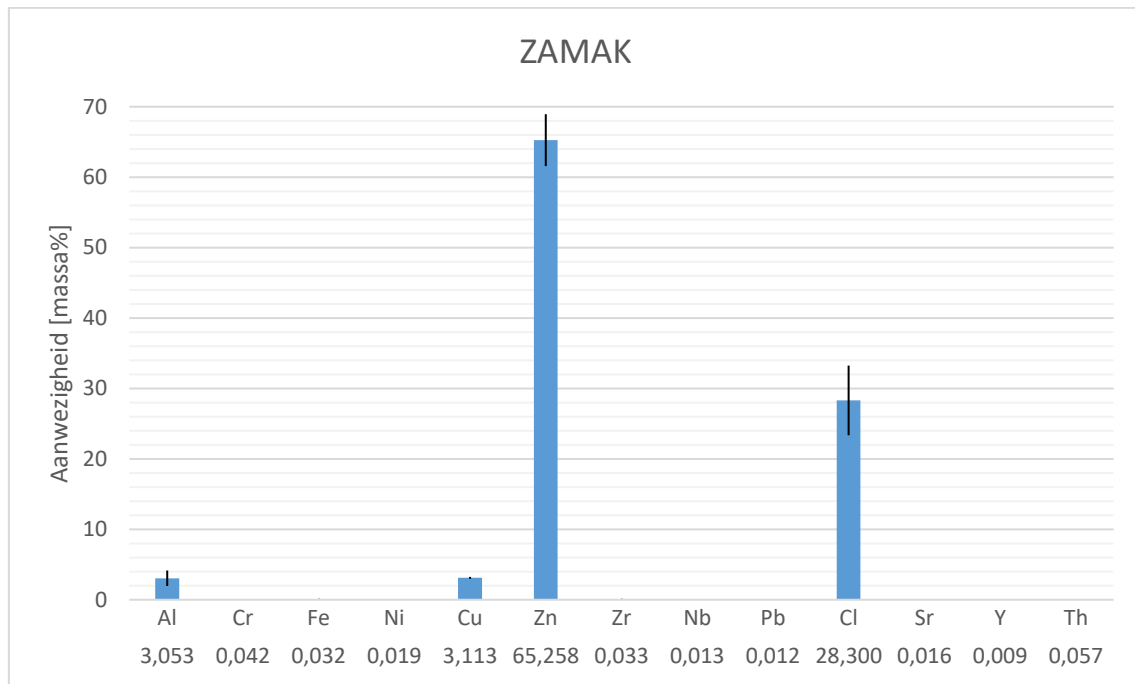
Zwavel werd in deze analyse weergegeven op basis van de mediaan, wat duidt op een niet-symmetrische verdeling in de meetreeks. In het kader van corrosieonderzoek is zwavel van belang vanwege zijn potentieel om te reageren met koper en zwavelhoudende corrosieproducten te vormen die de beschermende eigenschappen van het oppervlak kunnen ondermijnen.

De aanwezigheid van chloor, hoewel het monster niet actief werd blootgesteld aan een chloridehoudend milieu, suggereert contaminatie tijdens opslag of hantering. Chloride-ionen staan erom bekend de passieve film op koperlegeringen te kunnen aantasten, wat kan leiden tot lokale aantasting of ontzinking (Kaveti, 2023; Šatović et al., 2013).

Zeldzame elementen zoals zirkonium, yttrium, thorium en strontium worden in deze context niet als functionele legeringscomponenten beschouwd, maar eerder als sporenelementen of contaminanten. Molybdeen kan in hogere concentraties bijdragen aan de vorming van stabiele passieve lagen, maar in deze samenstelling is de hoeveelheid daarvoor ontoereikend (Silverman, 2011).

12.2.3 Zamak

Onderstaande grafiek (Figuur 10) toont de chemische samenstelling van het zamakmonster zoals vastgesteld via XRF-analyse voor blootstelling aan een corrosief milieu. Zamak is een gegoten zinklegering die voornamelijk bestaat uit zink, aluminium, koper en magnesium. Deze elementen dragen in combinatie bij aan de sterkte, gietbaarheid en corrosieweerstand van het materiaal.



Figuur 10: Grafiek van de samenstelling van de zamak voor corrosie

Bron: Eigen werk

In het geanalyseerde monster werd zink als hoofdcomponent vastgesteld, met daarnaast duidelijk aanwezige hoeveelheden aluminium en koper. Deze verhoudingen passen binnen het gekende profiel van standaard zamaklegeringen, waarbij aluminium instaat voor structurele versterking en koper voor verhoogde mechanische sterkte (Kunst et al., 2021; Whiting, 2018)

Opvallend is de afwezigheid van magnesium in de analyse. Aangezien magnesium een integraal deel is van de klassieke zamaksamenstelling, suggereert dit resultaat ofwel een concentratie onder de detectielimiet van het XRF-toestel, ofwel variatie in de gebruikte legering. Zoals eerder besproken is XRF minder gevoelig voor lichte elementen zoals magnesium, wat deze niet-detectie plausibel maakt.

Een tweede opvallende bevinding is de aanwezigheid van chloride in grote hoeveelheden, ondanks het feit dat het monster niet aan een corrosief milieu werd blootgesteld. Dit wijst waarschijnlijk op contaminatie tijdens opslag of handling, mogelijk via atmosferische neerslag of contact met chloridehoudende materialen. Aangezien chloriden bijzonder agressief zijn ten opzichte van zinklegeringen, vormt deze vaststelling een belangrijk aanknopingspunt voor de latere corrosieanalyse (Kaveti, 2023; Šatović et al., 2013).

Andere gedetecteerde elementen, zoals ijzer, nikkel, chroom, lood, strontium, yttrium, thorium, zirkonium en niobium, zijn enkel in sporenhoeveelheden aanwezig. Ze worden beschouwd als verontreinigingen of nevenbestanddelen uit de productie. In deze concentraties leveren ze geen relevante bijdrage aan de mechanische eigenschappen. Deze zouden normaal ook geen invloed mogen hebben op het corrosiegedrag.

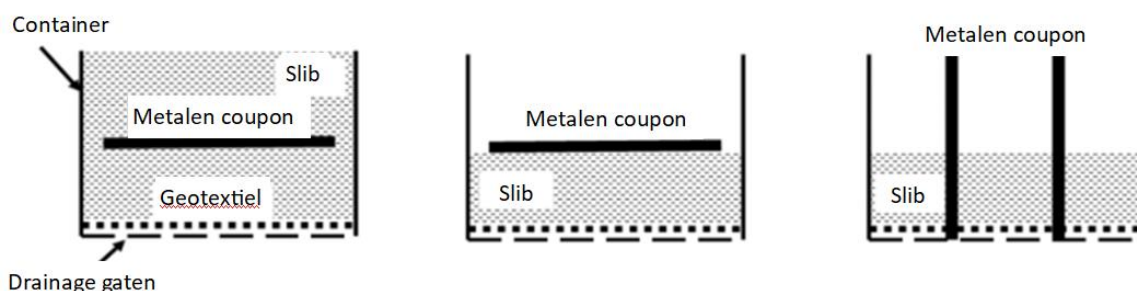
12.3 Vergelijking van verschillende omgevingsinvloeden

In hoofdstuk 11 werd toegelicht hoe de XRF-meetresultaten werden samengevat tot een compacte en representatieve dataset. Hierbij werd per element het rekenkundig gemiddelde en de mediaan berekenend en vergeleken, om de symmetrie van de metingen te kunnen inschatten.

In dit hoofdstuk wordt gefocust op het effect van de directe omgevingsinvloed op het corrosiegedrag van de onderzochte materialen. De metalen monsters bevonden zich gedurende eenzelfde periode in identieke elektrolyten, maar stonden in fysiek contact met verschillende omgevingen: enerzijds in rechtstreeks contact met het water, anderzijds in rechtstreeks contact met zand. Deze configuratie laat toe om de impact van fysiek contact met sediment op het corrosieproces te evalueren.

Er waren 3 verschillende configuraties: de plaatjes lagen op het zand, waren begraven in het zand of op stonden rechtop in het zand (Figuur 11). Het zand was samengesteld uit 50 delen zand uit de Noordzee zone 3A Sierra Ventana, en 1 deel slib afkomstig van een wasinstallatie. Hiermee werd het zandmilieu van de Paardenmarkt zandbank gesimuleerd. Ook waren er 3 verschillende watercondities: zoet water, brak water en zout water. Het zoetwater was afkomstig van de kraan van het Marine Station Ostend (MSO) met een dichtheid van $1,000 \text{ g/cm}^3$, het zoutwater kwam rechtstreeks uit de zee aan het

MSO met een dichtheid van $1,025 \text{ g/cm}^2$ en het brak water was een mengeling van het zeewater en het kraanwater met een dichtheid van $1,016 \text{ g/cm}^2$.



Figuur 11: Testconfiguratie van de plaatjes

Bron: Bewerkt van (Verhasselt, 2024a)

Door monsters te vergelijken die in dezelfde elektrolytische omstandigheden zijn ondergedompeld, maar waarvan delen van de plaatjes in contact stonden met zand en delen in contact stonden met water, kunnen verschillen in oppervlaktechemie, elementverplaatsing en contaminatiepatronen worden opgespoord. Dergelijke vergelijkingen zijn waardevol om inzicht te krijgen in hoe sedimentinteracties het corrosieverloop beïnvloeden, en kunnen helpen bij het begrijpen van corrosieprocessen op munitiefragmenten of metalen objecten in mariene sedimenten.

Bij de XRF-analyse werd al snel duidelijk dat er sporen van een groot aantal verschillende elementen in de corrosielagen aanwezig waren. Om een overzichtelijke vergelijking mogelijk te maken, werd ervoor gekozen om elementen met een zeer lage concentratie niet in de analyse op te nemen. Er werd een drempelwaarde van 0,5 gewichtsprocent gehanteerd om de aanwezigheid van een element als verwaarloosbaar te beschouwen in de corrosielaag. Deze grens ligt boven de praktische detectielimiet van het gebruikte XRF-toestel, de Olympus DELTA Premium, die volgens de fabrikant doorgaans tussen 0,1 en 0,3 procent bedraagt voor metalen in oppervlaktelagen (Olympus, 2014). Hiermee worden fluctuaties door meetruis of contaminatie uitgesloten.

Voor calcium en de groep lichte elementen wordt deze grens niet strikt toegepast, aangezien ook lage concentraties daarvan indicatief kunnen zijn voor kalkafzettingen op het metaaloppervlak. Ook voor zwavel en chloor wordt de drempel van 0,5 gewicht% niet toegepast, omdat deze elementen zelfs in kleine hoeveelheden een significante impact

hebben op het corrosiegedrag van metalen (Kaveti, 2023; Šatović et al., 2013; Silverman, 2011). Zo zijn chloorionen bekend als katalysator voor putcorrosie en het doorbreken van passieve lagen, zelfs bij concentraties onder 0,1%. Zwavelverbindingen dragen op hun beurt bij aan de vorming van corrosieve sulfiden en versnellen lokale aantasting in zuurstofarme omstandigheden. Daarom worden ook lage concentraties van deze elementen als relevant beschouwd voor interpretatie.

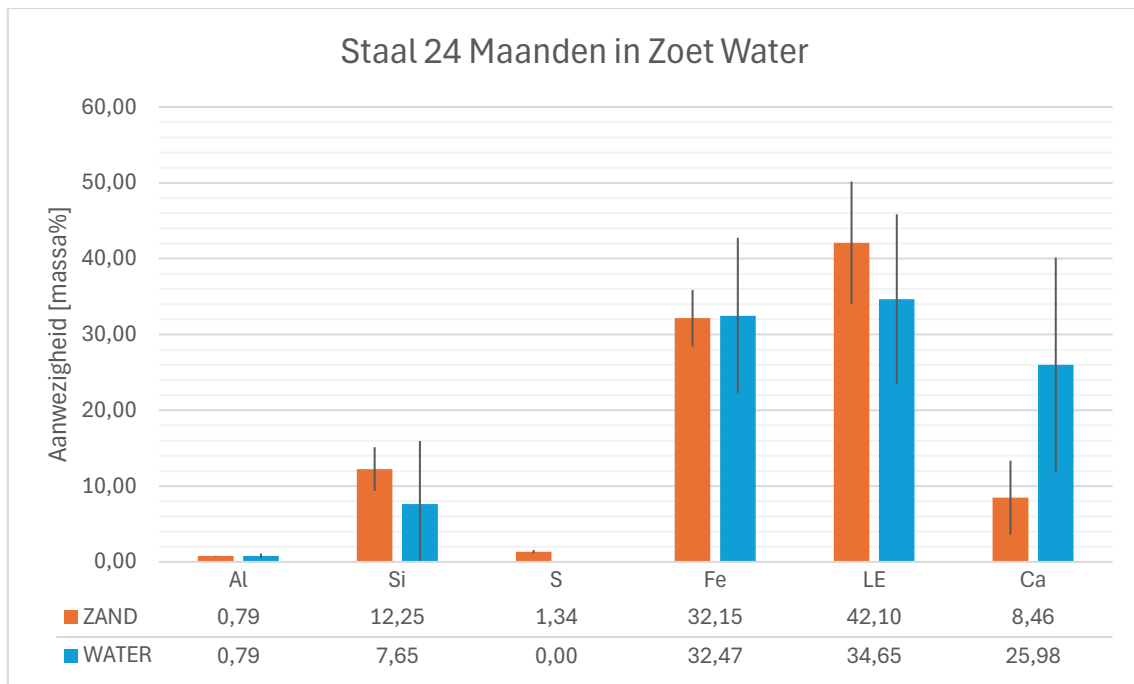
Indien voor specifieke element de mediaan meer dan 15% afweek van het rekenkundig gemiddelde, wordt zal dit vermeld worden in de beschrijving van de gebruikte data voor de grafiek. De zwarte verticale zwarte lijnen op de grafieken stellen de standaarddeviatie van de meting voor.

12.3.1 Het gecorrodeerde staal

Voor het staal werden per configuratie, staand, liggend en begraven, telkens acht testplaatjes ondergebracht in zoet, brak en zout water, met blootstellingsduren van 24 en 36 maanden. Bij de staande en liggende plaatjes werd per coupon vier metingen uitgevoerd: twee meetpunten bevonden zich op hoeken die rechtstreeks in contact stonden met het water, en twee op hoeken in contact met het zand. Bij de begraven plaatjes stonden alle vier de hoeken rechtstreeks in contact met het zand. Deze verdeling laat toe om binnen eenzelfde monster het effect van het omgevingscontact op de oppervlaktetoestand na corrosie te evalueren.

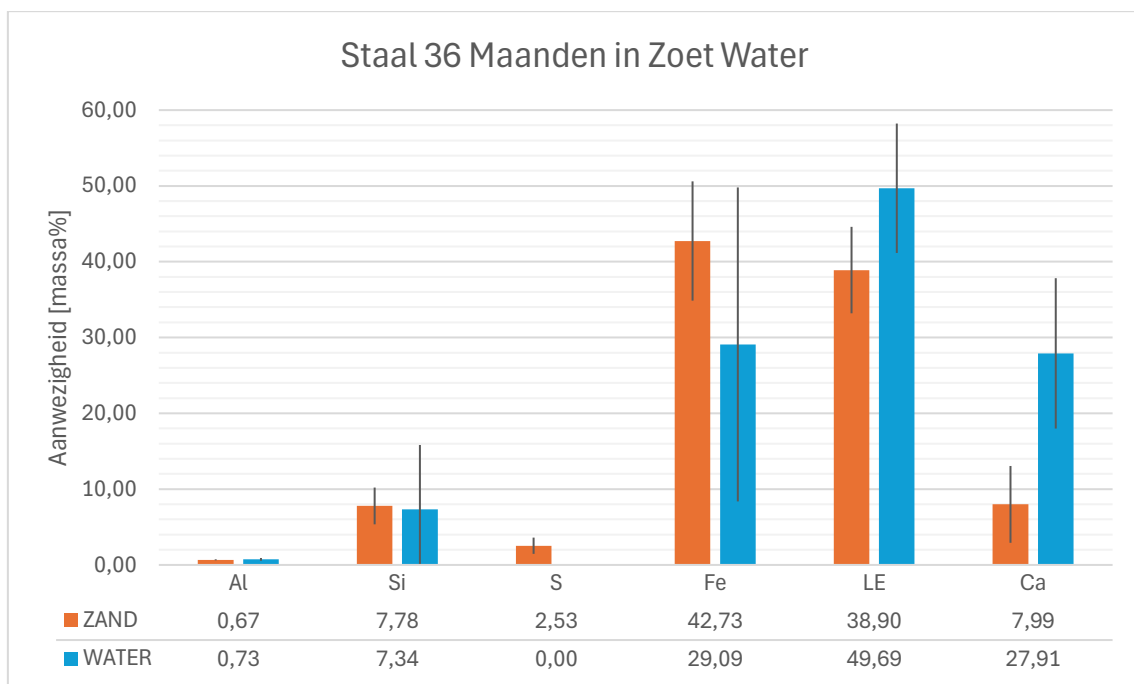
12.3.1.1 Staal in zoet water

Figuur 12 en 13 tonen de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op staal na respectievelijk 24 en 36 maanden blootstelling aan zoet water. Bij de grafiek van 24 maanden grafiek weken de gemiddeldes van ijzer en calcium bij het zand, en silicium bij het water meer dan 15% af van de mediaan. Voor de 36 maanden grafiek weken de gemiddeldes van silicium, zwavel en calcium bij het zand, en voor silicium bij het water, meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 12: Grafiek van staal 24 maanden in zoet water

Bron: Eigen werk



Figuur 13: Grafiek van staal 36 maanden in zoet water

Bron: Eigen Werk

Vergeleken met het ongecorrodeerde staal, waarin ijzer het dominante element was en calcium volledig afwezig, tonen de resultaten na 24 maanden een aanzienlijke afname van detecteerbaar ijzer en een duidelijke calciumaanwezigheid in de waterzones. De brede

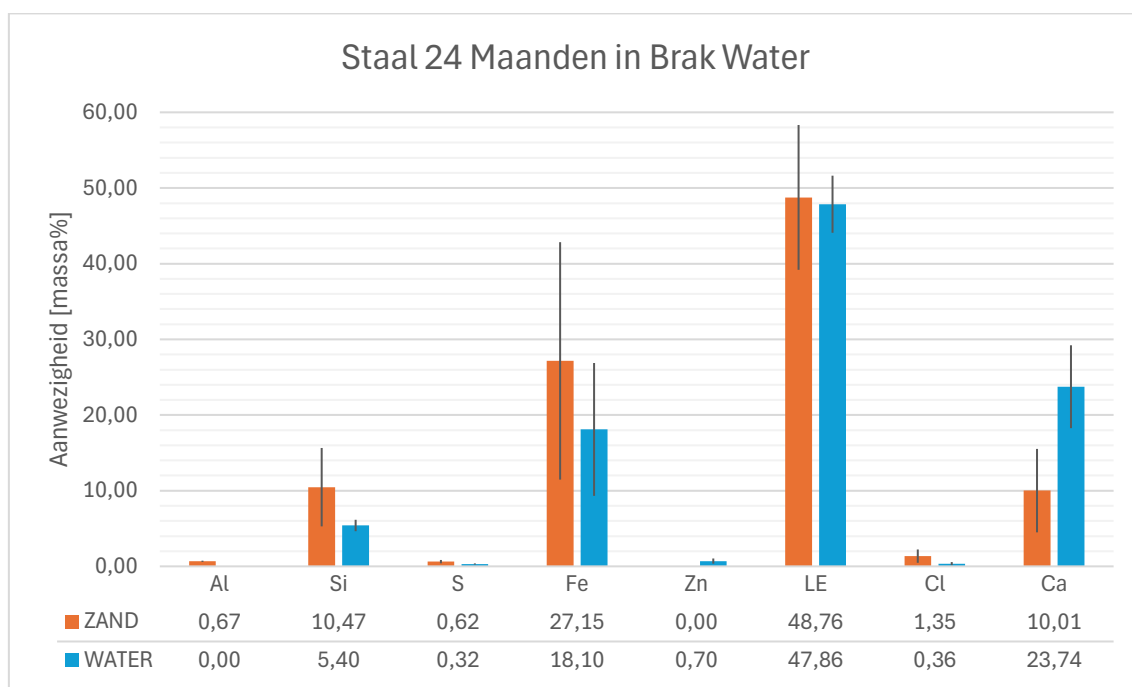
spreiding van calcium duidt op niet-uniforme neerslagprocessen, wat overeenkomt met de eerder besproken hypothese van kalkvorming ten gevolge van lokale pH-verhoging door kathodische reacties (Bertin et al., 2024). In de zandzones is calcium eveneens aanwezig, maar in beperktere mate. Silicium komt in beide zones voor; dit wijkt af van de samenstelling van het originele staal, waar het slechts in zeer lage concentraties werd gemeten. Het verhoogde gehalte en de spreiding in de waterzones kunnen verklaard worden door externe silica-afzetting, biofilmvorming of sedimentinteractie (Di Francia et al., 2021). IJzer blijft in beide zones aanwezig, maar met grotere spreiding in de waterzones, wat wijst op een verscheidenheid aan corrosieproducten of lokale variatie in oxidatie. Zwavel is alleen aangetroffen in de zandzones, wat een aanwijzing vormt voor beginnende microbiële sulfidatie onder beperkte zuurstofomstandigheden (Holakoei et al., 2021).

Na 36 maanden is zwavel duidelijk aanwezig in de zandzones, met een uitgesproken spreiding. Dit wijst op verdere microbiële sulfaatreductie, in overeenstemming met eerder besproken mechanismen onder anoxische condities (Šatović et al., 2013). Silicium blijft prominent aanwezig, met blijvende spreiding in beide zones, wat bevestigt dat het van externe oorsprong is. Calcium is opnieuw dominant in de waterzones, met een brede verdeling, wat de rol van lokale elektrochemische processen in kalkvorming bevestigt. IJzer blijft aantoonbaar aanwezig in beide zones, maar met een bredere spreiding dan voorheen, wat op toenemende heterogeniteit van de corrosieproducten duidt.

De toename van standaardafwijkingen bij calcium, silicium en zwavel, in combinatie met hun afwijkingen van de mediaan, wijst op een groeiende chemische en structurele heterogeniteit van de corrosielaag. In vergelijking met de oorspronkelijke staalplaat is er sprake van een duidelijke verschuiving: het aandeel van oorspronkelijke legeringselementen daalt, terwijl externe of omgeving gebonden componenten zoals calcium, zwavel en silicium steeds dominanter worden. De verdeling van de elementen bevestigt dat het contactmedium bepalend is: waterzones stimuleren kalkafzetting en silica-inbouw, terwijl zandzones de opbouw van zwavelhoudende verbindingen en een meer verspreide ijzerverdeling bevorderen.

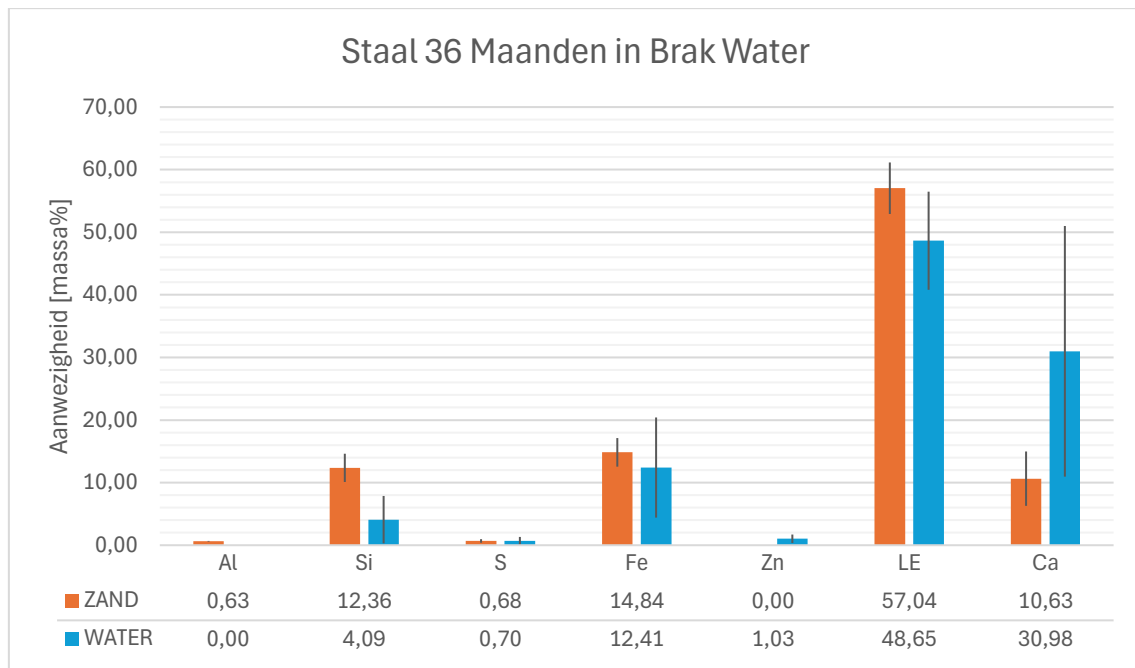
12.3.1.2 Staal in brak water

Figuur 14 en 15 tonen de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op staal na respectievelijk 24 en 36 maanden blootstelling aan brak water. Voor de grafiek van 24 maanden weken de gemiddelden van silicium, ijzer en calcium bij het zand, en silicium, ijzer en chloor bij het water meer dan 15% af van de mediaan. Voor de grafiek van 36 maanden weken de gemiddelden van silicium, zwavel en ijzer bij het water meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 14: Grafiek van staal 24 maanden in brak water

Bron: Eigen Werk



Figuur 15: Grafiek van staal 36 maanden in brak water

Bron: Eigen Werk

In vergelijking met het ongecorrodeerde staal valt na 24 maanden een duidelijke daling op in de ijzerconcentraties in beide zones. De hoge spreiding van ijzer in het zand wijst op een onregelmatige opbouw van de corrosieproducten. Calcium, afwezig in de oorspronkelijke staalplaat, is opvallend aanwezig in beide zones, met hogere waarden en grotere spreiding in het water. Dit bevestigt de afzetting van kalkvormige neerslag, in lijn met eerder besproken elektrochemische processen. Chloor is dominant in de zandzones, wat wijst op accumulatie van chloride-ionen in het sediment. Silicium vertoont hogere waarden in het zand, en aangezien dit element slechts in minimale hoeveelheid aanwezig was in het referentiemonster, wijst dit op een externe oorsprong. Zwavel wordt in beide zones gedetecteerd, zonder uitgesproken verschil, en zink is enkel aanwezig in de waterzones. Deze zink is naar alle waarschijnlijkheid een afzetting van zink in het brakwater op de stalen plaatjes (Galvan-Martinez et al., 2013) .

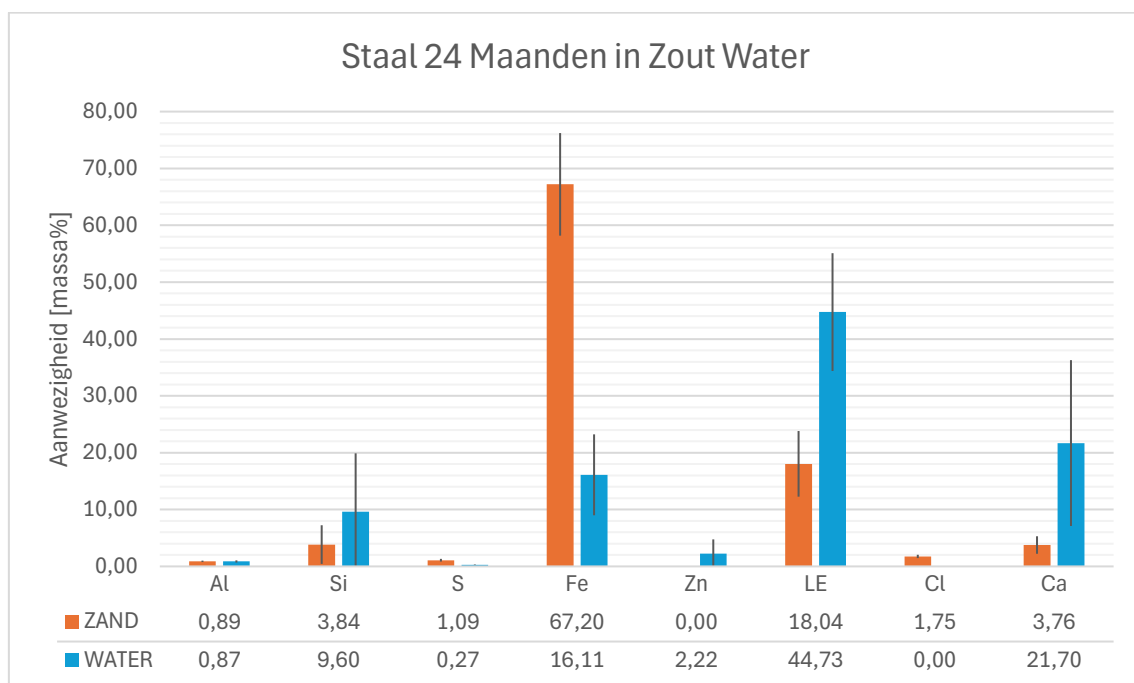
Na 36 maanden nemen deze trends verder toe. Calcium blijft dominant in de waterzones, met toegenomen spreiding. Silicium blijft prominent aanwezig in het zand, met bredere verdeling in de waterzones. IJzer daalt verder in beide zones, terwijl de spreiding vooral in het water toeneemt. Zwavel wordt nu in vergelijkbare mate in beide zones gemeten, met

duidelijke spreiding in het water, wat op lokaal variërende microbiële activiteit wijst. Zink blijft beperkt tot de waterzones en neemt licht toe.

In vergelijking met het oorspronkelijke staal is er sprake van duidelijke externe verrijking met calcium, silicium, chloor en zink, terwijl het aandeel ijzer aanzienlijk is gedaald. De toenemende standaardafwijkingen en de afwijkingen van de mediaan bij onder meer calcium, silicium, zwavel en ijzer wijzen op een groeiende chemische en structurele heterogeniteit van de corrosielaag. De invloed van het contactmedium is duidelijk: water stimuleert kalkneerslag en ionmigratie, terwijl zandzones vooral bijdragen aan silica- en chlorideaccumulatie, met lokaal variabele ijzerafbraak.

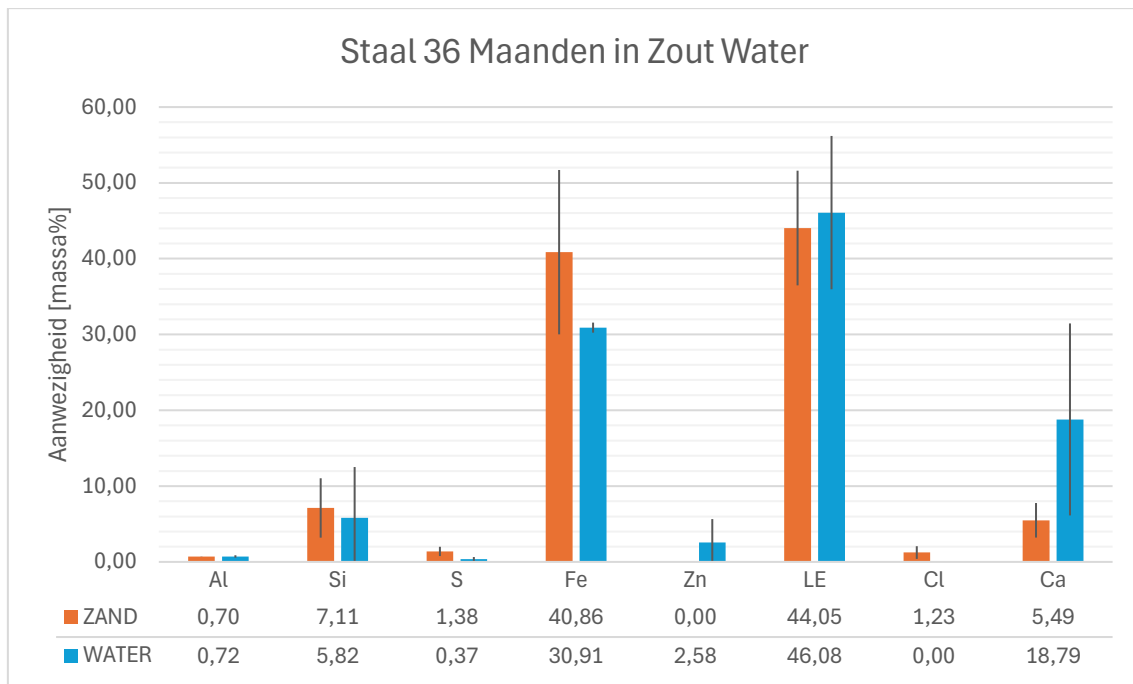
12.3.1.3 Staal in zout water

Figuur 16 en 17 tonen de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op staal na respectievelijk 24 en 36 maanden blootstelling aan zout water. Voor de grafiek van 24 maanden weken de gemiddelden van silicium, ijzer, lichte elementen en calcium bij het zand, en silicium, zwavel, en zink bij het water meer dan 15% af van de mediaan. Voor de grafiek van 36 maanden weken de gemiddelden van silicium en calcium bij het zand, en silicium, zwavel, ijzer en zink meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 16: Grafiek van staal 24 maanden in zout water

Bron: Eigen Werk



Figuur 17: Grafiek van staal 36 maanden in zout water

Bron: Eigen Werk

In vergelijking met het referentiestaal vertoont ijzer na 24 maanden een uitgesproken daling in de waterzones, terwijl het in het zand relatief hoog blijft. De spreiding is in beide zones aanzienlijk, vooral in de zandzone, wat duidt op een ongelijkmatige roestvorming. Calcium, afwezig in het oorspronkelijke staal, is sterk aanwezig in de waterzones, met een brede standaardafwijking, wat wijst op een onregelmatige afzetting. Silicium komt in beide zones voor, met een hogere spreiding in het watercontact, wat duidt op externe silica-inbreng via het milieu. Zwavel wordt enkel gedetecteerd in het zand, met beperkte spreiding. Zink is alleen in de waterzones aanwezig, en wijkt hier reeds sterk af van de mediaan, wat suggereert dat het via de elektrolyt werd aangevoerd. Chloor wordt enkel in het zand waargenomen. Lichte elementen zijn prominent aanwezig in beide zones, maar met hogere waarden in het water. In deze groep lichte elementen zitten onder andere koolstof en zuurstof, de 2 elementen dat naast calcium nodig zijn om calciumcarbonaat ofwel kalk te vormen.

Na 36 maanden zet deze trend zich verder door. IJzer neemt in beide zones af ten opzichte van het vorige meetpunt, met een veel lagere spreiding in de waterzones. De hogere spreiding in het zand wijst op variabele corrosielaagopbouw. Calcium blijft dominant in de waterzones, met een blijvend brede standaardafwijking. Silicium is

opnieuw sterker vertegenwoordigd in het zand, maar de spreiding is ook in het water aanzienlijk. Zink blijft beperkt tot de waterzones, met toegenomen spreiding, wat zijn externe herkomst bevestigt. Zwavel is nu in beide zones aanwezig, met een bredere spreiding in het water, wat past binnen het eerder besproken microbiel gestuurd corrosieproces. Chloor blijft alleen in de zandzones meetbaar, zonder verdere uitbreiding. Dit suggereert dat dit chloorrestanten zijn die reeds aanwezig waren op het referentiestaal. Dit chloor wordt minder afgevoerd in het zand dan in het water. Aluminium vertoont in beide zones een stabiele, lage aanwezigheid.

De samenstelling van de corrosielaag wijkt naarmate de blootstelling vordert duidelijk af van die van het originele staal. IJzer verdwijnt geleidelijk uit de detecteerbare oppervlaktelaag, terwijl calcium, zink, silicium en zwavel, oorspronkelijk afwezig of slechts in beperkte mate aanwezig, toenemen. De toenemende spreiding van deze elementen en hun afwijking van de mediaan wijzen op een corrosielaag die progressief heterogener wordt in zowel structuur als chemische samenstelling.

Zout water leidt aantoonbaar tot een versnelde en variabelere aantasting van het staaloppervlak. Waterzones bevorderen de opbouw van kalkafzetting, zinkdepositie en silica-opbouw, terwijl zandzones eerder chloorretentie, siliciumaccumulatie en zwavelopbouw stimuleren. De corrosielaag evolueert hierdoor naar een structuur die in hoge mate wordt gevormd door de chemische samenstelling van de omgeving.

12.3.1.4 Invloed van de waterconditie op corrosie van staal
Hoewel er bij gelijke blootstellingsduur en contactomstandigheden duidelijke verschillen zichtbaar zijn in de samenstelling van de corrosielaag tussen de watercondities, werd er geen statistische toets uitgevoerd. Aangezien de exacte gemiddelde waarden niet als representatieve referentiewaarden beschouwd worden wegens variabiliteit en beperkte steekproefgrootte, werd gekozen voor een visuele en beschrijvende vergelijking. In zandcontactzones na 24 maanden bevat de laag bij zoet water meer ijzer dan bij brak of zout water. In de waterzones valt bij zout water op dat de corrosielaag minder ijzer bevat, maar verrijkt is met calcium en silicium, wat wijst op externe afzetting en chemische beïnvloeding.

Na 36 maanden blijft deze trend bestaan. De samenstelling van de corrosielaag in de waterzones bij zout water wordt gekenmerkt door lage ijzerwaarden en hoge concentraties aan calcium, zink en silicium, met grote spreiding. In zandcontact is zwavel vaker aanwezig in zout en brak water dan in zoet water, wat wijst op variërende omgevingsinvloeden, mogelijk microbiologisch van aard.

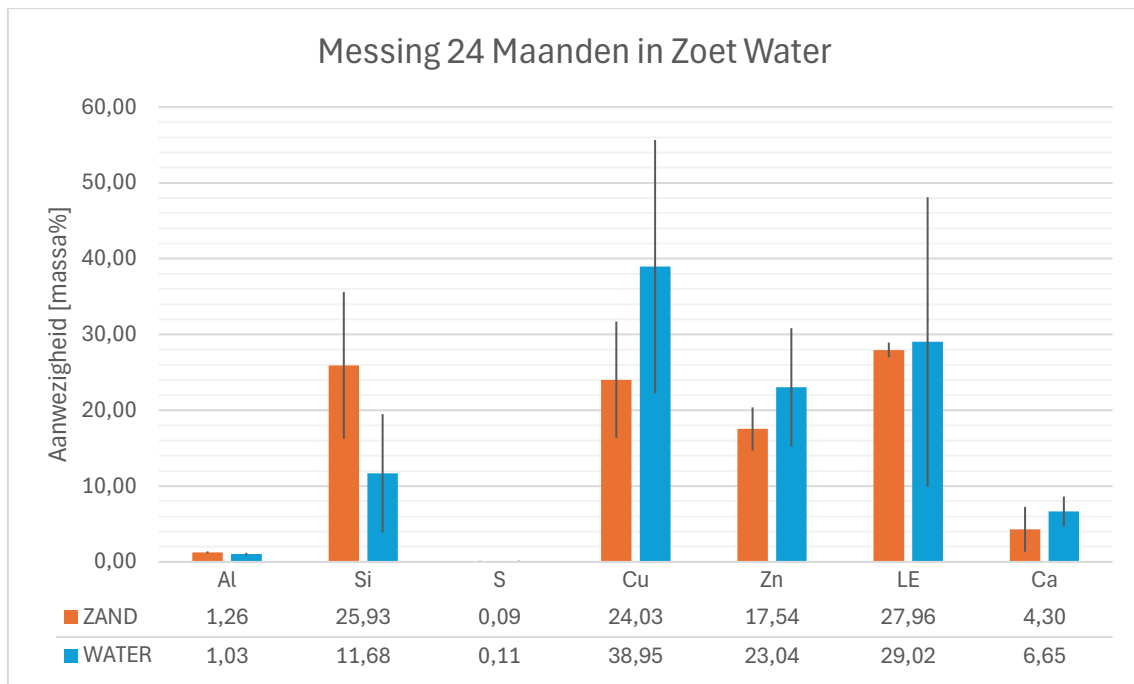
De resultaten tonen aan dat de chemische opbouw van de corrosielaag, bij gelijke blootstellingstijd en contactomgeving, het sterkst wordt beïnvloed in zout water. Dit wijst op een grotere complexiteit en variabiliteit van externe afzetting, maar laat geen uitspraken toe over de mate van metaalafbraak.

12.3.2 De gecorrodeerde messing

Voor de messing werden per configuratie, staand, liggend en begraven, telkens acht testplaatjes ondergebracht in zoet, brak en zout water, met blootstellingsduren van 24 en 36 maanden. Voor de analyse van de XRF-data was echter enkel de data van de 24 maanden blootstelling beschikbaar. Bij de staande en liggende plaatjes werd per coupon vier metingen uitgevoerd: twee meetpunten bevonden zich op hoeken die rechtstreeks in contact stonden met het water, en twee op hoeken in contact met het zand. Bij de begraven plaatjes stonden alle vier de hoeken rechtstreeks in contact met het zand. Deze verdeling laat toe om binnen eenzelfde monster het effect van het omgevingscontact op de oppervlaktetoestand na corrosie te evalueren.

12.3.2.1 Messing in zoet water

Figuur 18 toont de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op messing na 24 aan zoet water. Voor de grafiek weken de gemiddelden van zwavel, koper en calcium bij het zand, en silicium en calcium bij het water meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 18: Grafiek van messing 24 maanden in zoet water

Bron: Eigen Werk

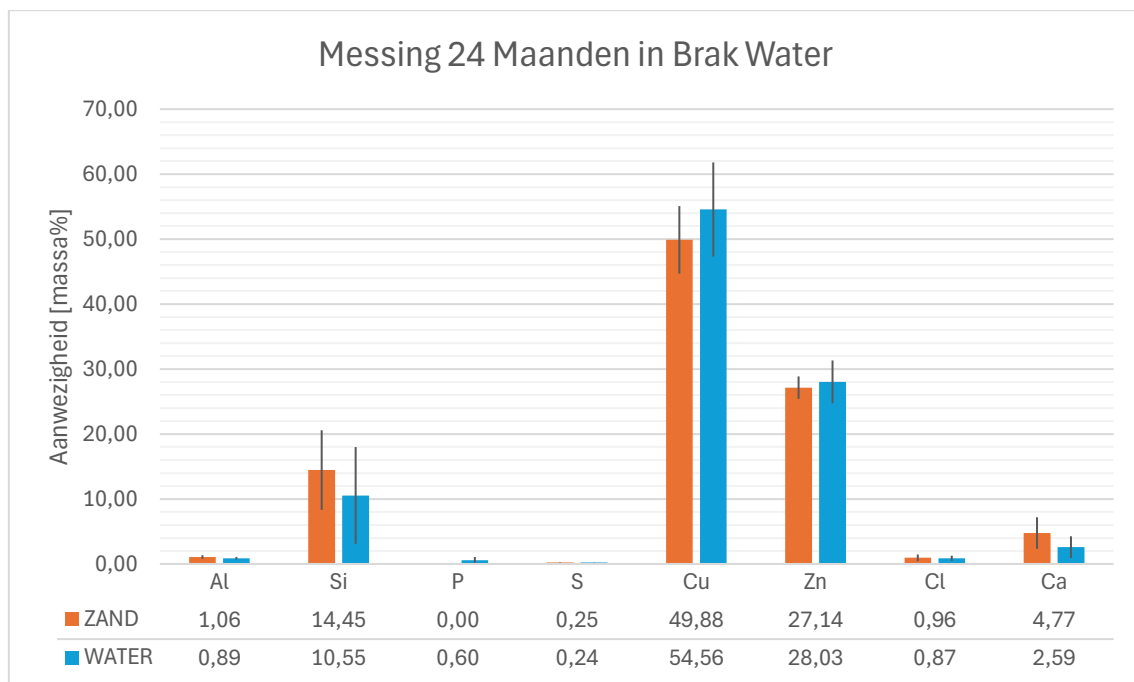
In vergelijking met de oorspronkelijke legering zijn koper en zink in beide zones sterk verminderd aanwezig, met bijzonder lage koperwaarden in de zandzones. Deze daling suggereert dat het oppervlak grotendeels bestaat uit corrosieproducten of afzettingen, en niet langer uit het originele metaal. De spreiding van koper is bovendien opvallend groot, vooral in de waterzones, wat op een heterogene verdeling wijst. De verhoogde aanwezigheid van zink in het watercontact, ondanks de daling ten opzichte van het referentiemateriaal, kan wijzen op herlokalisatie of oppervlakedepositie van zinkionen.

Silicium wordt in beide zones sterk verhoogd aangetroffen ten opzichte van het oorspronkelijke metaal, wat duidt op externe afzetting. In de zandzones zijn de gemiddelde waarden bijzonder hoog, met een brede standaardafwijking, wat wijst op sedimentaire oorsprong of biofilmgerelateerde bindingen. Aluminium is eveneens verhoogd, vooral in het zand, wat kan duiden op minerale bijdragen uit de omgeving (Murray et al., 2004). Calcium wordt in beide zones gemeten, met een hogere waarde in het water, wat wijst op kalkvormige neerslag. Zwavel is beperkt aanwezig in beide zones, met gelijkaardige concentraties en een geringe spreiding.

De meetresultaten tonen aan dat de samenstelling van de oppervlaktelaag op messing na 24 maanden in zoet water sterk afwijkt van het oorspronkelijke substraat. De afname van koper en zink, gecombineerd met een toename van silicium, calcium en aluminium, wijst op een chemisch verrijkte oppervlaktelaag die grotendeels gevormd is onder invloed van het milieu. De verschillen tussen zand- en waterzones illustreren opnieuw hoe het contactmedium mee de aard en complexiteit van de afzettingen bepaalt.

12.3.2.2 Messing in brak water

Figuur 19 toont de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op messing na 24 maand blootstelling aan brak water. Voor de grafiek weken de gemiddelden van silicium en chloor bij het zand, en silicium, chloor en calcium bij het water meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 19: Grafiek van messing 24 maanden in brak water

Bron: Eigen Werk

In vergelijking met het oorspronkelijke metaal zijn koper en zink in beide zones duidelijk verminderd aanwezig. Deze daling wijst op gedeeltelijke metaaloplossing of op afscherming door de vorming van externe afzettingen waarin de oorspronkelijke legeringselementen relatief verdund zijn. Ondanks hun afname blijven koper en zink nog steeds prominent aanwezig in de oppervlaktelaag. De spreiding op koper is groter in het water, wat op een wisselende lokale opbouw van de laag kan wijzen.

Silicium is in beide zones sterk verhoogd ten opzichte van het originele materiaal, met een hogere gemiddelde waarde in het zand. Dit suggereert externe depositie, mogelijk uit sediment of door interactie met biofilm. Aluminium is eveneens verhoogd, vooral in het zand, wat wijst op minerale bijdragen uit de omgeving. Calcium is in beide zones aanwezig, met hogere waarden in het zand. Dit patroon verschilt van dat bij staal, waar calcium vaker dominant was in watercontactzones.

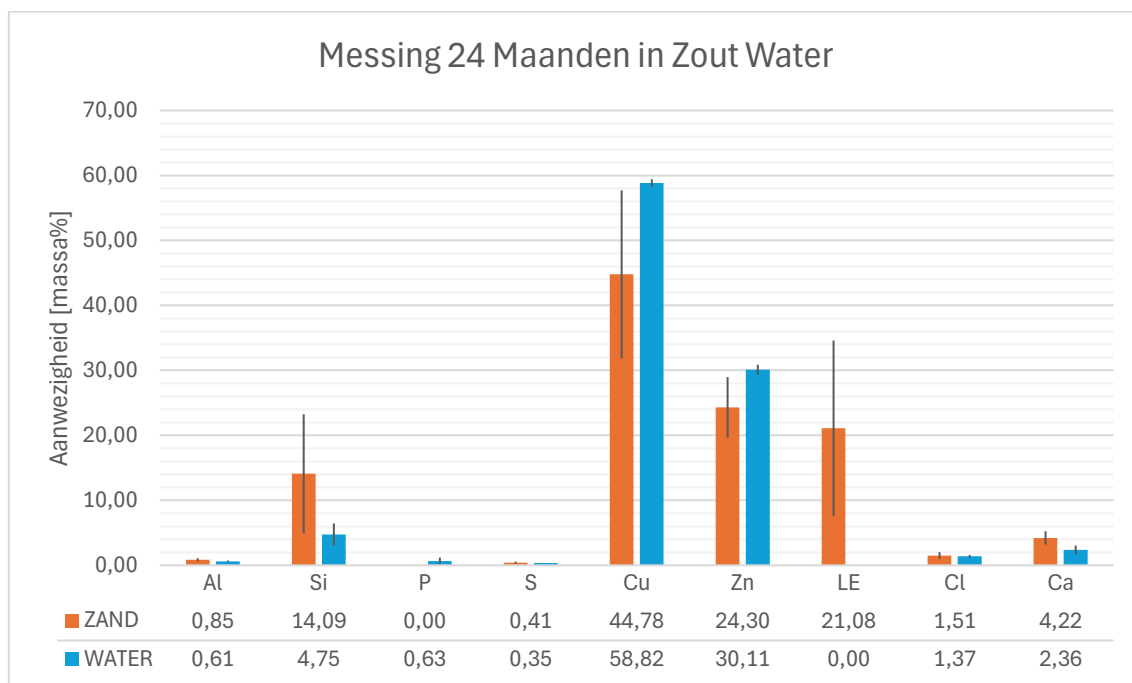
Opvallend is de detectie van fosfor in de waterzones, terwijl dit element volledig afwezig was in de oorspronkelijke legering. Dit wijst op een externe oorsprong, mogelijk via waterverontreiniging of door de aanwezigheid van fosforhoudende additieven in loodvrije messingvarianten dat naar buiten komen in de corrosielaag (Ye, 2023).

Chloride en zwavel zijn slechts in beperkte mate aanwezig en tonen geen duidelijke verdeling tussen zand en water, wat wijst op een kleine of zelfs onbestaande rol in mogelijke lokale corrosieprocessen.

De resultaten tonen aan dat de oppervlaktelaag op messing in brak water na 24 maanden verrijkt is met externe elementen zoals silicium, aluminium en calcium, terwijl koper en zink aantoonbaar verminderd zijn. De aanwezigheid van fosfor wijst op een extra omgevingsinvloed. Deze bevindingen benadrukken hoe de chemische evolutie van de corrosielaag bij messing gestuurd wordt door zowel de corrosiedynamiek van het basismateriaal als door externe afzetting.

12.3.2.3 Messing in zout water

Figuur 20 toont de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op messing na 24 maand blootstelling aan zout water. Voor de grafiek weken de gemiddelden van zwavel bij het zand meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 20: Grafiek van messing 24 maanden in zout water

Bron: Eigen Werk

In de waterzones is koper het meest dominante metaal, met een opvallend lage standaardafwijking. Dit wijst op een relatief homogene oppervlaktelaag. In de zandzones daarentegen is het kopergehalte merkbaar lager, met een bredere spreiding, wat kan wijzen op variabele metaalverliezen of plaatselijke aantasting van de oppervlaktelaag. Het zinkgehalte is in beide zones gedaald ten opzichte van het referentiemetaal, met sterkere spreiding in de zandzones. Deze daling is past binnen het eerder besproken fenomeen van ontzinking, waarbij zink selectief oplost.

Silicium is vooral in de zandcontactzones sterk verhoogd. Deze opbouw is consistent met externe afzetting van silica via sedimentaire bijdrage of biofilmvorming. Aluminium komt in beide zones verhoogd voor ten opzichte van het referentiemateriaal, zonder uitgesproken verschil tussen zand en water. Fosfor wordt enkel in de waterzones aangetroffen. Net als bij brak water, is deze aanwezigheid mogelijk het gevolg van verontreiniging of bio-organisch materiaal in het milieu.

Zwavel wordt in beide zones gedetecteerd. Hoewel de absolute waarden beperkt blijven, kan dit wijzen op beginnende microbiële activiteit in zuurstofarme pockets van het sediment. Chloride komt in vergelijkbare lage concentraties voor in beide zones. Calcium is sterker aanwezig in de zandzones dan in de waterzones, wat in lijn ligt met eerdere observaties over lokale kalkprecipitatie in poreuze sedimentomgevingen.

Vergeleken met de referentiemessing zijn koper en zink in beide zones gedaald, wat duidt op aantasting van de legeringsmatrix onder invloed van het zoutwatermilieu. De waargenomen verschillen in spreiding en samenstelling tussen zand- en waterzones bevestigen opnieuw dat het contactmedium een bepalende invloed heeft op de vorming en heterogeniteit van de corrosielaag.

12.3.2.4 Invloed van de waterconditie op corrosie van messing

Om het effect van de waterconditie op het corrosiegedrag van messing te beoordelen, worden enkel vergelijkingen gemaakt tussen monsters die onder gelijke omstandigheden zijn blootgesteld, met uitzondering van het type watermilieu. In dit geval betreft het enkel de resultaten na 24 maanden blootstelling, voor zowel zand- als watercontactzones.

In de zandcontactzones zijn de verschillen in koper- en zinkgehalte beperkt tussen de drie watermilieus. In het zoutwatermilieu is het zwavelgehalte merkbaar verhoogd, wat een indicatie kan zijn voor verhoogde microbiële activiteit of andere omgevingsinvloeden. Chloride is enkel meetbaar in de zoutwaterconditie, in lijn met de chemische samenstelling van het milieu.

In de watercontactzones daarentegen is de aanwezigheid van koper in het zoutwatermilieu het hoogst, met tegelijkertijd een opvallend lage standaardafwijking. Dit wijst op een homogeen corrosiepatroon, mogelijk veroorzaakt door het ontstaan van een gestabiliseerde oppervlaktelaag, het zogenaamde koperpatina. Zink vertoont een gelijkaardig gedrag. Silicium en calcium zijn daarentegen dominanter aanwezig in het zoetwatermilieu, opnieuw vermoedelijk door hogere kalk- en silica-afzetting. Fosfor werd uitsluitend gemeten in brak en zout water, en kan gelinkt worden aan de organische samenstelling van het gebruikte zeewater.

Samengevat toont de vergelijking aan dat de waterconditie een duidelijke invloed uitoefent op de samenstelling van de gevormde corrosielaag op messing. Zoet water leidt

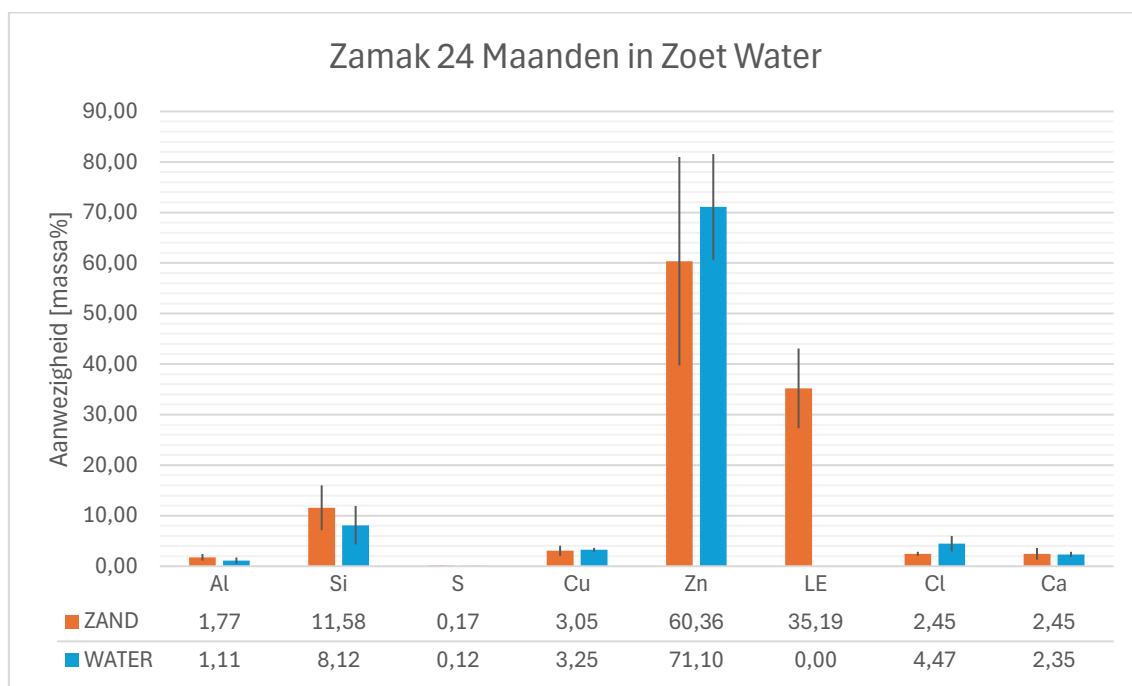
tot meer kalk- en silicaopbouw, terwijl in zout water homogenere metaalverdeling optreedt, gecombineerd met de aanwezigheid van chloride en sporadisch fosfor.

12.3.3 De gecorrodeerde zamak

Voor de zamak werden per configuratie, staand, liggend en begraven, telkens acht testplaatjes ondergebracht in zoet, brak en zout water, met blootstellingsduren van 24 en 36 maanden. Bij de staande en liggende plaatjes werd per coupon vier metingen uitgevoerd: twee meetpunten bevonden zich op hoeken die rechtstreeks in contact stonden met het water, en twee op hoeken in contact met het zand. Bij de begraven plaatjes stonden alle vier de hoeken rechtstreeks in contact met het zand. Deze verdeling laat toe om binnen eenzelfde monster het effect van het omgevingscontact op de oppervlaktetoestand na corrosie te evalueren.

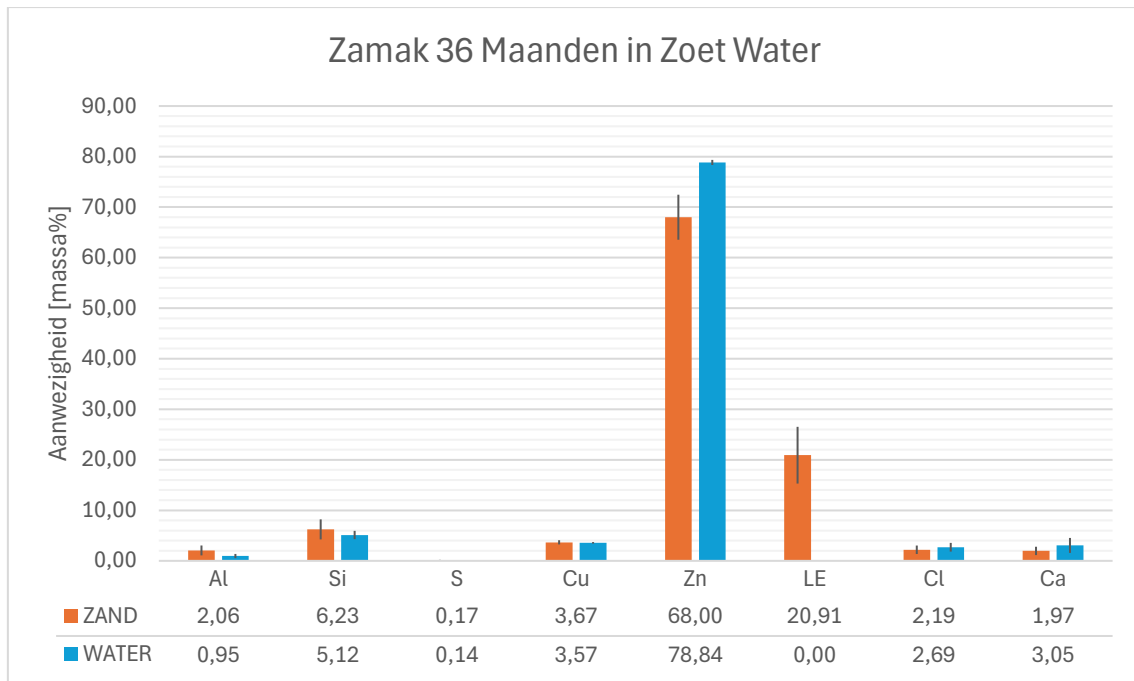
12.3.3.1 Zamak in zoetwater

Figuur 21 en 22 tonen de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op zamak na respectievelijk 24 en 36 maanden blootstelling aan zoet water. Voor de grafiek van 24 maanden weken de gemiddelden van aluminium, zwavel, de lichte elementen en chloor bij het zand, en silicium bij het water meer dan 15% af van de mediaan. Voor de grafiek van 36 maanden weken de gemiddelden van chloor en calcium bij het zand, en chloor bij het water meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 21: Grafiek van zamak 24 maanden in zoet water

Bron: Eigen Werk



Figuur 22: Grafiek van zamak 36 maanden in zoet water

Bron: Eigen Werk

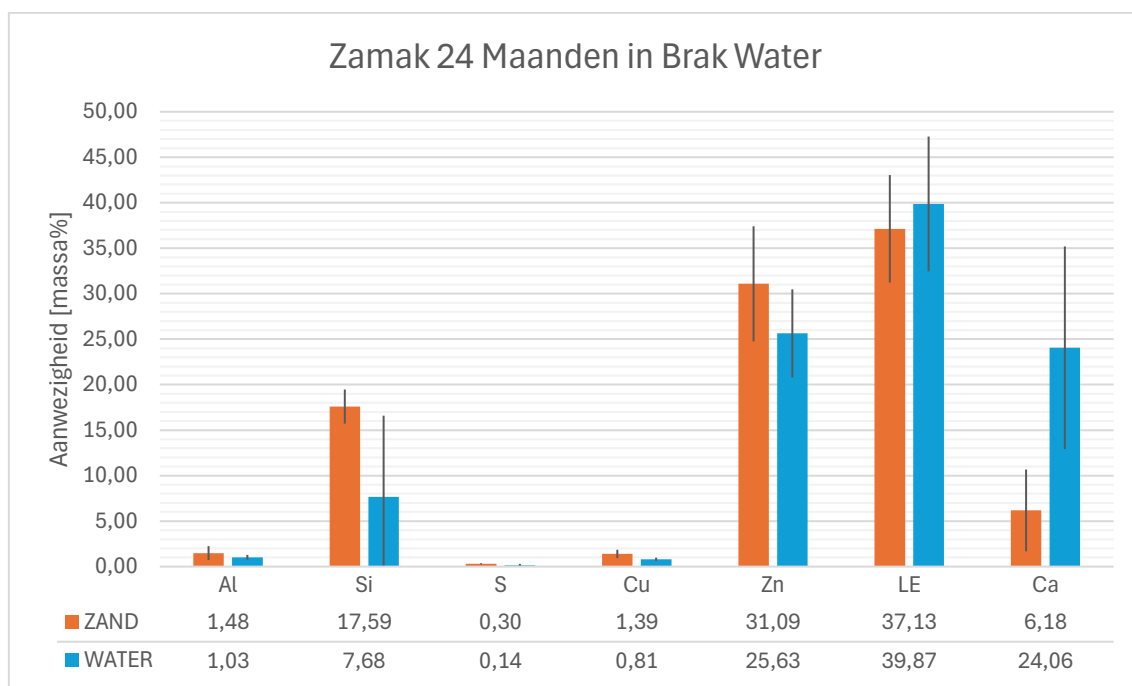
Na 24 maanden valt op dat zink in beide zones dominant aanwezig blijft, met een hoger gemiddeld gehalte in de waterzone. Vergeleken met de oorspronkelijke samenstelling van zamak is het zinkgehalte licht gedaald, maar het blijft het primaire bestanddeel van de corrosielaag. De spreiding bij zink, zeker in de zandzones, is aanzienlijk, wat wijst op heterogene aantasting of neerslagvormen. Aluminium is in beide zones nog steeds aantoonbaar aanwezig, met iets hogere concentraties in zandcontactzones, maar in lagere hoeveelheden dan in het oorspronkelijke materiaal. Silicium en calcium zijn in beide zones aanwezig, met een hoger gemiddeld gehalte in de zandzones. Deze elementen zijn niet afkomstig uit de oorspronkelijke legering, en wijzen dus op externe aanvoer, mogelijk door biofilmvorming of afzetting van neerslag. Chloor werd in beperkte mate gedetecteerd, voornamelijk in de waterzones.

Na 36 maanden blijven de trends grotendeels behouden. Zink blijft dominant en toont een opmerkelijk hoog en stabiel gehalte, vooral in de waterzones, met een relatief lage standaardafwijking. Deze homogeen verdeelde zinklaag wijst mogelijk op een passief oppervlak of neerslag van zinkverbindingen. Aluminium vertoont een lichte stijging in het zand, maar een daling in het water, wat kan wijzen op selectieve oplosprocessen.

Kopergehalten blijven stabiel in beide zones en dicht bij de oorspronkelijke samenstelling, wat impliceert dat koper minder onderhevig is aan corrosie of mobilisatie binnen deze omgeving. De lichte elementen wordt uitsluitend gemeten in de zandcontactzones. In de waterzones blijft deze afwezig, wat kan wijzen op het wegspoelen of oplossen van zwakke bindingen met lichte elementen uit de oppervlaktelaag.

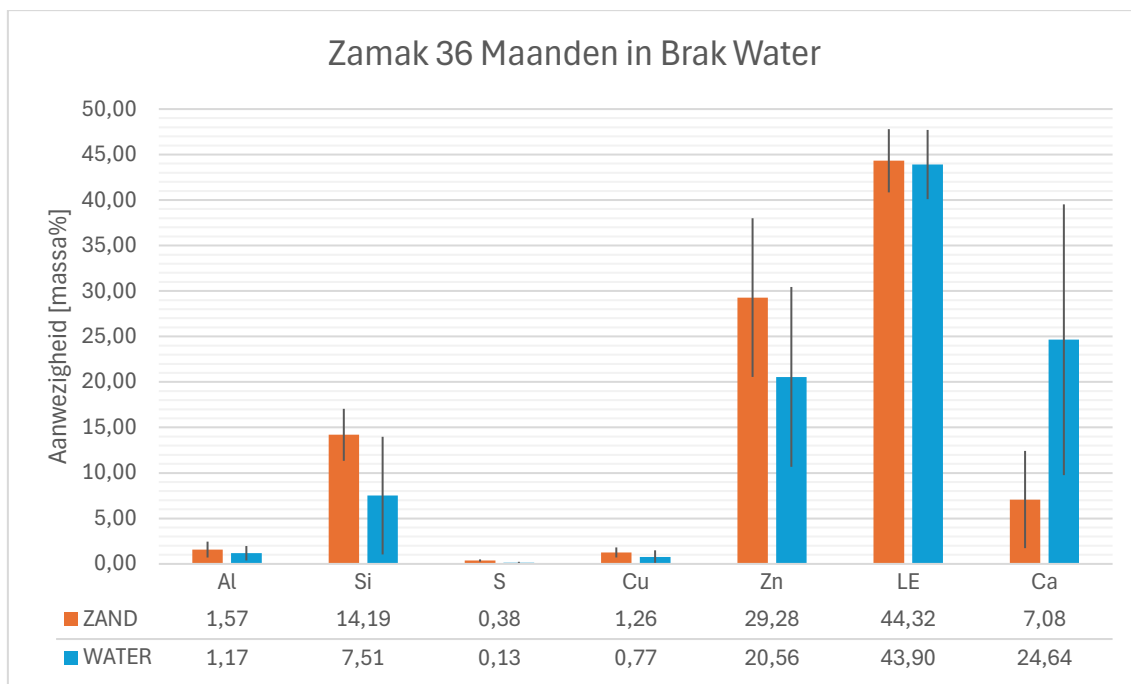
12.3.3.2 Zamak in brak water

Figuur 23 en 24 tonen de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op zamak na respectievelijk 24 en 36 maanden blootstelling aan brak water. Voor de grafiek van 24 maanden weken de gemiddelden van aluminium en zwavel bij het zand, en silicium en zwavel bij het water meer dan 15% af van de mediaan. Voor de grafiek van 36 maanden weken de gemiddelden van aluminium, zwavel, koper en calcium bij het zand, en zwavel, koper en zink bij het water meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 23: Grafiek van zamak 24 maanden in brak water

Bron: Eigen Werk



Figuur 24: Grafiek van zamak 36 maanden in brak water

Bron: Eigen Werk

Na 24 maanden blijkt het zinkgehalte in beide zones aanzienlijk gedaald ten opzichte van het referentiemateriaal. De waarden liggen hoger in de zandzones dan in het water, en de spreiding is matig tot hoog. Koper is eveneens verlaagd in vergelijking met de oorspronkelijke legering, met lagere concentraties in de watercontactzones. Aluminium is in beide zones nog aanwezig, maar lager dan in het referentiemateriaal. Silicium vertoont sterk verhoogde waarden, vooral in de zandzones, met lage spreiding. Dit duidt op externe aanvoer, mogelijk door sedimentinteractie of biofilmvorming. Zwavel wordt in beide zones gemeten, met hogere waarden in het zand, wat kan wijzen op microbiële activiteit. Calcium komt voornamelijk in de waterzones voor, met aanzienlijk hogere gemiddelde waarden en brede spreiding, wat samenhangt met kalkneerslag. Light elements zijn in beide zones aanwezig, met iets hogere waarden in de waterzones.

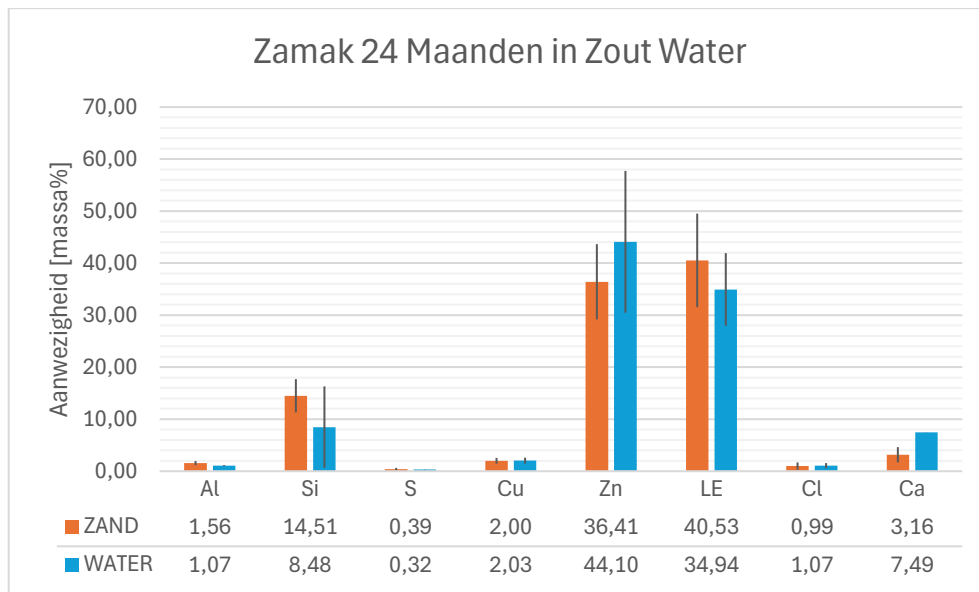
Na 36 maanden blijven de trends van 24 maanden grotendeels behouden. De zinkwaarden blijven in beide zones verlaagd ten opzichte van het referentiemetaal, met lagere concentraties in de watercontactzones. De spreiding op zink neemt verder toe, wat wijst op toenemende heterogeniteit in de corrosielaag. Koper blijft eveneens lager dan de oorspronkelijke samenstelling, met opnieuw de laagste waarden in het water. De aanhoudende afname van zink en koper bevestigt dat matrixafbraak onder invloed van

het brakwatermilieu blijft voortschrijden. Aluminium blijft meetbaar aanwezig in beide zones, zonder duidelijke evolutie. Silicium blijft sterker aanwezig in het zand dan in het water, met bredere spreiding in de waterzones. Zwavel blijft detecteerbaar in beide zones, met hogere waarden in het zand en weinig verandering in absolute concentratie. Calcium blijft prominent aanwezig in de waterzones, met de hoogste concentraties en een toegenomen spreiding, wat duidt op voortgezette kalkprecipitatie. De waarden in de zandzones blijven aanzienlijk lager. Lichte elementen blijven in beide zones hoog en vrijwel gelijk verdeeld, met een lichte toename in het zand, wat wijst op verdere accumulatie van niet-metallische bestanddelen in de corrosielaag.

De data tonen aan dat zamak in brak water niet alleen onderhevig is aan metaalverarming van zink en koper, maar ook dat mettertijd de samenstelling van de corrosielaag complexer en meer heterogeen wordt. De externe afzetting van silica- en kalkcomponenten blijft bepalend, vooral in de waterzones, terwijl de zandzones onder invloed van sediment en microbiële activiteit ook hun eigen chemische karakter ontwikkelen.

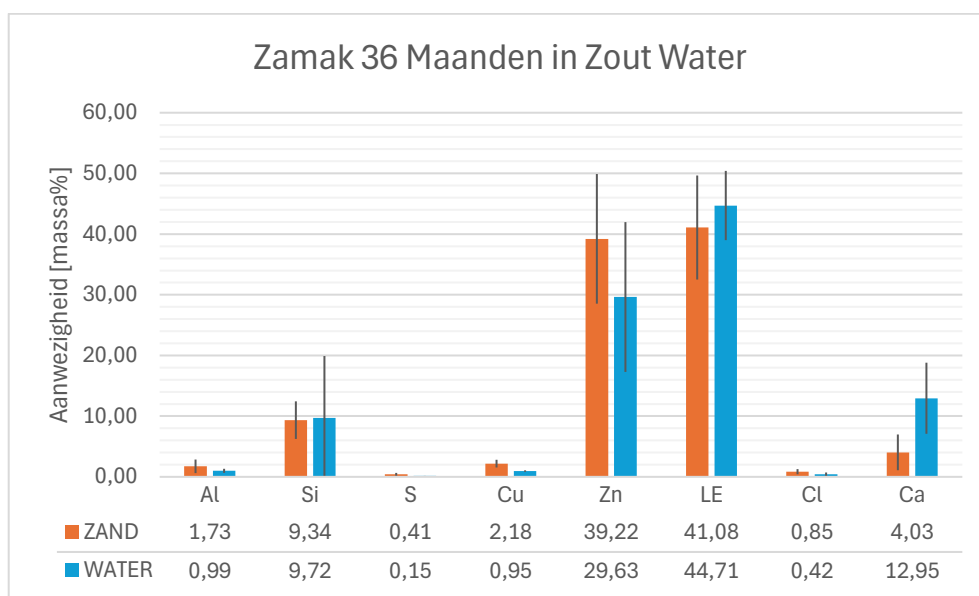
12.3.3.3 Zamak in zout water

Figuur 25 en 26 tonen de gemiddelde elementaire samenstelling van de corrosielaag op zamak na respectievelijk 24 en 36 maanden blootstelling aan zout water. Voor de grafiek van 24 maanden weken de gemiddelden van zwavel, koper, zink, chloor en calcium bij het zand, en silicium bij het water meer dan 15% af van de mediaan. Voor de grafiek van 36 maanden weken de gemiddelden van aluminium, zwavel, chloor en calcium bij het zand, en silicium, zwavel, en chloor bij het water meer dan 15% af van de mediaan.



Figuur 25: Grafiek van zamak 24 maanden in zout water

Bron: Eigen Werk



Figuur 26: Grafiek van zamak 36 maanden in zout water

Bron: Eigen Werk

Na 24 maanden is zink dominant aanwezig in beide zones, met hogere waarden in de watercontactzones. Vergeleken met de oorspronkelijke legering is het zinkgehalte licht gedaald, maar het vormt nog steeds het primaire bestanddeel van de oppervlaktelaag. De spreiding bij zink is aanzienlijk, vooral in de waterzones, wat duidt op een heterogene verdeling van corrosieproducten. Koper wordt in beide zones in gelijkaardige mate gemeten, op een lager niveau dan in het referentiemateriaal. Aluminium blijft meetbaar aanwezig, met hogere waarden in het zand.

Silicium komt in verhoogde mate voor in beide zones, met hogere concentraties in de zandzones. De aanwezigheid wijst op externe afzetting, mogelijk vanuit omgevingsneerslag of biofilmactiviteit. Zwavel is in beperkte mate aanwezig in beide zones, met iets hogere waarden en spreiding in het zand, wat kan duiden op initiële microbiële processen. Calcium is duidelijk verhoogd in de waterzones, met opvallend lage spreiding, wat mogelijk wijst op uniforme kalkafzetting. Lichte elementen zijn in beide zones ruim vertegenwoordigd, met iets hogere waarden in het zand. Chloride is gemeten in beide zones in lage, vergelijkbare concentraties.

Na 36 maanden blijven de trends grotendeels behouden. Zink blijft dominant, met een merkbare daling in de waterzones ten opzichte van het eerdere meetmoment. In het zand ligt het zinkgehalte hoger met een bredere spreiding. Koper volgt een gelijkaardig patroon, met duidelijke afname in de watercontactzones. Aluminium blijft meetbaar aanwezig, met een lichte stijging in het zand en een daling in het water.

Silicium is in beide zones nog aanwezig op vergelijkbaar niveau, met bredere spreiding in de waterzones. Calcium is fors gestegen in de waterzones, en blijft ook in het zand in verhoogde mate aanwezig. Dit wijst op voortdurende kalkneerslag onder invloed van lokale elektrochemische pH-stijging. Zwavel is nog aanwezig in de zandzones, met nagenoeg afwezigheid in de watercontactzones. De concentraties aan lichte elementen blijven in beide zones hoog, met gelijkaardige gemiddelde waarde.

De corrosielaag op zamak in zout water wordt gekenmerkt door een grote aanwezigheid van zink, gecombineerd met externe afzettingen van silica en kalk. In tegenstelling tot de sterkere metaalverarming die werd vastgesteld in brak water, blijft in zout water het gehalte aan zink en koper relatief hoog, hoewel hun spreiding toeneemt. De waterzones vertonen een meer uniforme calciumopbouw, terwijl de zandzones onderhevig blijven aan meer complexe interacties, waaronder externe depositie en beginnende microbiële invloeden.

12.3.3.4 Invloed van de waterconditie op corrosie van messing

Om het effect van het watermilieu op het corrosiegedrag van zamak te beoordelen, wordt enkel een vergelijking gemaakt tussen monsters die onder gelijke blootstellingsomstandigheden verkeren, met uitzondering van het type watermilieu. In dit geval betreft het de meetresultaten na 24 maanden blootstelling, gescheiden volgens contactzone met water of zand.

In de zandzones is het zinkgehalte in alle drie de watercondities gedaald ten opzichte van de oorspronkelijke legering. Deze afname is het meest uitgesproken in brakwater, wat kan wijzen op een hogere oplosnelheid van zink of verminderde bescherming door corrosieproducten. Aluminium vertoont een vergelijkbare trend, met de laagste waarden in zout water. In brak en zoet water zijn hogere concentraties silicium gemeten, wat kan duiden op externe afzetting vanuit sediment of omgevingsinteractie. Brak water toont ook de hoogste aanwezigheid van zwavel, wat mogelijk verband houdt met verhoogde microbiële activiteit of beperkte spoeling in poreuze zones. Calciumwaarden zijn het hoogst in het brakwatermilieu, met een bijzonder brede spreiding, wat de invloed van kalkvorming en neerslagprocessen bevestigt.

In de watercontactzones blijft zink prominent aanwezig, met de hoogste concentraties in zoet water. In brak en zout water dalen de zinkwaarden, wat erop kan wijzen dat in die condities corrosieproducten minder accumuleren of gemakkelijker weggespoeld worden. Koper vertoont overal lage waarden, met een lichte daling ten opzichte van het referentiemonster. De aanwezigheid van calcium is opvallend verhoogd in brak water, met aanzienlijke spreiding, wat in lijn ligt met waarnemingen van kalkafzetting onder invloed van kathodische pH-stijging. Silicium komt in alle condities voor, maar is het hoogst in brak water, wat wijst op silica-afzetting of sedimentbijdragen. Zwavel is gemeten in alle milieus, maar in zout water zijn de concentraties opvallend lager.

Samengevat blijkt dat de waterconditie een duidelijke invloed uitoefent op de chemische samenstelling van de gevormde corrosielaag op zamak. Brak water bevordert kalk- en silica-afzetting, samen met verhoogde zwavelconcentraties. Zoet water toont de hoogste zinkretentie, terwijl zout water de laagste zwavelwaarden en algemene homogeniteit vertoont. Deze trends suggereren dat kalkvorming en elektrolytische stabiliteit mee de aard en samenstelling van de corrosielaag bepalen.

12.4 Evaluatie gebruik van XRF-analyse voor corrosieonderzoek

Corrosie is een bijzonder complex elektrochemisch en chemisch proces dat sterk afhankelijk is van lokale omstandigheden zoals de samenstelling van de elektrolyt, zuurstofgraad, pH, materiaaltoestand en microbiële activiteit. Deze dynamiek resulteert in de vorming van corrosielagen die chemisch heterogeen zijn en sterk kunnen variëren.

De XRF-analyse is in dit kader een waardevol hulpmiddel, aangezien het toelaat om op een niet-destructieve manier inzicht te verkrijgen in de elementaire samenstelling van de gevormde corrosielaag. Hoewel de methode geen informatie biedt over de chemische bindingstoestand of morfologie van de verbindingen, laat het wel toe om vast te stellen welke elementen in significante mate aanwezig zijn op het oppervlak.

De resultaten van de XRF-metingen in dit onderzoek tonen echter aan dat de bekomen gemiddelde waarden vaak gepaard gaan met aanzienlijke standaardafwijkingen en asymmetrisch verdeelde datasets. Hierdoor zijn de gemeten gemiddelden op zich niet steeds representatief voor de volledige corrosielaag. Toch kan uit de systematische aanwezigheid of afwezigheid van bepaalde elementen wel degelijk waardevolle kwalitatieve informatie gehaald worden. De aanwezigheid van bijvoorbeeld silicium, zwavel of calcium in meerdere staalmonsters laat toe om gerichte hypotheses te formuleren over de invloed van omgevingsfactoren zoals biofilmvorming, microbiële activiteit of kalkneerslag.

Indien grotere datasets beschikbaar zouden zijn door bijvoorbeeld een hogere steekproefpopulatie, zou de invloed van deze asymmetrie statistisch kunnen worden afgevlakt. In dat geval zouden gemiddelden betrouwbaarder worden als representatief kenmerk.

XRF-analyse dient daarom beschouwd te worden als een ondersteunend, oriënterend instrument binnen corrosieonderzoek. Het is bijzonder geschikt om trends, verschillen en opvallende chemische patronen te identificeren, maar moet steeds geïnterpreteerd worden in samenhang met andere technieken zoals elektrochemische karakterisatie technieken. Conclusies over het volledige corrosieproces kunnen niet op basis van XRF alleen worden getrokken, maar het levert wel een interessante inkijk in de corrosielaag dat kan helpen het proces beter te begrijpen.

13. Analyse van de kalkvorming

Voor elk testplaatje werd zowel voor als na blootstelling aan het corrosieve milieu een nauwkeurige gewichtsmeting uitgevoerd. Op basis van het gewichtsverlies, in combinatie met de gekende dichtheid van het gebruikte metaal, het exacte oppervlak van het plaatje en de duur van de blootstelling, werd de corrosiesnelheid berekend met de formule:

$$\text{Corrosiesnelheid} = \frac{m}{\rho \cdot A \cdot t}$$

Deze formule geeft de snelheid van corrosie in millimeter per jaar. Deze massaverliesmethode laat toe om op een niet-elektrochemische manier een representatief beeld te krijgen van de mate van uniforme corrosie.

Met de XRF-metingen werd de chemische samenstelling van de oppervlaktelaag van elk gecorrodeerd plaatje geanalyseerd. De XRF was in staat de hoeveelheid calcium in de corrosielaag te detecteren. Kalk wordt in natuurlijke en mariene omgevingen voornamelijk gevormd als CaCO_3 , een neerslag die ontstaat wanneer calcium- en carbonaationen in oververzadigde omstandigheden uit oplossing neerslaan.

Hoewel XRF in staat is om calcium kwantitatief te detecteren, is het toestel niet in staat de hoeveelheid koolstof en zuurstof te differentiëren. Deze worden opgenomen in de groep lichte elementen. Daarom wordt in deze studie de werkhypothese aangenomen dat alle gemeten calcium aan het metaaloppervlak aanwezig is in de vorm van calciumcarbonaat. Dit laat toe om op een gestandaardiseerde manier de kalkvorming op de verschillende plaatjes onderling te vergelijken.

13.1 Statistische koppeling tussen kalkvorming en corrosiesnelheid

Om inzicht te krijgen in de invloed van kalkvorming op de corrosiesnelheid werd een statistische analyse uitgevoerd op de samengevoegde dataset. Voor elk testplaatje zijn zowel de gemiddelde hoeveelheid calcium op het oppervlak als de corrosiesnelheid berekend.

Aangezien de dataset uitschieters bevatte en het verwachte verband niet lineair is, werd geopteerd voor de berekening van de Spearman-rangcorrelatiecoëfficiënt (ρ) (Schober et al., 2018). De Spearman-rangcorrelatiecoëfficiënt (ρ) is een statistische methode die

gebruikt wordt om te onderzoeken of er een verband bestaat tussen twee variabelen, en of dat verband stijgend of dalend is. In tegenstelling tot de meer bekende Pearson-correlatie gaat Spearman er niet van uit dat het verband een rechte lijn moet volgen of dat de gegevens normaal verdeeld zijn. Dat maakt Spearman bijzonder geschikt voor situaties waarin de relatie tussen twee factoren misschien niet perfect lineair is of wanneer er uitschieters in de data zitten.

De methode werkt door de gegevens om te zetten in rangen: de laagste waarde krijgt rang 1, de tweede laagste rang 2, enzovoort. Vervolgens wordt er gekeken hoe goed de rangorde van de ene variabele overeenkomt met die van de andere. De uitkomst, de Spearman-coëfficiënt ρ , ligt tussen +1 en -1. Deze coëfficiënt wordt als volgt berekend:

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n(n^2-1)} \text{ met } d_i = \text{rang}(x_i) - \text{rang}(y_i)$$

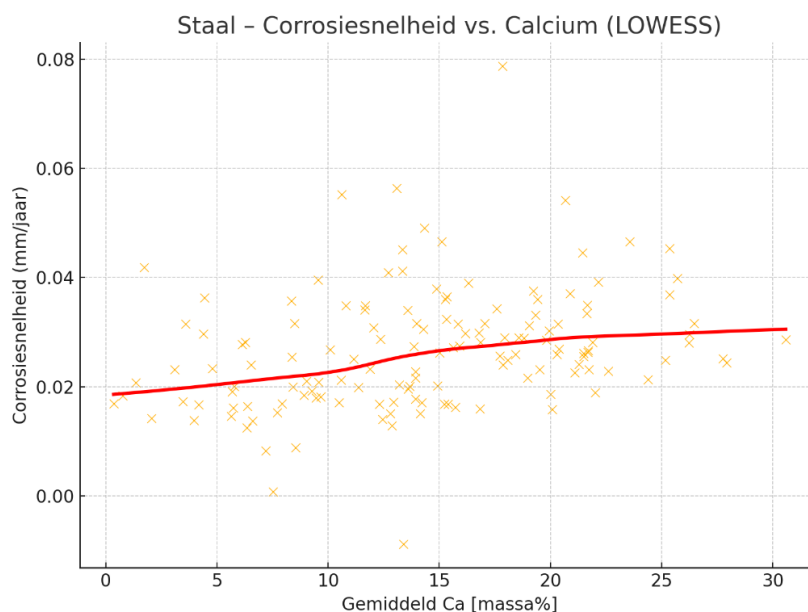
Een waarde van +1 betekent een perfect stijgend verband, -1 betekent een perfect dalend verband, en een waarde rond 0 wijst op geen verband. In het algemeen wordt een ρ tussen 0,4 en 0,6 gezien als een matig verband, tussen 0,6 en 0,8 als sterk, en boven de 0,8 als zeer sterk.

De analyse werd opgesplitst per metaaltype. Deze keuze werd gemaakt omdat ieder metaal een andere corrosiesnelheid heeft, dus ook een andere correlatie zal hebben tussen corrosiesnelheid en de aanwezigheid van kalk. De resultaten worden samengevat aan de hand van een scatterplot en de bijbehorende Spearman-coëfficiënt en p-waarde. De p-waarde geeft aan hoe waarschijnlijk het is dat de gevonden correlatie op toeval berust, als er in werkelijkheid geen verband bestaat tussen calcium en corrosiesnelheid. Een lage p-waarde, kleiner dan 0,05 wijst erop dat het verband statistisch significant is en dus waarschijnlijk niet door toeval is ontstaan. Bij een hoge p-waarde is er onvoldoende bewijs om een verband met zekerheid vast te stellen.

13.2 De correlatie tussen kalkvorming en corrosiesnelheid

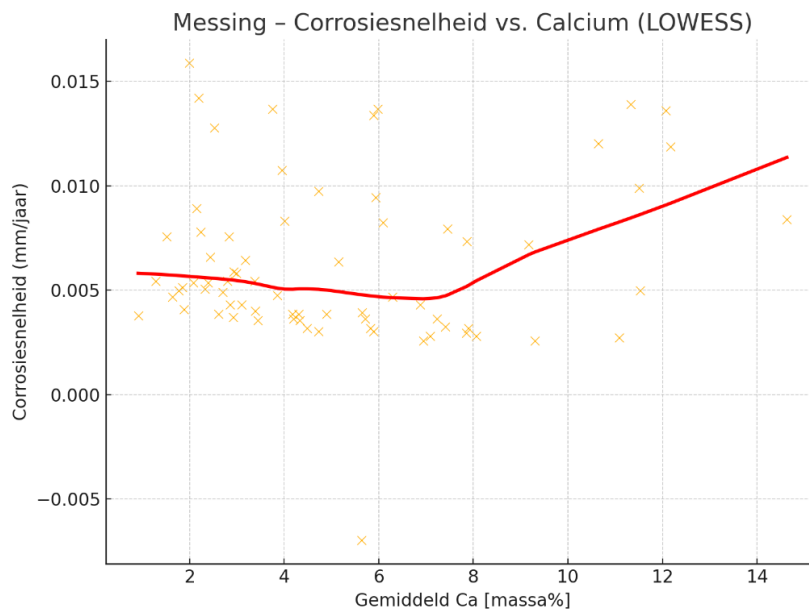
Voor de statistische analyse werden per metaaltipe de beschikbare gegevens van corrosiesnelheid en calciumgehalte verzameld. Voor staal en zamak waren telkens 144 datapunten beschikbaar, wat betekent dat voor deze twee metalen 144 testplaatjes zowel qua corrosiesnelheid als qua gemiddelde hoeveelheid calcium geanalyseerd konden worden. Voor messing waren er 72 volledige meetwaarden, waardoor de analyse op dit metaal gebeurde op basis van een kleinere, maar nog steeds representatieve dataset. Deze aantallen vormen de basis voor de berekening van de correlatiecoëfficiënten en de beoordeling van de statistische significantie.

De Spearman-rangcorrelatiecoëfficiënt ρ en de bijbehorende p-waarde werden berekend met behulp van de Python-functie “`spearmanr()`”. Deze functie zet de gegevens om in rangen en berekent zowel de sterkte van de monotone relatie als de kans dat deze relatie op toeval berust. Figuren 27, 28 en 29 geven de data weer in een scatterplot met Locally Weighted Scatterplot Smoothing (LOWESS)-lijn. Dit is de rode lijn op de grafiek. Dit is een methode die plaatselijk een regressie uitvoert op naburige datapunten om een vloeiend verloop weer te geven. In tegenstelling tot een rechte regressielijn legt LOWESS geen vaste wiskundige vorm op aan de data, waardoor het uitermate geschikt is om niet-lineaire trends visueel zichtbaar te maken.



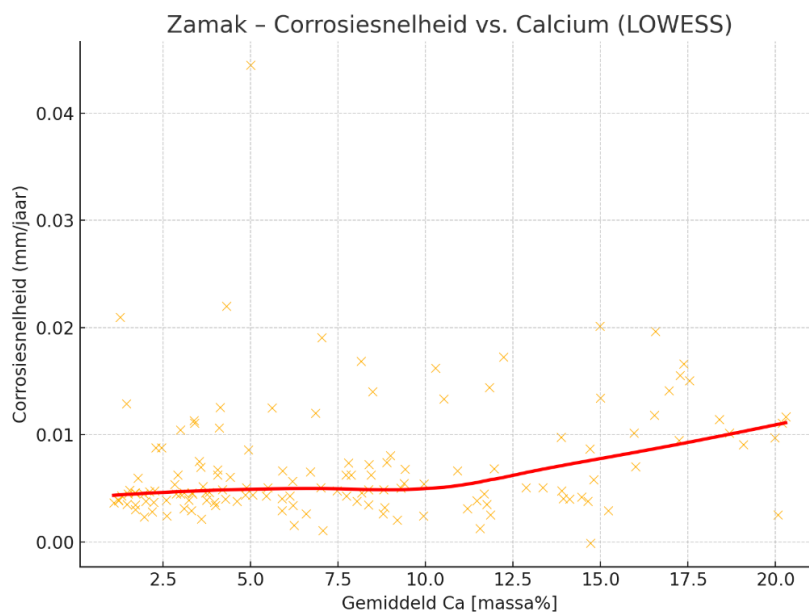
Figuur 27: Scatterplot van staal

Bron: Eigen Werk



Figuur 28: Scatterplot van messing

Bron: Eigen Werk



Figuur 29: Scatterplot van Zamak

Bron: Eigen Werk

Uit de statistische analyse blijkt dat er per metaaltype een verschillend verband bestaat tussen de hoeveelheid calcium op het metaaloppervlak en de gemeten corrosiesnelheid. Voor staal werd een Spearman-rangcorrelatie van $\rho = 0,37$ vastgesteld met een p-waarde van 0,000006, wat wijst op een matig positief verband dat statistisch significant is (Schober et al., 2018). Dit betekent dat testplaatjes met een hogere hoeveelheid calcium

doorgaans ook een hogere corrosiesnelheid vertonen. Dit betekent dat testplaatjes met een hogere hoeveelheid calcium doorgaans ook een hogere corrosiesnelheid vertonen. Voor zamak werd een zwakker, maar eveneens significant positief verband vastgesteld ($p = 0,28$, $p = 0,0009$). Ook hier wijst de trend op een toename van corrosiesnelheid bij hogere kalkwaarden, zij het minder uitgesproken. Bij messing daarentegen werd een zeer zwakke negatieve correlatie gevonden ($p = -0,11$), met een p-waarde van 0,375. Dit resultaat is niet statistisch significant en wijst dus op het ontbreken van een aantoonbaar verband tussen kalkvorming en corrosiesnelheid bij messing.

De LOWESS-trendlijnen in de scatterplots bevestigen deze bevindingen visueel: voor staal en zamak is een stijgende trend zichtbaar, terwijl er bij messing geen duidelijk patroon te onderscheiden valt. Op basis van deze resultaten kan geconcludeerd worden dat kalkvorming in deze proefopstelling geen bescherming biedt tegen corrosie. Integendeel: bij staal en zamak lijkt een hogere hoeveelheid kalk samen te gaan met een hogere corrosiesnelheid, wat erop kan wijzen dat kalkafzetting in deze omstandigheden geen effectieve barrière vormt. Daarbij werd aangenomen dat alle gemeten calcium op het oppervlak aanwezig was in de vorm van calciumcarbonaat.

De elektrochemische omgeving waarin deze afzettingen ontstaan, leidt volgens Karoui et al. (2013) en Marin-Cruz et al. (2007) tot de vorming van poreuze, onregelmatige kalklagen die onvoldoende afsluiten. Daarnaast beïnvloeden lokale pH-variaties het neerslagproces: een basische omgeving bevordert kalkvorming, terwijl zure omstandigheden de vorming en stabiliteit van dergelijke lagen kunnen ondermijnen (Lassin et al., 2018). Deze wisselwerking tussen kalkvorming en corrosieprocessen verklaart waarom in dit onderzoek juist een positief verband werd vastgesteld tussen calciumhoeveelheid en corrosiesnelheid bij staal en zamak.

14. Besluit

In deze thesis werd onderzocht hoe de corrosielagen opgebouwd zijn op staal, messing en zamak onder maritieme omstandigheden, en in welke mate kalkvorming een rol speelt in de bescherming tegen verdere corrosie. De analyse werd uitgevoerd op basis van bestaande data uit het DISARM-project, waarbij monsters onder verschillende omgevingscondities geanalyseerd werden met behulp van röntgenfluorescentiespectrometrie. De resultaten tonen duidelijke verschillen in corrosiegedrag tussen de onderzochte metaalsoorten, afhankelijk van zowel de waterconditie als de aard van het contactoppervlak.

Bij staal werd een duidelijke aanwezigheid van calcium vastgesteld in de corrosielagen op watercontactzones, en silicium in zandcontactzones. De sterke aanwezigheid van lichte elementen, die met XRF niet rechtstreeks detecteerbaar zijn, suggereert een hoge mate van binding met zuurstof en waterstof, wat wijst op een relatief hoge corrosiegevoeligheid. De afwezigheid van magnesium in de gecorrodeerde staalmonsters, ondanks een eerder verrassende aanwezigheid in het ongecorrodeerde staal, wordt toegeschreven aan een foutieve initiële meting, mogelijk verklaard door de lage detecteerbaarheid van magnesium binnen XRF-technologie.

Messing vertoonde een opmerkelijke overeenkomst tussen gecorrodeerde en ongecorrodeerde oppervlakken, wat wijst op de vorming van een passieve laag en een hogere corrosieweerstand. In zandcontactzones bij brak en zout water werd echter een verhoogde calciumconcentratie vastgesteld. Deze aanwezigheid van calcium in de zandzones kan mogelijk verklaard worden door aanhechting van kalkdeeltjes op zandkorrels, of door diffusie van calcium vanuit waterzones. Dit blijft echter een hypothese. Ook hier werd een duidelijke aanwezigheid van silicium vastgesteld in zandcontactzones.

Zamak bleek in zoet water relatief stabiel, met een corrosielaag die sterk lijkt op het originele oppervlak. In brak en zout water werd een verhoogd aandeel van lichte elementen vastgesteld, wat opnieuw wijst op actieve corrosieprocessen en binding met zuurstof en waterstof. Opvallend was ook opnieuw de aanwezigheid van silicium in zandcontactzones en calcium in waterzones, wat bevestigt dat er op basis van de corrosielaagstructuur onderscheid kan worden gemaakt tussen de verschillende contactomstandigheden. De aanvankelijk waargenomen hoge aanwezigheid van chloride op ongecorrodeerde zamak was in veel mindere mate terug te vinden in de corrosielaag, wat suggereert dat dit een oppervlakkige vervuiling was.

De rol van kalkvorming werd eveneens geanalyseerd. Er werd een statistisch significant positief verband gevonden tussen de hoeveelheid calcium, als veronderstelde indicator voor kalkvorming, en de mate van corrosie bij staal en zamak. Dit wijst erop dat kalk, in tegenstelling tot de initiële verwachting, geen beschermende werking uitoefent.

Waarschijnlijk is de gevormde kalklaag te poreus om te fungeren als effectieve barrière. Voor messing werd geen statistisch significant verband gevonden. Er dient opgemerkt te worden dat aangenomen werd dat alle gemeten calcium in de corrosielaag het gevolg was van kalkvorming, wat een veronderstelling is die verder experimenteel onderzoek vereist.

De analyse van de resultaten werd ondersteund door een verwerking van de XRF-data via Python, waarmee de relevantie van de aangetroffen elementen kon worden gekwantificeerd. De kracht van dit onderzoek ligt in de integratie van materiaaleigenschappen, omgevingsfactoren, en statistische analyse. De kritische bespreking van onverwachte of niet-conventionele bevindingen, zoals het effect van kalkvorming, versterkt de wetenschappelijke waarde van het werk.

Toch zijn er ook beperkingen. De analyse is gebaseerd op bestaande data, wat de controle over bemonstering en meetinstellingen beperkt. Bovendien konden geen elektrochemische metingen uitgevoerd worden wegens de onbeschikbaarheid van de apparatuur, wat betekent dat corrosiesnelheden enkel via de massaverliesmethode konden worden beoordeeld. De XRF-techniek heeft daarnaast inherente beperkingen, zoals een lage gevoeligheid voor lichte elementen, en biedt geen informatie over de exacte chemische bindingstoestand van de gemeten elementen.

Voor toekomstig onderzoek kan de literatuurstudie rond elektrochemische karakterisatietechnieken, opgenomen in deze thesis, als fundament dienen om directe metingen uit te voeren naar corrosiesnelheden en elektrochemisch gedrag. Daarnaast lijkt het waardevol zijn om binnen dit soort onderzoek de focus sterker te leggen op de vorming van kalk, om te beoordelen of de hier gevonden resultaten ook in andere omstandigheden of met andere technieken bevestigd kunnen worden.

15. Bibliografie

- Akioka, K., Doi, T., Mita, S., Matsuyama, T., & Tsuji, K. (2020). Depth Elemental Imaging during Corrosion of Hot-Dip Galvanized Steel Sheet by Confocal Micro XRF Analysis. *Analytical Sciences*, 36(1), 55-59. <https://doi.org/10.2116/analsci.19SAP04>
- Alahmad, M. (2004). Experimental Study of Scale Formation in Sea Water Environment. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 17(1), 73-86. [https://doi.org/10.1016/S1018-3639\(18\)30800-6](https://doi.org/10.1016/S1018-3639(18)30800-6)
- Allam, N., Nazeer, A., & Ashour, E. (2011). Electrochemical characterization and stress corrosion cracking behavior of α -brass in molybdate-containing electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 353-360. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1339-2>
- Amtec Consultants. (2021). *Amtec Corrosion Guide*. http://www.amteccorrosion.co.uk/m_corrosionguide.html
- Augustyn, A. (2024, april 8). *Brass*. <https://www.britannica.com/technology/brass-alloy>
- Bashyal, J. (2023). *Brass: Properties, Composition, Types, Uses*. <https://scienceinfo.com/brass-properties-composition-types/#alpha-brass>
- Bell, T. (2019a, september 10). *Learn About the Different Brass Types*. <https://www.thoughtco.com/brass-types-3959219>
- Bell, T. (2019b, december 8). *How to Calculate the Rate of Metal Corrosion*. <https://www.thoughtco.com/corrosion-rate-calculator-2339697>
- Bertin, F., Joshi, G. R., Kittel, J., Sagnard, C., Ropital, F., Martinez, M., Bosch, C., & Wolski, K. (2024). Electrochemical impedance response of a thick and porous calcium carbonate layer deposited by thermal growth on a carbon steel electrode. *Corrosion Science*, 227, 111778. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111778>
- Bianchin, A. C. V., Kunst, S. R., & Mueller, L. T. (2020). Influence of the Anodization Process on Zamak 5 Corrosion Resistance. *Materials Research*, 23(4). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0601>
- Bosch, R. W. (2001, mei 29). *Corrosie en corrosiemetingen*. https://roma.sckcen.be/ws/portalfiles/portal/4487209/BLG_882.PDF
- Bosch, R. W., Hubrecht, J. W., & Syrett, B. C. (2001). Electrochemical Frequency Modulation: A New Electrochemical Technique for Online Corrosion Monitoring. *CORROSION*, 57(1). <https://doi.org/10.5006/1.3290331>
- Brouwer, P. (2010). *THEORY OF XRF*. https://www.chem.purdue.edu/xray/docs/Theory%20of%20XRF.pdf?utm_source=chatgpt.com
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering, an introduction*.
- Cathwell. (2023, juni 14). *Forms of corrosion*. <https://cathwell.com/forms-of-corrosion/>

- Choudhary, S., Ogle, K., & Gharbi, O. (2021). Recent insights in corrosion science from atomic spectroelectrochemistry. *Electrochemical Science Advances*, 2(6).
<https://doi.org/10.1002/elsa.202100196>
- corrosionpedia. (2019, september 12). *Corrosion Rate*.
<https://www.corrosionpedia.com/definition/337/corrosion-rate>
- Di Francia, E., Grassini, S., & Gigante, G. (2021). Characterisation of corrosion products on copper-based artefacts: Potential of MA-XRF measurements. *ACTA IMEKO*, 10(1), 136-141.
https://doi.org/10.21014/acta_imeko.v10i1.859
- El Ibrahim, B., & Berdimurodov, E. (2023). Chapter 5—Weight loss technique for corrosion measurements. In J. Aslam, C. Verma, & C. Mustansar Hussain (Red.), *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring* (pp. 81-90). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15783-7.00011-6>
- electrochem. (2024). *Corrosion and Corrosion Prevention*.
<https://www.electrochem.org/corrosion-science/>
- Galvan-Martinez, R., Cabrera de la Cruz, D., & Galicia-Aguilar, G. (2013). Electrochemical Characterization of the Structural Metals Immersed in Natural Seawater: In Situ Measures. *Materials Science Forum*, 755, 119-124.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.755.119>
- Gamry instruments. (2019a). *Electrochemical Techniques for Corrosion Measurement*. Gamry instruments. <https://www.gamry.com/assets/Uploads/Echem-Corrosion-Measurement.pdf>
- Gamry instruments. (2019b). *Potentiodynamic and Cyclic Polarization Scans*.
<https://www.gamry.com/application-notes/corrosion-coatings/potentiodynamic-cyclic-polarization/>
- Gheorghe, C., Petre, G., Trante, O., & Milea, C. G. (2021). CORROSION BEHAVIOUR OF ZAMAK COMPONENTS IN A HEARING AID. *UPB Scientific Bulletin, Series B*, 83(4), 251-262.
- Gindele, M. B., Vinod-Kumar, S., Rochau, J., Boemke, D., Groß, E., Redrouthu, V. S., Gebauer, D., & Mathies, G. (2024). Colloidal pathways of amorphous calcium carbonate formation lead to distinct water environments and conductivity. *Nature Communications*, 15(1), 80.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-44381-x>
- Gopal, R. (2023, maart 14). *5 Most Common Factors Affecting Corrosion*.
<https://www.corrosionpedia.com/the-5-factors-of-atmospheric-corrosion/2/1429>
- Grigor'evich, R., & Pashkova, G. (2023). X-Ray Fluorescence Spectrometry: Current Status and Prospects of Development. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 78(11), 980-1001.
<https://doi.org/10.31857/S0044450223110130>
- Gupta, A. (2014). Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy -Working Principles. *International Journal Of Core Engineering & Management*, 1(5), 36-55.
- Gurelan. (2020, februari 12). *Zamak: An alloy with its own History and values*.
<https://www.gurelan.es/en/zamak-allow-with-history>

- Han, J., & Gharbi, O. (2022). Current state of electrochemical techniques and corrosion rate analysis for next-generation materials. *Current Opinion in Electrochemistry*, Volume 36. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101131>
- Heylbroeck, B. (2021). *Inspectie, survey en onderhoud: Vol. HOOFDSTUK IV. CORROSIE*.
- Holakooei, P., Oudbashi, O., Mortazavi, M., & Ferretti, M. (2021). On, under and beneath the patina: Evaluation of micro energy dispersive X-ray fluorescence quantitative data on the classification of archaeological copper alloys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 178, 106128. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106128>
- Hsu, C.-H., Ng, D.-Q., & Lin, Y.-P. (2024). Release of lead, copper, zinc from the initial corrosion of brass water meter in drinking water: Influences of solution composition and electrochemical characterization. *Environmental Pollution*, Volume 352. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124154>
- ISO. (2022). *ISO 13528:2022*. <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:13528:ed-3:v1:en>
- Karoui, H., Riffault, B., Jeannin, M., Kahoul, A., Gil, O., Ben Amor, M., & Tlili, M. M. (2013). Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on CaCO₃ and Mg(OH)₂ formation. *Desalination*, 311, 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.011>
- Kaveti, B. (2023, december 20). *XRF as a Tool for Corrosion Analysis in Metallic Structures*. <https://www.azobuild.com/article.aspx?ArticleID=8652>
- Kundu, S., & Thakur, S. (2023). A Review of Electrochemical Techniques for Corrosion Monitoring – Fundamentals and Research Updates. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 55(1), 1-26. <https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2267671>
- Kunst, S. R., Bianchin, A. C. V., & Mueller, L. T. (2021). Model of anodized layers formation in Zn–Al (Zamak) aiming to corrosion resistance. *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 12, 831-847. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.027>
- Lassin, A., André, L., & Devau, N. (2018). Dynamics of calcium carbonate formation: Geochemical modeling of a two-step mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 240, 236-254. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.033>
- Lazanas, A., & Prodromidis, M. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science*, 3(3), 162-193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>
- Li, J., Du, C. W., & Liu, Z. Y. (2018). Effect of microstructure on the corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. Part 1: Microstructure evolution during isothermal aging at 850 °C and evaluation of anticorrosion properties by methods of cyclic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance tests. *Construction and Building Materials*, Volume 189, 1286-1293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.186>
- Marin-Cruz, J., Cabrera-Sierra, R., Pech-Canul, M., & Gonzalez, I. (2007). EIS characterization of the evolution of calcium carbonate scaling in cooling systems in presence of inhibitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(9), 1245-1252. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0279-3>

- Morse, J. W., Arvidson, R. S., & Lüttge, A. (2007). Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chemical Reviews*, 107(2), 342-381. <https://doi.org/10.1021/cr050358j>
- Mundra, S., Samson, G., & Masi, G. (2023). Application of electrochemical methods for studying steel corrosion in alkali-activated materials. *Materials and Corrosion, Volume 74, Issue 7*, 988-1008. <https://doi.org/10.1002/maco.202313743>
- Murray, K., Rogers, D., & Kaufman, M. (2004). Heavy Metals in an Urban Watershed in Southeastern Michigan. *Journal of Environmental Quality*, 33(1), 163-172. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.1630>
- Nanan, K. (2018, juli 2). *The 8 Most Common Forms of Metal Corrosion*. <https://www.corrosionpedia.com/the-8-most-common-forms-of-metal-corrosion/2/1680>
- Nhi, N. (2018). UNDERSTANDING CORROSION BEHAVIOR OF Zn AND Zn ALLOY GALVANIZED STEELS IN HUMID TROPICAL CLIMATE. *Vietnam Journal of Science and Technology*, 55(5B). <https://doi.org/10.15625/2525-2518/55/5B/12220>
- Nyby, C., Guo, W., Saal, J. E., & Chien, S.-C. (2021). Electrochemical metrics for corrosion resistant alloys. *Scientific Data* 8, 58. <https://doi.org/10.1038/s41597-021-00840-y>
- Obot, I. B., & Onyeachu, I. B. (2018). Electrochemical frequency modulation (EFM) technique: Theory and recent practical applications in corrosion research. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 83-96. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.006>
- Ogle, K. (2019). Atomic Emission Spectroelectrochemistry: Real-Time Rate Measurements of Dissolution, Corrosion, and Passivation. *Corrosion (Houston, Tex.)*, 75(12), 1398-1419. <https://doi.org/10.5006/3336>
- Olympus. (2013, september). *DELTA X-Ray Fluorescence Analyzer PC Software User Interface Guide*. <https://hzsbe.sharepoint.com/sites/AMACORT/Gedeelde%20documenten/Forms/AllItems.aspx?id=%2Fsites%2FAMACORT%2FGedeelde%20documenten%2FLab%20%2D%20Instruments%2FXRF%20Documentation%2FDMTA%2D10037%2D01EN%5Frev%5FA%2D%2DELTA%5FPC%5FSoftware%2D%2DUser%5FInterface%5FGuide%2Epdf&viewid=3da63ba3%2D97f0%2D4d34%2Daa88%2D096343294b4f&parent=%2Fsites%2FAMACORT%2FGedeelde%20documenten%2FLab%20%2D%20Instruments%2FXRF%20Documentation>
- Olympus. (2014, juni). *DELTA Family Handheld XRF Analyzer User's Manual*. <https://hzsbe.sharepoint.com/sites/AMACORT/Gedeelde%20documenten/Forms/AllItems.aspx?id=%2Fsites%2FAMACORT%2FGedeelde%20documenten%2FLab%20%2D%20Instruments%2FXRF%20Documentation%2FDelta%20user%20Manual%20rev%20E%2Epdf&viewid=3da63ba3%2D97f0%2D4d34%2Daa88%2D096343294b4f&parent=%2Fsites%2FAMACORT%2FGedeelde%20documenten%2FLab%20%2D%20Instruments%2FXRF%20Documentation>
- Osorio-Celestino, G. R., Hernandez, M., Solis-Ibarra, D., Tehuacanero-Cuapa, S., Rodríguez-Gómez, A., & Gómora-Figueroa, A. P. (2020). Influence of Calcium Scaling on Corrosion Behavior of Steel and Aluminum Alloys. *ACS Omega*, 5(28), 17304-17313. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01538>
- Palmsens. (2025). *Open Circuit Potential*. <https://www.palmsens.com/knowledgebase-topic/open-circuit-potential/>

- Peroff, A. (2023, april 1). *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Basics*.
<https://pinersearch.com/support-article/eis-basics/>
- Poursaei, A. (2014). Corrosion sensing for assessing and monitoring civil infrastructures. *Sensor Technologies for Civil Infrastructures, Volume 1*, 357-382.
<https://doi.org/10.1533/9780857099136.357>
- Python Software Foundation. (2025). *Python* (Versie 3.13.3) [Software]. <https://www.python.org/>
- Radovanovic, M. B., Tasic, Z., & Mihajlovic, M. (2019). Electrochemical and DFT studies of brass corrosion inhibition in 3% NaCl in the presence of environmentally friendly compounds. *Scientific Reports*, 9, 16081. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52635-2>
- Rul, G. (2024). *In situ elektrochemische karakterisatie van corrosie in het kanaal Gent-Terneuzen*. Antwerp Maritime Academy.
- Samhsa. (2006, september). *OFFICE OF MANAGEMENT AND BUDGET STANDARDS AND GUIDELINES FOR STATISTICAL SURVEYS*.
https://www.samhsa.gov/data/sites/default/files/standards_stat_surveys.pdf?utm_source=chatgpt.com
- Šatović, D., Desnica, V., & Fazinić, S. (2013). Use of portable X-ray fluorescence instrument for bulk alloy analysis on low corroded indoor bronzes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 89, 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.08.007>
- Schober, P., Boer, C., & Schwarte, L. (2018). Correlation Coefficients: Appropriate Use and Interpretation. *Anesthesia & Analgesia*, 126 (5)(1).
<https://doi.org/10.1213/ANE.0000000000002864>
- Selwyn, L. (2019). *Preventing and Treating the Dezincification of Brass*.
<https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/dezincification-brass.html>
- Silverman, D. C. (2011). Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition. *Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition*. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch85>
- Team Xometry. (2023, april 21). *Steel: Definition, Composition, Types, Properties, and Applications*.
<https://www.xometry.com/resources/materials/steel/#:~:text=Fundamentally%2C%20steel%20is%20made%20of,tracks%20of%20phosphorus%20and%20sulfur.>
- Verhasselt, K. (2022, augustus 5). *Design experiment V2*.
https://hzsbe.sharepoint.com/:w:/r/sites/AMACORT/_layouts/15/Doc.aspx?sourcedoc=%7B5C93C2B6-CBDB-4A56-BEAO-64E08C184F26%7D&file=Design%20experiment%20V2.docx&action=default&mobileredirect=true
- Verhasselt, K. (2024a). *Deliverable D3.1B REPORT ON CORROSION TESTS IN TANKS*.
https://hzsbe.sharepoint.com/:w:/r/sites/AMACORT/_layouts/15/Doc.aspx?sourcedoc=%7B8A3CE189-38D4-47C3-8C19-EEC24CA82F26%7D&file=Deliverable%203.1B%20-%20Report%20on%20corrosion%20tests%20in%20tanks.docx&action=default&mobileredirect=true

- Verhasselt, K. (2024b). *R544005bf.jpg* [Map].
<https://hzsbe.sharepoint.com/sites/AMACORT/Gedeelde%20documenten/Forms/AllItems.aspx?id=%2Fsites%2FAMACORT%2FGedeelde%20documenten%2FDISARM%2FFoto%27s%20coupons%2FBefore%20etching%2FR544005bf%2Ejpg&viewid=3da63ba3%2D97f0%2D4d34%2Daa88%2D096343294b4f&parent=%2Fsites%2FAMACORT%2FGedeelde%20documenten%2FDISARM%2FFoto%27s%20coupons%2FBefore%20etching>
- VLIZ. (2020). *DISARM: Disposal of Sea-dumped Chemical Ammunition: Risks and Monitoring*.
<https://www.disarm.be/>
- Wang, S., Zhang, J., & Gharbi, O. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00039-w>
- Wente, E. F., Nutting, J., & Wondris, E. f. (2023, december 18). *Steel*.
<https://www.britannica.com/technology/steel>
- Whiting, M. (2018, juni 22). *Zamak*.
<https://metalsandalloysblog.wordpress.com/2018/06/22/zamak/>
- Worldsteel Association. (2024). *What is steel?* <https://worldsteel.org/about-steel/what-is-steel/>
- Wright, C. M. (2022, november 17). *Corrosion Fundamentals*.
<https://public.ksc.nasa.gov/corrosion/corrosion-fundamentals/>
- Ye, R. (2023, april 13). *What Are the Different Types of Brass: Specifications & Properties*.
<https://www.3erp.com/blog/brass-types/#Alpha-Brass-CuZn>
- Yuwono, J. A., Birbilis, N., Taylor, C. D., Williams, K. S., Samin, A. J., & Medhekar, N. V. (2019). Aqueous electrochemistry of the magnesium surface: Thermodynamic and kinetic profiles. *Corrosion Science*, 147, 53-68. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.014>
- Zhang, P., Wang, L., Sun, W., Yang, Z., Gao, W., & Liu, G. (2024). The role of electrode potential in CaCO₃ scaling on steel surfaces under cathodic and corrosion conditions. *Corrosion Science*, 240, 112464. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112464>
- Zhou, P., Hutchison, M. J., Erning, J. W., & Scully, J. R. (2017). An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion. *Electrochimica Acta*, 229, 141/154.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.078>

16. Lijst van bijlagen

Bijlage 1: Python script voor het samenvoegen van de data

Bijlage 2: Python script voor de berekening van de gemiddeldes en standaardafwijkingen

Bijlage 3: Python script voor de berekening van de meridianen

Bijlage 4: Python script voor het wegfilteren van onnodige cellen

Bijlage 1: Python script voor het samenvoegen van de data

```
1
2 import pandas as pd
3 from pathlib import Path
4
5 input_dir = Path("C:/Users/De Backer.V/Documents/HZS 2024-2025/Thesis/XRF/UTF-16/exportdata")
6 csv_paths = sorted(input_dir.glob("*.csv"))
7
8 df_list = []
9 for path in csv_paths:
10     try:
11         df = pd.read_csv(path, encoding="utf16", delimiter=',', decimal='.')
12         df_list.append(df)
13     except Exception as e:
14         print(f"Fout bij inlezen {path}: {e}")
15
16 combined_df = pd.concat(df_list, ignore_index=True)
17
18 combined_df['Elapsed Time Total'] = pd.to_numeric(combined_df['Elapsed Time Total'], errors='coerce')
19 filtered_df = combined_df[combined_df['Elapsed Time Total'] >= 55]
20 filtered_df = filtered_df[filtered_df['Field 1'].str.contains('post|pre', na=False)]
21 filtered_df = filtered_df.drop_duplicates(subset='Field 1', keep='last')
22
23 split_r = filtered_df['Field 1'].str.split('R', expand=True)
24 filtered_df['Timing etching'] = split_r[0] if split_r.shape[1] > 0 else None
25 filtered_df['tempie'] = split_r[1] if split_r.shape[1] > 1 else None
26
27 split_p = filtered_df['tempie'].str.split('p', expand=True)
28 filtered_df['Label'] = split_p[0] if split_p.shape[1] > 0 else None
29 filtered_df['Position'] = split_p[1] if split_p.shape[1] > 1 else None
30 filtered_df = filtered_df[filtered_df['Position'].notna() & (filtered_df['Position'] != '')]
31
32 kolommen_verwijderen = ['Date', 'Time', 'Field 1', 'tempie']
33 filtered_df.drop(columns=[col for col in kolommen_verwijderen if col in filtered_df.columns], inplace=True)
34
35 label_telling = filtered_df['Label'].value_counts().to_frame(name='Aantal')
36 label_telling['CheckCount'] = label_telling['Aantal'] % 4 != 0
37 label_telling.sort_index(inplace=True)
38
39 filtered_df.to_csv("XRF_CombinedData.csv", sep=',', decimal='.', index=False, encoding='utf-16')
40 label_telling.to_csv("XRF_LabelsCheck.csv", sep=',', encoding='utf-16')
41
```

Bijlage 2: Python script voor de berekening van de gemiddeldes en standaardafwijkingen

```
1
2 import pandas as pd
3 import openpyxl
4 import numpy as np
5
6 def gemiddeld_en_sd(waarden):
7     waarden = np.array(waarden, dtype=np.float64)
8     gemiddelde = np.nanmean(waarden)
9     standaardafwijking = np.nanstd(waarden, ddof=1)
10    return gemiddelde, standaardafwijking
11
12 excel_path = "XRF_Omgeving_G0.xlsx"
13 output_path = "Gemiddelde_berekend_Final.xlsx"
14
15 wb = openpyxl.load_workbook(excel_path)
16
17 for sheet_name in wb.sheetnames:
18     df = pd.read_excel(excel_path, sheet_name=sheet_name)
19     sheet = wb[sheet_name]
20
21     go_row_index = None
22     for idx in range(len(df)-1, -1, -1):
23         if 'G0' in df.iloc[idx].astype(str).values:
24             go_row_index = idx
25             break
26     if go_row_index is None:
27         continue
28
29     go_row = df.iloc[go_row_index]
30     go_mask = go_row == 'G0'
31     go_columns = df.columns[go_mask]
32
33     result_row = {}
34     valid_values_dict = {}
35
36     for col in go_columns:
37         if col.endswith('+/-'):
38             continue
39         paired_col = f"{col} +/-"
40         if paired_col in df.columns:
41             try:
42                 values = pd.to_numeric(df.loc[:go_row_index - 1, col], errors='coerce')
43                 std_values = pd.to_numeric(df.loc[:go_row_index - 1, paired_col], errors='coerce')
44                 valid = ~values.isna()
45                 if valid.sum() > 0:
46                     avg, std = gemiddeld_en_sd(values[valid])
47                     result_row[col] = round(avg, 4)
48                     result_row[paired_col] = round(std, 4)
49
50     lower = avg - 2 * std
```

```

51         upper = avg + 2 * std
52         in_range = values.between(lower, upper) & ~std_values.isna()
53
54         filtered_vals = values[in_range]
55         filtered_std = std_values[in_range]
56         valid_values_dict[col] = list(zip(filtered_vals, filtered_std))
57     except Exception:
58         continue
59
60     base_row = go_row_index + 3
61
62     for col_idx, col_name in enumerate(df.columns, start=1):
63         if col_name in result_row:
64             sheet.cell(row=base_row, column=col_idx, value=result_row[col_name])
65
66     base_row += 1
67
68     max_extra_rows = 0
69     for col_idx, col_name in enumerate(df.columns, start=1):
70         if col_name in valid_values_dict:
71             values = valid_values_dict[col_name]
72             for i, (val, std_val) in enumerate(values):
73                 sheet.cell(row=base_row + i, column=col_idx, value=round(val, 4))
74                 if not col_name.endswith('+/-'):
75                     std_col = f"{col_name} +/-"
76                     if std_col in df.columns:
77                         std_col_idx = df.columns.get_loc(std_col) + 1
78                         sheet.cell(row=base_row + i, column=std_col_idx, value=round(std_val, 4))
79             max_extra_rows = max(max_extra_rows, len(values))
80
81     last_row_used = base_row + max_extra_rows
82     summary_row = last_row_used + 2
83
84     for col_idx, col_name in enumerate(df.columns, start=1):
85         if col_name in valid_values_dict:
86             values_only = [v for v, _ in valid_values_dict[col_name]]
87             stds_only = [s for _, s in valid_values_dict[col_name]]
88             if values_only:
89                 avg, std = gemiddeld_en_sd(values_only)
90                 sheet.cell(row=summary_row, column=col_idx, value=round(avg, 4))
91                 paired_col = f"{col_name} +/-"
92                 if paired_col in df.columns:
93                     paired_col_idx = df.columns.get_loc(paired_col) + 1
94                     sheet.cell(row=summary_row, column=paired_col_idx, value=round(std, 4))
95
96     wb.save(output_path)

```

Bijlage 3: Python script voor de berekening van de meridianen

```
1
2 import pandas as pd
3 import openpyxl
4 import numpy as np
5
6 def mediaan_en_sd(waarden):
7     waarden = np.array(waarden, dtype=np.float64)
8     gemiddelde = np.nanmedian(waarden)
9     standaardafwijking = np.nanstd(waarden, ddof=1)
10    return gemiddelde, standaardafwijking
11
12 excel_path = "XRF_Omgeving_G0.xlsx"
13 output_path = ("Mediaan_berekend.xlsx")
14
15 wb = openpyxl.load_workbook(excel_path)
16
17 for sheet_name in wb.sheetnames:
18     df = pd.read_excel(excel_path, sheet_name=sheet_name)
19     sheet = wb[sheet_name]
20
21     go_row_index = None
22     for idx in range(len(df)-1, -1, -1):
23         if 'G0' in df.iloc[idx].astype(str).values:
24             go_row_index = idx
25             break
26     if go_row_index is None:
27         continue
28
29     go_row = df.iloc[go_row_index]
30     go_mask = go_row == 'G0'
31     go_columns = df.columns[go_mask]
32
33     result_row = {}
34     for col in go_columns:
35         if col.endswith('+/-'):
36             continue
37         paired_col = f"{col} +/-"
38         if paired_col in df.columns:
39             try:
40                 values = pd.to_numeric(df.loc[:go_row_index - 1, col], errors='coerce')
41                 valid = ~values.isna()
42                 if valid.sum() > 0:
43                     avg, std = mediaan_en_sd(values[valid])
44                     result_row[col] = round(avg, 4)
45                     result_row[paired_col] = round(std, 4)
46             except Exception:
47                 continue
48
49     target_row_idx = go_row_index + 3
50     for col_idx, col_name in enumerate(df.columns, start=1):
51         if col_name in result_row:
52             sheet.cell(row=target_row_idx, column=col_idx, value=result_row[col_name])
53
54 wb.save(output_path)
```

Bijlage 4: Python script voor het wegfilteren van onnodige cellen

```
1
2 import pandas as pd
3 import openpyxl
4
5 def bewaar_enkel_laatste_gevulde_rij_zonder_leeg_kolommen(input_path, output_path):
6     wb = openpyxl.load_workbook(input_path)
7     writer = pd.ExcelWriter(output_path, engine='openpyxl')
8
9     for sheet_name in wb.sheetnames:
10         df = pd.read_excel(input_path, sheet_name=sheet_name, header=0)
11
12         last_row_index = df.dropna(how='all').tail(1).index[0]
13
14         filtered_df = df.iloc[[last_row_index]]
15
16         filtered_df = filtered_df.dropna(axis=1, how='all')
17
18         filtered_df.to_excel(writer, sheet_name=sheet_name, index=False)
19
20     writer.close()
21
22 input_path = "Gemiddelde_berekend_Final.xlsx"
23 output_path = "GEFILTERD.xlsx"
24
25 bewaar_enkel_laatste_gevulde_rij_zonder_leeg_kolommen(input_path, output_path)
```