

MASTER

Corrosieonderzoek bij natte oxydatie van toxische componenten bij hoge temperatuur en druk

van Kasteren, J.M.N.

Award date:
1986

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Technische Hogeschool Eindhoven
Afdeling der Scheikundige Technologie
Vakgroep Fysische Technologie

```
+++++  
+ "CORROSIEONDERZOEK BIJ NATTE OXYDATIE +  
+ VAN TOXISCHE COMPONENTEN BIJ HOGE +  
+ TEMPERATUUR EN DRUK" +  
+++++
```

Afstudeerverslag van : J.M.N. van Kasteren
Afstudeerhoogleraar : Prof. Ir. M. Tels
Afstudeercoach : Ir. H.N. Akse

EINHOVEN, 16 April 1986

Samenvatting

1.1	Doel van het onderzoek	1
1.2	Inleiding	1
2	Theorie der elektrochemische corrosieprocessen	5
2.1	Inleiding	5
2.2	Afleiding van de stroomdichtheid-potentiaal relatie	6
2.3	De Tafelrelatie	10
2.4	Diffusiepolarisatie	12
2.5	Passivering	14
2.6	De Stern-Geary relatie	15
2.7	De geldigheid van de Stern-Geary relatie	17
3	Kwantitatieve elektrochemische integrale corrosie-snelheidsmeetmethoden	18
3.1	Inleiding	18
3.2	Bepaling van de corrosiesnelheid uit de polarisatiecurve	18
3.3	De bepaling van de Tafelhellingen uit de lineaire polarisatiekromme	20
3.4	Meetmethoden ter bepaling van de polarisatiecurve	23
3.4.1	De drie elektrodenmethode	25
3.4.2	De twee elektrodenmethode	25
3.4.3	Vergelijking tussen de twee en drie elektrodenmethoden	26
3.4.4	Nauwkeurighedsanalyse van de lineaire polarisatieweerstandsmethode	29
3.4.5	I-R-Drop	31
4	Corrosiesnelheidsmeetmethoden voor lokale corrosievormen	33
4.1	Pitting corrosie	33
4.2	Spanningscorrosie	37
5	De elektrochemische corrosiesnelheidsmeetopstelling	39
5.1	Inleiding	39
5.2	De meetopstelling	39
5.3	De elektrodenhouder	40
5.4	De referentie-elektrode	43
5.5	De temperatuurrègeling van de gecoate WAO-reaktor	46

6	Toetsing van primaire aannamen bij de elektrochemische corrosiesnelheidsmeting	49
6.1	Inleiding	49
6.2	De invloed van de elektrodeconfiguratie op de polarisatie- weerstandsmeting	51
6.2.1	Doel	51
6.2.2	Meetmethode	51
6.2.3	Waarnemingen en resultaten	52
6.3	De invloed van spleetcorrosie op de polarisatieweerstands- meting	54
6.3.1	Doel	54
6.3.2	Theorie	54
6.3.3	Meetmethode	57
6.3.4	Waarnemingen en resultaten	57
7	Corrosiesnelheidsmetingen bij natte oxydatie condities	60
7.1	Doel	60
7.2	Meetmethode	60
7.3	Waarnemingen en resultaten	61
8	Foutendiscussie	63
8.1	Temperatuur en drukregeling	63
8.2	Corrosiesnelheidsmeting	64
8.2.1	Elektrochemische corrosiesnelheidsmeting	64
8.2.2	Corrosiesnelheidsmeting via gewichtsverandering	65
9	Discussie van de meetresultaten	66
10	Conclusies en aanbevelingen	68
10.1	Conclusies	68
10.2	Aanbevelingen	69
	Literatuur	70
	Symbolenlijst	72

Bijlagen

Bijlage 1 : De elektrochemische dubbellaag

- Bijlage 2 : De oplossing van de instationaire diffusievergelijking
- Bijlage 3 : Berekening van de corrosiesnelheid
- Bijlage 4 : Handleiding voor het bedienen van de corrosiemeetopstelling
- Bijlage 5 : Oxyde-samenstelling bepaald uit Pourbaix-diagram
- Bijlage 6 : Bouwtekening reaktor met liner
- Bijlage 7 : Meetgegevens opwarm- en afkoelmodeleringsexperimenten
- Bijlage 8 : Meetgegevens geometrie-experimenten
- Bijlage 9 : Afleiding van de transmissielijnformule
- Bijlage 10 : Meetgegevens spleetcorrosie-experimenten
- Bijlage 11 : Oppervlaktekarakterisering der legeringen
- Bijlage 12 : Meetgegevens corrosiesnelheidsexperimenten

AFD. SCHEIKUNDIGE
TECHNOLOGIE

Onderwerp: Corrosie-onderzoek bij natte oxidatie van toxische componenten bij hoge temperatuur en druk

Hoogleraar: Prof.ir.M.Tels

Laboratorium: Fysische Technologie

Datum: 16-4-1986

Samenvatting:

Dit afstudeerwerk is uitgevoerd als onderdeel van het project "Natte oxydatie van waterige afvalstromen bij hoge temperatuur en druk". Natte oxydatie (Wet Air Oxidation) is een proces waarbij oxydeerbare componenten in de waterfase geoxydeerd worden bij een hoge zuurstof partiële druk en een hoge temperatuur. Het project, dat gefinancierd wordt door het ministerie van VROM, beoogt inzicht te verschaffen in de technische en economische aspecten, die bij het ontwerp van een natte oxydatie-eenheid van belang zijn. Deze aspecten omvatten ondermeer de reactiekinetiek, de zuurstofoverdracht naar de vloeistoffase, corrosiemetingen en reactormodeleringsberekeningen.

Het doel van dit afstudeeronderwerp is het bepalen van de corrosiebestendigheid van diverse reactormaterialen onder representatieve Wet Air Oxidation (WAO)-condities. Door het meten van de corrosiesnelheid van diverse legeringen onder WAO-condities kan de levensduur van deze legeringen onder deze condities bepaald worden. Deze levensduur bepaalt samen met de prijs de keuze van een legering die toepasbaar is als reactormateriaal in een natte oxidatie eenheid.

De corrosiesnelheid wordt indirect gemeten met behulp van de lineaire polarisatiemethode gebaseerd op de theorie van Stern en Geary. De polarisatiemethode (R_p) is de helling van de polarisatiecurve bij de corrosiepotentiaal en is omgekeerd evenredig met de corrosiesnelheid. De lineaire polarisatiecurve kan geregistreerd worden met behulp van de twee- of drie-elektrodenmethode. Literatuuronderzoek naar het verschil tussen beide methoden leverde weliswaar het gegeven op dat de twee-elektrodenmethode minder afwijking vertoont van lineariteit, maar dat zij moeilijker te interpreteren is wanneer de twee gebruikte elektroden verschillen in corrosiesnelheid in hetzelfde experiment. Uit praktische overwegingen hebben we gekozen voor de drie-elektrodenmethode.

Elektrochemische meting, is ook mogelijk voor lokale corrosievormen, zoals pitting- en spanningscorrosie, die onder WAO-condities kunnen optreden. Voor deze corrosievormen is echter slechts een kwalitatieve vergelijking van het corrosiegedrag van de diverse legeringen mogelijk.

De corrosiesnelheidsmetingen worden uitgevoerd in een zelf ontwikkelde meetopstelling, waarmee de WAO-condities gesimuleerd kunnen worden. Een kritisch onderdeel van de meetopstelling is de elektrodenhouder, waar de testmonsters aan bevestigd worden. De houder moet zowel de elektroden vasthouden als de doorvoer van elektrische draden vanuit de WAO-reactor verzorgen.

De elektroden worden vastgeschroefd in RVS-bussen van de elektrodenhouder. Hoewel de afdichting geschiedt door middel van teflonringen, blijft de mogelijkheid van spleetcorrosie zich voordoen. De invloed van deze spleetcorrosie op de Rp-meting hebben we onderzocht. Resultaat van deze onderzoeken is dat in theorie de meetfout altijd kleiner is dan 24%. Een voorbeeld van een gemeten fout is 8,8%. Ten opzichte van de relatief meetfout in de Rp-meting (50%) is dit te verwaarlozen.

Verder hebben we de invloed van de elektrodenvorm op de Rp-meting onderzocht. De theorie van de Rp-meting is gebaseerd op een homogene stroomverdeling over het elektrodenoppervlak, die bij plan-parallele platen het best gegarandeerd is. Bij onze metingen maken we echter gebruik van cilindervormige elektroden. Daarom hebben we de platensituatie vergeleken met de cylindersituatie. Resultaat van deze vergelijking is dat de Rp bij de cylindersituatie een factor 3,4 hoger is dan de Rp bij de platensituatie. Dit zou betekenen dat de corrosiesnelheid bij de cylindersituatie een factor 3,4 lager uitvalt dan bij de vlakke platensituatie. Zekerheid hierover hebben we niet, omdat de corrosiesnelheid van monsters van hetzelfde materiaal aanzienlijk in corrosiesnelheid kunnen verschillen. Dit effect kunnen we elimineren door de experimenten zodanig uit te voeren, dat een correlatie tussen gewichtsverliesmeting en electrochemische corrosiesnelheidsmeting mogelijk is.

Er zijn corrosiesnelheidsmetingen onder WAO-condities ($T = 160-200^{\circ}\text{C}$ en $p_{\text{tot}} = 82-96$ bar) verricht aan 3 legeringen: RVS 304, RVS 316 en Hastelloy C-276 (een Ni-Cr legering).

Voorname resultaten van deze metingen zijn:

- De corrosiesnelheid van de 3 legeringen is onder de toegepaste condities laag (< 20 mpy) zodat deze legeringen toepasbaar zijn als reactormateriaal in een natte oxydatie eenheid die onder identieke condities bedreven wordt.
- De zuurstofconcentratie in de waterfase heeft uiteraard een wezenlijke invloed op de corrosiesnelheid. Hoe groter de zuurstofconcentratie, hoe groter de corrosiesnelheid.
- De invloed van de temperatuur op de corrosiesnelheid is tegengesteld voor RVS 316 en Hastelloy C-276. Bij RVS 316 heeft een temperatuursverhoging een corrosiesnelheidsverhoging tot gevolg, terwijl dit bij Hastelloy C-276 precies tegengesteld is.
- De corrosiesnelheid van monsters, bestaande uit hetzelfde materiaal, kan onder identieke condities aanzienlijk verschillen.
- De correlatie tussen electrochemische corrosiesnelheidsmeting en corrosiesnelheidsmeting via gewichtsverliesmeting is binnen de meetfouten goed.

Het verdient aanbeveling de invloed van de temperatuur op de corrosiesnelheid te verifiëren. Verder is het zinvol verder onderzoek te richten op lokale corrosievormen zoals spanningscorrosie.

Dit onderzoek heeft aangetoond dat het meten van de corrosiesnelheid van diverse legeringen onder WAO-condities met behulp van de lineaire polarisatie weerstandsmethode mogelijk is met een relatieve meetfout kleiner dan 50%. Deze fout is acceptabel.

1.1 Doel van het onderzoek

Het doel van dit afstudeeronderwerp is het bepalen van de corrosiebestendigheid van divers- reaktormaterialen onder representatieve Wet Air Oxidation (WAO)-condities. Door het meten van de corrosiesnelheid van diverse legeringen onder WAO-condities kan de levensduur van deze legeringen onder die condities bepaald worden. Deze levensduur bepaalt samen met de prijs welke legering geschikt is om toegepast te worden als reaktormateriaal in een natte oxydatie eenheid.

1.2 Inleiding

Dit rapport geeft een verslag van corrosieonderzoek bij natte oxydatie van toxische componenten bij hoge temperatuur en druk binnen het kader van het Wet Air Oxidation project. Dit wordt uitgevoerd op de Technische Hogeschool Eindhoven in opdracht van het ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke ordening en milieuhygiëne (VROM). Natte oxydatie van toxische componenten bij hoge temperatuur en druk is een proces waarbij oxydeerbare verbindingen in de waterfase geoxydeerd worden bij temperaturen van 150-300°C en drukken van 100-200 bar. Toxische componenten kunnen zodoende omgezet worden in voor mens en milieu niet schadelijke verbindingen. Voordeel van deze verwerkingsmethode vormt het feit dat waterige afvalstromen, die toxische componenten in lage concentratie bevatten op een energie zuinige manier verwerkt kunnen worden. Een alternatief voor het natte oxydatieproces is hoge temperatuur verbranding. Hiervoor is veel energie nodig, omdat al het aanwezige water verdamppt moet worden. Bij natte oxydatie van waterige afvalstromen is slechts energie nodig voor het opwarmen van de voeding tot de vereiste reactietemperatuur. De vrijkomende warmte tijdens het oxydatieproces houdt het reactiemengsel op temperatuur. De procesomstandigheden die bij natte oxydatie naast de reeds genoemde temperaturen en drukken ook van belang zijn, zijn een lage pH, de aanwezigheid van een hoge zuurstof concentratie en de aanwezigheid van chloride ionen. Deze omstandigheden stellen hoge eisen aan het toe te passen reaktormateriaal. De lage pH, de hoge zuurstof concentratie en de aanwezigheid van chloride ionen vormen bij temperaturen van 150-300°C een zeer corrosief milieu. Corrosieonderzoek naar de bruikbaarheid van diverse legeringen onder de genoemde natte oxydatie omstandigheden lijkt hierom zinvol.

De corrosiesnelheid (= massa eenheid metaal die per tijdseenheid wordt opgelost) geeft informatie over de bruikbaarheid van een materiaal onder specifieke omstandigheden. De corrosiesnelheid is altijd gebonden aan een specifiek milieu. Roestvast staal bijvoorbeeld is resistent tegen azijnzuur, maar niet tegen mierzuur of oxaalzuur. Het bepalen van het juiste reactor-materiaal vereist kennis van het toe te passen milieu gecombineerd met de procesomstandigheden.

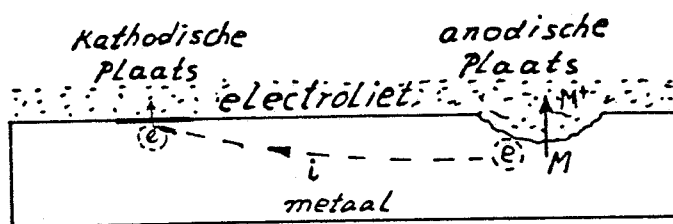
De keuze van het reaktormateriaal wordt bepaald door een optimum tussen prijs en levensduur. Het meest resistente materiaal is ook het meest dure materiaal. Het kan voordeliger zijn om na 5 jaar een reactor van relatief goedkoop materiaal te vervangen door een nieuwe dan een reactor van zeer duur materiaal na 10 jaar. Het criterium blijkt een economische te zijn: maximale levensduur tegen minimale kosten.

Corrosie is de ongewenste chemische omzetting van vast materiaal door inwerking van het milieu, waarin het zich bevindt. Deze omzetting is het gevolg van het thermodynamisch streven naar stabiele verbindingen. Metalen bevinden zich in een thermodynamisch niet-stabiele toestand. Het is dus een thermodynamisch gegeven dat metalen omgezet zullen worden tot stabiele verbindingen, zoals metaaloxiden. Dit gegeven betekent structuur afbraak en vergaan van de materialen. De corrosieproducten hebben in het algemeen een geringe sterkte, een lage dichtheid en zijn doorgaans ook poreus.

De meeste corrosie is een gevolg van elektrochemische reacties van metaal oppervlakken, die in aanraking komen met waterige electrolyt oplossingen. Dit is ook de corrosie waartoe we ons in dit onderzoek beperken: "de elektrochemische aantasting van metalen in waterig milieu!"

Voorwaarde voor het optreden van elektrochemische corrosie is dat er anodische en kathodische plaatsen op één metaaloppervlak of op afzonderlijke oppervlakken zijn. Dit is echter nog geen voldoende voorwaarde voor elektrochemische corrosie. Er zal een geleidende verbinding tussen anode en kathode moeten bestaan waarlangs elektronen kunnen gaan en een electrolyt, die een ionenstroom tussen anode en kathode toelaat.

Bij de corrosie-reactie gaan positief geladen metaalionen uit het metaalrooster over in het waterige corrosiemedium. In een daarop volgende chemische reactie kunnen zich vaste metaalverbindingen zoals hydroxyden en oxyden vormen. Schematisch ziet het corrosieproces eruit als in figuur 1.2.1



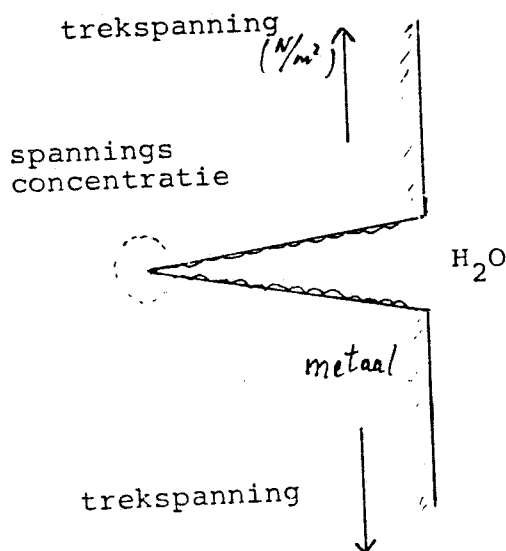
Figuur 1.2.1 Schematische weergave van elektrochemische corrosie van een metaaloppervlak.

Aan de anode vindt de oxydatie plaats van het metaaloppervlak en aan de kathode de reductie van de oxydator. Corrosie uit zich in nogal wat verschijningsvormen. Naast de uniforme aantasting van het materiaal, de zogenaamde uniforme corrosie, zijn er tal van corrosievormen met een lokaal karakter. Uniforme corrosie beschrijft de gelijkmatige aantasting van het gehele metaaloppervlak. Deze vorm van corrosie is het minst gevaarlijk voor constructies vanwege de uniformiteit van de aantasting. Lokale corrosievormen zijn veel gevaarlijker, omdat het materiaal op één plaats sterk wordt aangetast en zodoende de constructiesterkte sterk vermindert.

Voor ons onderzoek zijn van de lokale corrosievormen twee vormen van belang vanwege een tweetal specifieke natte oxydatie omstandigheden. Een hoge spanning (N/m^2) en de aanwezigheid van chloride ionen maken het voorkomen van spanningscorrosie en putvormingscorrosie waarschijnlijk.

Putvormingscorrosie is een sterk gelokaliseerde, putvormige aantasting die vooral een probleem vormt bij roestvaste staalsoorten en andere legeringen, die hun corrosiebestendigheid ontleen aan een passieve oxydehuid. Deze oxydehuid maakt ionen transport van en naar het metaaloppervlak vrijwel onmogelijk. Het geleidingsvermogen voor ionen is zeer gering, zodat de corrosie ook zeer gering is. De huid kan plaatselijk gebroken of beschadigd zijn door dislokaties in het metaal. Door oxydatie van het metaal kan de laag zich herstellen. Chloride ionen zijn er de oorzaak van dat de laag zich niet meer kan herstellen, omdat ze metaalcomplexen vormen en aldus verhinderen dat metaaloxiden gevormd kunnen worden. Dit geheel heeft een sterke lokale aantasting van het metaal tot gevolg.

Spanningscorrosie is het structuurbederf van materiaal dat aan spanningen is blootgesteld in een corrosieve omgeving. Het structuurbederf kan zowel inter- als trans-kristallijn verlopen. Figuur 1.2.2 geeft aan hoe spanningscorrosie zich kan voordoen.



Figuur 1.2.2 Spanningscorrosie

Chloride ionen kunnen spanningscorrosie induceren vanwege hun eigenschap tot putvorming, ook wel pitting genoemd. Het funeste van spanningscorrosie is, dat het haast onmerkbaar de mechanische sterkte van een materiaal ernstig reduceert. Het kiezen van gunstige geometrieën om inwendige spanningen te verminderen is een manier om deze corrosievorm te bestrijden.

Ter bestrijding van corrosie is het noodzakelijk om meer van het corrosieproces te weten te komen. Dit kan geschieden door het meten van de corrosiesnelheid.

Een van de eenvoudigste methoden om de corrosiesnelheid te bepalen is via expositieproeven: gedurende een bepaalde tijd wordt het proefmonster blootgesteld aan de corrosieve omgeving en wordt de corrosiesnelheid bepaald door de gewichtsafname te meten met een balans. De laatste jaren zijn echter steeds meer elektrochemische meetmethoden in zwang geraakt. Vanwege het elektrochemische karakter van de metaalcorrosie lenen technieken op dit gebied zich uitstekend ter karakterisering van het corrosieproces.

De technieken zijn gebaseerd op het registreren van de polarisatiecurve. Door het variëren van de potentiaal van het proefmonster ten opzichte van een referentie elektrode en het meten van de bijbehorende stroom, wordt een potentiaal-stroom kromme verkregen: de zogenaamde polarisatiecurve. Uit deze curve kan de corrosiestroom berekend worden en zodoende de corrosiesnelheid, want de stroom is via de wet van Faraday om te rekenen tot massatransport. De technieken verschillen onderling in de wijze van registreren van de polarisatiecurve. In hoofdstuk 2 wordt afgeleid hoe de corrosiestroom uit de polarisatiecurve gehaald kan worden. In hoofdstuk 3 worden de verschillende meetmethoden behandeld.

Wij voeren onze corrosie experimenten zodanig uit dat wij de corrosiesnelheid op elektrochemische wijze kunnen meten onder representatieve WAO-condities. Door het meten van de invloed van verschillende parameters, zoals pH en temperatuur op de corrosiesnelheid van verschillende metaalsoorten, kunnen we bepalen onder welke condities welk materiaal toepasbaar is. Samen met de kostprijs levert dit de mogelijkheid tot het nemen van een verantwoorde keuze betreffende het te gebruiken reactormateriaal in een natte oxydatie eenheid.

2. THEORIE DER ELEKTROCHEMISCHE CORROSIEPROCESSEN

2.1 Inleiding

Corrosie is te beschouwen als een spontane chemische reactie waarbij de vrije enthalpie van het systeem daalt. Stel dat een metaal M zich bevindt in water waarin zich een redoxkoppel bestaande uit OX en RED bevindt en de metaalionen M^{n+} . De volgende redoxreacties zijn nu op te schrijven:



Deze reactie verloopt spontaan naar rechts indien $\Delta E > 0$, waarbij $\Delta E = E_{OX/RED} - E_{M^{n+}/M}$

ΔE is namelijk gerelateerd aan ΔG via $\Delta G = -nF\Delta E$ waarbij
 ΔG = de vrije enthalpieverandering tijdens de oxydatie van M (kJ/mol)
 n = aantal elektronen tijdens de oxydatie overgedragen
 F = getal van Faraday (= 96500 coul/mol)

Voor ΔE is een uitdrukking te schrijven als functie van de concentraties OX, RED, M^{n+} via de wet van Nernst:

$$E_{OX/RED} = E_{OX/RED}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX}}{a_{RED}} \quad (2.1.2a)$$

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{1} \quad (2.1.2b)$$

$$\Delta E = E_{OX/RED}^{\circ} - E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX}}{a_{M^{n+}} \cdot a_{RED}} \quad (2.1.2.c)$$

E° = normaal potentiaal van de genoemde redoxkoppels (V)
 $a_{...}$ = Aktiviteit van de genoemde component (mol/l)

R = gasconstante (= 8,3 J/mol, K)

T = Temperatuur (K)

Bij verdunde oplossingen kunnen voor de aktiviteiten concentraties ingevuld worden.

Er stelt zich dus een mengpotentiaal in, die tussen die van beide redox koppels in ligt. Dit is de zogenaamde corrosiepotentiaal (E_{corr}). Uit de beschreven beschouwing volgt dat een corrosieproces op twee van elkaar onafhankelijke manieren beïnvloed kan worden:

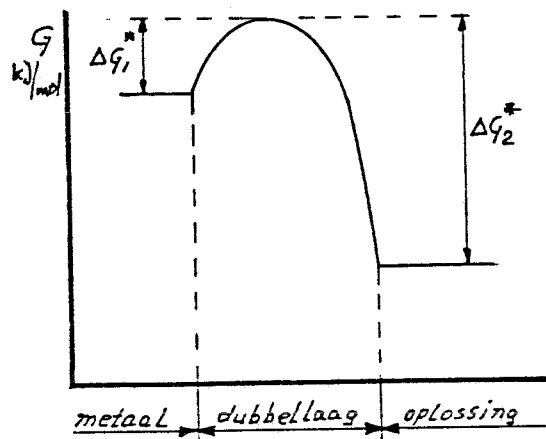
- 1) Door de grootte van ΔE te veranderen, bijvoorbeeld salpeterzuur in plaats van zuurstof als oxydator toe te passen.
- 2) Door het kiezen van de concentraties van OX en RED.

Echter, een grote waarde van ΔG is geen garantie voor het verlopen van de reactie, omdat het geen uitspraak doet over de kinetiek: de snelheid waarmee de reactie verloopt.

Een maat voor die snelheid wordt gegeven door de elektronenstroom tijdens de reactie. Deze is te meten en gerelateerd aan het oppervlak levert dit een stroomdichtheid (A/m^2). De stroomdichtheid is afhankelijk van de potentiaal E . Indien we nu de stroomdichtheid als functie van de potentiaal kennen, kunnen we de kinetiek beschrijven en zodoende de corrosiesnelheid bepalen.

2.2 Afleiding van de stroomdichtheid- potentiaal relatie

Voor de afleiding van de stroomdichtheid- potentiaal relatie maken we gebruik van de door Eyring ingevoerde theorie van het geactiveerde complex. Figuur 2.2.1 geeft deze theorie schematisch weer.



Figuur 2.2.1 Schematische weergave van het in oplossing gaan van een metaalelektrode in een electrolyt oplossing via de theorie van het geactiveerde complex.

Het bijzondere van elektrochemische reacties is dat het mogelijk is door verandering van het potentiaalverschil tussen elektrode en electrolyt de vrije aktiveringsenthalpie ΔG_1^* te wijzigen.

Volgens Arrhenius(16) kan de oxydatiesnelheid(V_{ox}) als volgt weergegeven worden:

$$V_{ox} = K_1 \cdot \exp(-\Delta G_1^*/RT) \quad (2.2.1)$$

V_{ox} in mol/m².s

K_1 in mol/m².s

Via de wet van Faraday is de stofomzettingssnelheid V_{ox} gerelateerd aan de stroomdichtheid(i):

$$i_{ox} = nFV_{ox} \quad (2.2.2)$$

Combinatie van (2.2.1) en (2.2.2) levert:

$$i_{ox} = nFK_1 \cdot \exp(-\Delta G_1^*/RT) \quad (2.2.3)$$

De teruggaande reactie, de reductie, wordt ten aanzien van de reactiesnelheid(V_{red}) analoog beschreven:

$$V_{red} = K_2 \cdot \exp(-\Delta G_2^*/RT) \quad (2.2.4)$$

$$i_{red} = -nFK_2 \cdot \exp(-\Delta G_2^*/RT) \quad (2.2.5)$$

Een minteken is nodig, omdat kathodische reductiestromen per definitie negatief worden gerekend.

Indien de elektrode in evenwicht is met de oplossing geldt:

$$i_{ox} = |i_{red}| = i_0 = \text{uitwisselingsstroomdichtheid (A/m}^2\text{)}$$

Gecombineerd met (2.2.3) en (2.2.5) wordt de uitwisselingsstroomdichtheid:

$$i_0 = nFK_1 \exp(-\Delta G_1^*/RT) = nFK_2 \exp(-\Delta G_2^*/RT) \quad (2.2.6)$$

De anodische oxydatiereactie verloopt indien $E > E_{eq}$, waarbij

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^S}{C_{red}^S} \quad (2.2.7)$$

C_{ox}^S = bulkconcentratie van de oxydator in mol/l

C_{red}^S = bulkconcentratie van de reductor in mol/l

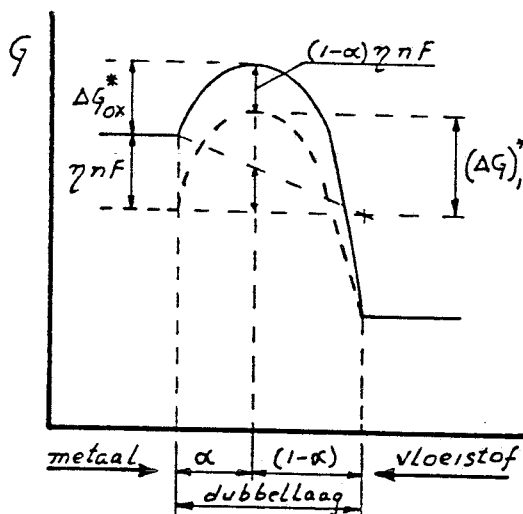
De afwijking van de potentiaal E van de evenwichtspotentiaal (E_{eq}) wordt de overpotentiaal genoemd:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.2.8)$$

Bij de oxydatie van een metaal verhoogt de overpotentiaal de energie van de metaalatonen met een bedrag ηnF ten opzichte van de metaalionen in de oplossing. Het geactiveerde complex krijgt eveneens een hogere energie, afhankelijk van de plaats in de elektrochemische dubbellaag*,

(*) zie bijlage 1

waar het zich bevindt. De relatieve afstand van het geactiveerde complex gerekend vanaf het metaaloppervlak wordt aangegeven met α . Indien we aannemen dat de potentiaal lineair in de dubbellaag verloopt, krijgt het geactiveerde complex op de plaats $(1-\alpha)$ een extra energie ten opzichte van de vloeistof ter grootte van $(1-\alpha)nF\eta$. Dit is weergegeven in figuur 2.2.2



Figuur 2.2.2 Vrije enthalpieverloop bij anodische oxydatie van een metaal.

Uit figuur 2.2.2 lezen we af:

$$\Delta G_{\text{ox}}^* = \Delta G_1^* + (1-\alpha)\eta nF - \eta nF = \Delta G_1^* - \alpha\eta nF \quad (2.2.9)$$

Voor de reductiereactie geldt analoog aan het bovenstaande:

$$\Delta G_{\text{red}}^* = \Delta G_2^* + (1-\alpha)\eta nF \quad (2.2.10)$$

Combinatie van 2.2.9 en 2.2.10 met 2.2.1 en 2.2.4 levert uitdrukkingen voor de anodische oxydatie- en de kathodische reductiesnelheid:

$$V_{\text{ox}} = K_1 \exp\left(\frac{-\Delta G_1^* + \alpha\eta nF}{RT}\right) \quad (2.2.11)$$

$$V_{\text{red}} = K_2 \exp\left(\frac{-\Delta G_2^* - (1-\alpha)\eta nF}{RT}\right) \quad (2.2.12)$$

Toepassing van 2.2.6, de voorwaarde, indien de elektrode in evenwicht is met de oplossing, levert de stroomdichtheden als functie van de overpotentiaal:

$$i_{\text{ox}} = i_o \exp\left(\frac{\alpha\eta nF}{RT}\right) \quad (2.2.13)$$

$$i_{\text{red}} = -i_o \exp\left(\frac{-(1-\alpha)\eta nF}{RT}\right) \quad (2.2.14)$$

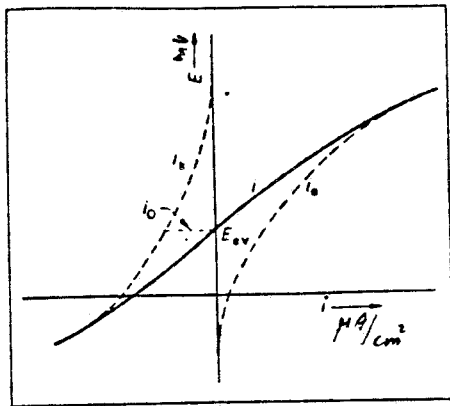
Deze stroomdichtheden zijn afzonderlijk helaas niet meetbaar. Dat is slechts de som van beide:

$$i_{\text{tot}} = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}} \quad (2.2.15)$$

Met 2.2.13 en met 2.2.14 kunnen we i_{tot} ook schrijven als:

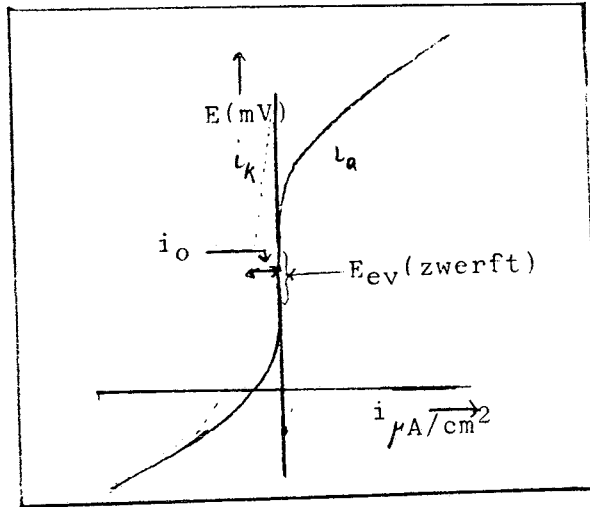
$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.2.16)$$

Dit is de vergelijking voor zuivere doorgangspolarisatie, dat wil zeggen geldend, indien het stoftransport voldoende snel is en er geen concentratiegradiënten aan het grensvlak ontstaan. Figuur 2.2.3 geeft 2.2.16 grafisch weer.



Figuur 2.2.3 Grafische weergave van de stroomdichtheid- potentiaal relatie geldend voor zuivere doorgangspolarisatie.

Figuur 2.2.3 geeft een situatie weer waarin i_0 tamelijk groot is en het evenwicht zich snel instelt (reversibel systeem, $i_0 = 10^{-3}$ à 10^{-6} A/cm^2). Is i_0 zeer klein, bijv. 10^{-9} A/cm^2 , dan ziet de stroom-potentiaal curve eruit als in figuur 2.2.4. De reactie heet irreversibel en de anodische oxydatiereactie heeft geen weet van de kathodische reductiereactie. E_{ev} is dan moeilijk te bepalen, want hij zwerft.



Figuur 2.2.4 Grafische weergave van de stroomdichtheid-potentiaal relatie bij zuivere doorgangspolarisatie voor een zeer kleine $i_0 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ (irreversibel systeem)

2.3 De Tafelrelatie

De vergelijking 2.2.16, de stroomdichtheid-potentiaal relatie voor zuivere doorgangspolarisatie, is in overeenstemming te brengen met de empirische Tafelrelatie:

$$\eta = a + b \log |i| \quad (2.3.1)$$

In deze vergelijking hebben a en b waarden die afhankelijk zijn van de polarisatierichting, dat wil zeggen of $\eta > 0$ of $\eta < 0$ is. Bij $\eta \gg 0$ geldt:

$$i_{\text{tot}} \hat{=} i_{\text{ox}} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha \eta n F}{RT}\right) \quad (2.3.2)$$

De kathodische reductie kan nu verwaarloosd worden. Formule 2.3.2 is de Tafelrelatie voor anodische oxydatie. Hij hoeft nog slechts in logaritmische vorm geschreven te worden:

$$\ln i_{\text{ox}} = \ln i_0 + \frac{\alpha \eta n F}{RT} \quad (2.3.3)$$

Herschreven in een vorm analoog aan 2.3.1 wordt dit:

$$\eta = -\frac{\ln i_0}{\alpha f} + \frac{2,303}{\alpha f} \log i_{\text{ox}} \quad (2.3.4)$$

waarbij $f = \frac{nF}{RT}$ dimensie (volt)⁻¹

Uit 2.3.4 en 2.3.1 volgen de waarden voor a en b bij anodische oxydatie:

$$a_a = - \frac{\ln i_0}{\alpha f} \quad b_a = \frac{2,303}{\alpha f} \quad (2.3.5)$$

b_a = anodische Tafelhelling in volt

Bij kathodische reductie kunnen analoge waarden afgeleid worden voor de Tafelconstanten a_k en b_k .

Indien $\eta \ll 0$ kan de oxydatiereactie verwaarloosd worden ten opzichte van de reductiereactie. Er geldt dus:

$$i_{\text{tot}} = i_{\text{red}} = -i_0 \exp \frac{-(1-\alpha)\eta nF}{RT} \quad (2.3.6)$$

In logarithmische vorm wordt dit:

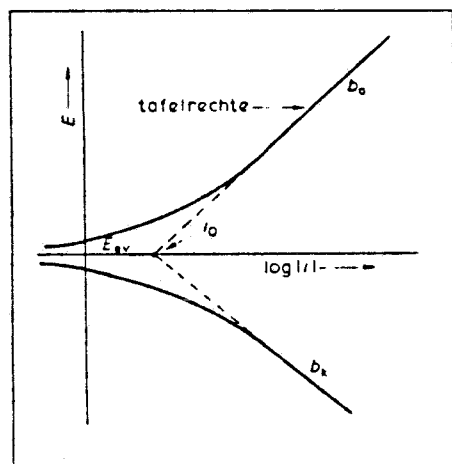
$$\eta = \frac{\ln i_0}{(1-\alpha)f} - \frac{2,303}{(1-\alpha)f} \log |i_{\text{red}}| \quad (2.3.7)$$

Formule 2.3.7 met 2.3.1 levert a_k en b_k (2.3.8)

$$a_k = \frac{\ln i_0}{(1-\alpha)f} \quad b_k = - \frac{2,303}{(1-\alpha)f} \quad (2.3.8)$$

b_k = kathodische Tafelhelling in volt

De Tafelhellingen zijn te bepalen uit een zogenaamde Tafelplot. Hierin staat η uitgezet tegen $\log i$ (figuur 2.3.1)



Figuur 2.3.1 Tafelplot. De overpotentiaal versus de stroomdichtheid.

Indien de overpotentiaal (η) niet ver van nul verwijderd is, kan geen van beide, kathodische en anodische, stroomdichtheden verwaarloosd worden. Er geldt dan: 2.2.16

$$i = i_0 \left[\exp(\alpha \eta f) - \exp(-(1-\alpha) \eta f) \right]$$

Uit 2.3.5 en 2.3.8 volgt:

$$\alpha f = \frac{2,303}{b_a} \quad \text{en} \quad -(1-\alpha) f = \frac{2,303}{b_k}$$

Dit gesubstitueerd in 2.2.16 levert:

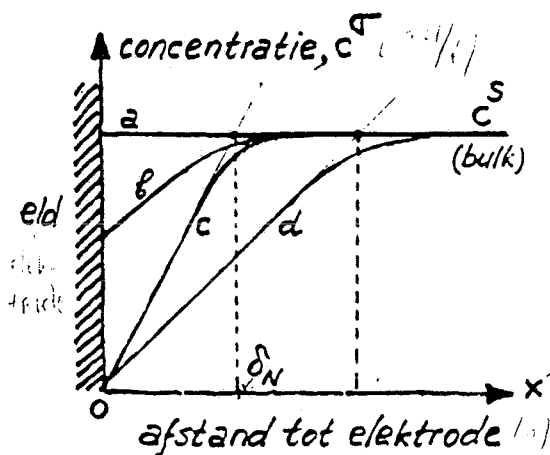
$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{2,303 \eta}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2,303 \eta}{|b_k|}\right) \right] \quad (2.3.9)$$

Formule 2.3.9 kan nog iets vereenvoudigd worden door hem in machten van tien te schrijven:

$$i = i_0 \left[10^{(\eta/b_a)} - 10^{(\eta/|b_k|)} \right] \quad (2.3.10)$$

2.4 Diffusiepolarisatie

Er is sprake van diffusiepolarisatie wanneer de elektrode reacties zo snel zijn, dat de aanvoer van de reaktanten de "overall" reactiesnelheid gaat bepalen. Ten gevolge van de snelle reacties aan het grensvlak elektrode/electrolyt en het trage stoftransport, ontstaan er concentratiegradiënten van de bulk naar het grensvlak toe. Figuur 2.4.1 geeft schematisch deze concentratieprofielen weer.



Figuur 2.4.1 Concentratieprofielen ten gevolge van diffusiepolarisatie in het grensvlak elektrode/electrolyt.

Profiel a in figuur 2.4.1 geeft de situatie weer indien er geen diffusiepolarisatie optreedt. ($C^s = C^s$)

Profiel b geeft de situatie weer waarbij de grenslaag uitgeput raakt aan reaktanten en bij profiel c is de grenswaarde bereikt van totale uitputting ($C^s = 0$). De optredende diffusie laag wordt de "Nernstse diffusie laag" (δ_N) genoemd. Bij profiel d gaat de uitputting van reaktanten zodanig door, dat de grenslaag in de tijd groeit.

Door diffusiepolarisatie kunnen de stroomdichtheden bij stijgende polarisatie niet steeds groter worden. Zij zijn gebonden aan een maximum, de limietstroomdichtheid (i_l), die bereikt wordt bij volledige uitputting van de grenslaag (profiel c).

Wij kunnen voor deze limietstroomdichtheid een vergelijking afleiden die bepaald wordt door het stoftransport.

Volgens de eerste wet van Fick geldt:

$$j_i = -D_i \frac{(C^s - C^s)}{\delta_N} \quad (2.4.1)$$

j_i = stofflux van component i in mol/m².s,
 D_i = diffusiecoëfficiënt component i in m²/s

Component i is een reaktant, die de reactie bepaald, bijvoorbeeld O₂ als oxydator. Via de wet van Faraday is de stofflux gerelateerd aan de stroomdichtheid:

$$i_i = nFj_i \quad (2.4.2)$$

De limietstroomdichtheid wordt bereikt indien $C^s = 0$, dus:

$$i_l = \frac{nFD_i C^s}{\delta_N} \quad (2.4.3)$$

Voor profiel d kan ook een vergelijking voor de limietstroomdichtheid worden afgeleid. We moeten nu echter rekening houden met het instationaire karakter van de "Nernstse diffusie laag" (δ_N). Dit kan met de tweede wet van Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.4.4)$$

Randvoorwaarden $t = 0$: $x = 0$ $C = C^s$
 $t > 0$: $x = 0$ $C = C$
 $x \rightarrow \infty$ $C = C^s$

Oplossing beschreven in bijlage 2 levert de gradient ($\frac{\partial c}{\partial x}$) bij $x=0$:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C^s - C}{\sqrt{\pi D t}} \quad (2.4.5)$$

Uit 2.4.1 en 2.4.5 volgt $\delta_N = \sqrt{\pi D t}$ (2.4.6)

De limietstroomdichtheid wordt door combinatie van 2.4.3 en 2.4.5:

$$i_1 = \frac{nFD^{1/2} C^s}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.4.7)$$

De limietstroomdichtheid blijkt dus met de tijd te dalen. De stroomdichtheid-potentiaal relatie voor zuivere doorgangspolarisatie (2.2.16) moet aangepast worden, indien met diffusie-polarisatie rekening gehouden moet worden:

$$i = i_0 \left(1 - \frac{i}{i_{1,a}} \right) 10^{\eta/b_a} - \left(1 - \frac{i}{i_{1,k}} \right) 10^{-\eta/b_k} \quad (2.4.8)$$

$$\begin{aligned} i_{1,a} &= \text{anodische limietstroomdichtheid (A/cm}^2\text{)} \\ i_{1,k} &= \text{kathodische limietstroomdichtheid (A/cm}^2\text{)} \end{aligned}$$

Vergelijking 2.4.8 is een impliciet verband in i , die expliciet te schrijven is:

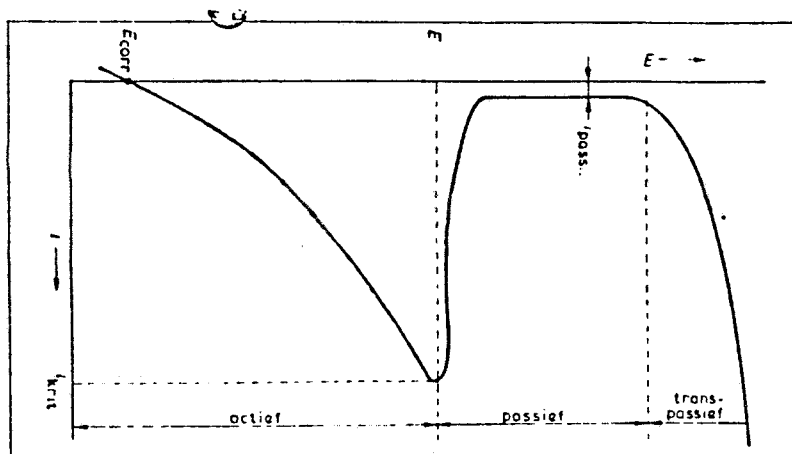
$$i = \frac{i_0 10^{\eta/b_a} - i_0 10^{-\eta/b_k}}{1 + \frac{i_0}{i_{1,a}} 10^{\eta/b_a} - \frac{i_0}{i_{1,k}} 10^{-\eta/b_k}} \quad (2.4.9)$$

Hieruit blijkt dat bij kleine i_0 ten opzichte van de limietstroomdichtheden 2.4.9 overgaat in 2.3.10, de vergelijking voor zuivere doorgangspolarisatie.

Indien $i_0 > i_1$ is zelfs bij de kleinste overspanningen al sprake van diffusie-polarisatie. Bij i_0 groot is de reactie snel, zodat het stoftransport'le aanvoer van reaktanten niet in de pas kan laten lopen met de reactie van de reaktanten. Het stoftransport is bepalend voor de "overall" reactiesnelheid.

2.5 Passivering

Een bijzondere vorm van de polarisatiekromme doet zich voor bij passivering van een metaal. Aanvankelijk gaat het metaal bij anodische polarisatie met toenemende snelheid in oplossing (actief gebied), maar bij een bepaalde elektrodepotentiaal (passiverings-potentiaal) daalt de stroomdichtheid tot zeer lage waarden (passief gebied). De oorzaak hiervan is de bedekking van het metaaloppervlak met een zeer dunne oxydehuid, die het ion-transport van en naar het metaaloppervlak vrijwel onmogelijk maakt. Dit veroorzaakt de lage corrosie van het metaal. Figuur 2.5.1 geeft een passiveringskromme weer van staal in water. Roestvast staal ontleent zijn corrosiebestendigheid aan passivering.



Figuur 2.5.1 Passiveringskromme van staal in water.

2.6 De Stern-Geary relatie

Stern en Geary (1) hebben een relatie afgeleid gebaseerd op de vergelijking voor zuivere doorgangspolarisatie, ter bepaling van de polarisatie-weerstand (R_p). Deze R_p is weer een maat voor de corrosiesnelheid.

Zoals reeds vermeld in paragraaf 2.1, stelt zich bij het corrosieproces een mengpotentialaal in, die de corrosiepotentialaal wordt genoemd (E_{corr}). De totale stroomdichtheid (i_{tot}) is bij $E=E_{corr}$ nul. Voor de reacties, vermeld in paragraaf 2.1 geldt voor i_{tot} :

$$i_{tot} = i_1 + i_2 \quad (2.6.1)$$

$$\text{waarbij } i_1 = i_{1a} + i_{1k} \text{ en } i_2 = i_{2a} + i_{2k} \quad (2.6.2)$$

Volgens Stern en Geary zijn i_{1k} en i_{2a} te verwaarlozen, indien de corrosiepotentialaal voldoende ver verwijderd is van de evenwichtspotentialen van de afzonderlijke redoxreacties. Fysisch gezien komt dit er op neer dat de metaaldepositie verwaarloosd wordt en bij bijvoorbeeld zuurstof als oxydator, de oxydatie van water tot O_2 . Met deze aanname wordt 2.6.1 gereduceerd tot:

$$i_{tot} = i_{1a} - |i_{2k}| \quad (2.6.3)$$

Toepassing van de vergelijking voor zuivere doorgangspolarisatie, formule 2.3.9, levert:

$$i_{\text{tot}} = i_{01} \exp\left(\frac{2,303 \cdot (E - E_{\text{eq},1})}{b_{1a}}\right) - i_{02} \exp\left(\frac{2,303 \cdot (E_{\text{eq},2} - E)}{b_{2k}}\right) \quad (2.6.4)$$

$$E_{\text{eq},1} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$$

$$E_{\text{eq},2} = E_{\text{OX/RED}}$$

i_{01} = Uitwisselingsstroomdichtheid van reactie 1 (de oxydatie van het metaal)

i_{02} = Uitwisselingsstroomdichtheid van reactie 2 (de reductiereactie)

Bij $E = E_{\text{corr}}$ geldt $i_{\text{tot}} = 0$ en met behulp van 2.6.4 volgt nu:

$$i_{1a} = i_{2k} = i_{\text{corr}} \quad (2.6.5)$$

en

$$i_{\text{corr}} = i_{01} \exp\left(\frac{2,303(E_{\text{corr}} - E_{\text{eq},1})}{b_{1a}}\right) = i_{02} \exp\left(\frac{2,303(E_{\text{eq},2} - E_{\text{corr}})}{b_{2k}}\right) \quad (2.6.6)$$

Met behulp van 2.6.6 kunnen we i_{01} en i_{02} elimineren uit 2.6.4 en samen met $\eta = E - E_{\text{corr}}$ levert dit:

$$i_{\text{tot}} = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{2,303\eta}{b_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{-2,303\eta}{b_{2k}}\right) \right] \quad (2.6.7)$$

Formule 2.6.7 is de mathematische beschrijving van de polarisatiekromme geldend voor de corrosie van een metaal in een waterige oplossing.

De polarisatiweerstand R_p is gedefinieerd als de helling van de polarisatiekromme bij de P corrosiepotentiaal. Deze helling kan bepaald worden door differentiatie van 2.6.7 :

$$R_p^{-1} = \left(\frac{di}{d\eta}\right)_{\eta=0} = 2,303 i_{\text{corr}} \left(\frac{1}{b_{1a}} + \frac{1}{b_{2k}}\right) \quad (2.6.8)$$

Hieruit is i_{corr} eenvoudig te herleiden:

$$i_{\text{corr}} = \left(\frac{b_{1a} \cdot b_{2k}}{b_{1a} + b_{2k}}\right) \cdot \frac{1}{2,303 R_p} \quad (2.6.9)$$

Dit is de zogenaamde Stern-Geary relatie en vormt de basis van de polarisatiweerstandsmethode ter bepaling van de corrosiesnelheid.

2.7 De geldigheid van de Stern-Geary relatie

De Stern-Geary relatie (2.6.7) is afgeleid onder een zestal voorwaarden:

- 1) De vergelijkingen betreffende elektrochemische kinetiek (2.6.2) zijn toepasbaar.
- 2) Er is geen ohmse weerstand in het electrolyt en in de oppervlaktesfilm.
- 3) Er is geen diffusie-polarisatie.
- 4) De corrosiepotentiaal is voldoende ver verwijderd van de evenwichtspotentialen, $E_{eq,1}$ en $E_{eq,2}$, van de optredende reacties.
- 5) Het gehele metaal functioneert tegelijk als anode en kathode zonder afzonderlijke anodische en kathodische plaatsen. (Uniforme corrosie).
- 6) Er treden geen secundaire elektrochemische reacties op.

De voorwaarde 4 betreffende het voldoende ver verwijderd zijn van de corrosiepotentiaal van de evenwichtspotentialen van de optredende reacties, is onderzocht door Mansfeld en Oldham(3). Zij kwantificeerden deze voorwaarde en gaven alternatieve benaderingen, indien afgeweken wordt van voorwaarde 4:

$$R_p^{-1} = \begin{cases} i_{corr} \left(\frac{2,303}{b_{1a}} + \frac{2,303}{b_{2k}} + \frac{1}{\Delta E_1} - \frac{n_1 F}{2RT} \right), & n_1 \Delta E_1 < \frac{2RT}{F} & (2.7.1a) \\ i_{corr} \left(\frac{2,303}{b_{1a}} + \frac{2,303}{b_{2k}} \right), & n_1 \Delta E_1 > \frac{2RT}{F} < n_2 \Delta E_2 & (2.7.1b) \\ i_{corr} \left(\frac{2,303}{b_{1a}} + \frac{2,303}{b_{2k}} + \frac{1}{\Delta E_2} - \frac{n_2 F}{RT} \right), & n_2 \Delta E_2 < \frac{2RT}{F} & (2.7.1c) \end{cases}$$

$$\Delta E_1 = E_{corr} - E_{eq,1}$$

$$\Delta E_2 = E_{eq,2} - E_{corr}$$

Formule 2.7.1b is de reeds afgeleide Stern-Geary relatie. Formule 2.7.1a en 2.7.1c kunnen toegepast worden, indien E_{corr} dichtbij $E_{eq,1}$ respectievelijk $E_{eq,2}$ ligt. Het probleem bij de toepassing van 2.7.1a en 2.7.1c vormt het feit dat ΔE_1 en ΔE_2 nauwkeurig bekend moeten zijn. Dit is meestal niet het geval. De formules kunnen wel gebruikt worden om de fout af te schatten, die optreedt als gevolg van een extra oxydatie of reductiereactie.

3. Kwantitatieve elektrochemische integrale corrosiesnelheidsmeetmethoden.

3.1 Inleiding.

De corrosiesnelheid kan op vele manieren bepaald worden. De oudste techniek betreft expositie proeven gedurende een bepaalde periode. Uit de gewichtsverandering tijdens de expositie periode kan een gemiddelde corrosiesnelheid in g/m².h berekend worden. Ook chemische analyse van het water, bijvoorbeeld bepaling van het ijzergehalte, zou een mogelijkheid zijn ter bepaling van de corrosiesnelheid. Echter voor lage corrosiesnelheden zijn deze methoden nogal onnauwkeuring en tijdrovend. Vandaar dat gezocht is naar andere, betere meettechnieken. Deze lijken gevonden in de elektrochemische corrosiemetingen. Zij combineren de volgende drie voordelen:

1. De methoden zijn direct gecorreleerd met het mechanisme van het corrosieproces.
2. De methoden zijn gevoelig en geven in het algemeen snel informatie.
3. De metingen kunnen uitgevoerd worden, terwijl het corrosieproces verloopt.

Het is daarom niet verwonderlijk dat er de laatste 20 jaar een geweldige toename in publikaties over elektrochemische corrosiesnelheidsmeetmethoden heeft plaatsgevonden.

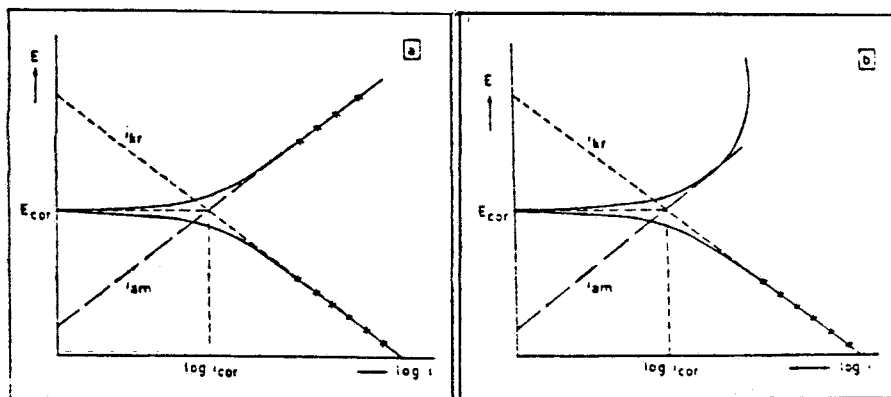
De elektrochemische meetmethoden streven meestal een of meer van de volgende doeleinden na.

1. Het meten van de corrosiesnelheid onder andere in afhankelijkheid van verschillende procescondities.
2. Het verkrijgen van inzicht in het mechanisme van een corrosieproces en de invloed van diverse procesvariabelen hierop.
3. Het vergelijken van relatieve gevoeligheden van legeringen voor lokale corrosievormen.

3.2 Bepaling van de corrosiesnelheid uit de polarisatiecurve.

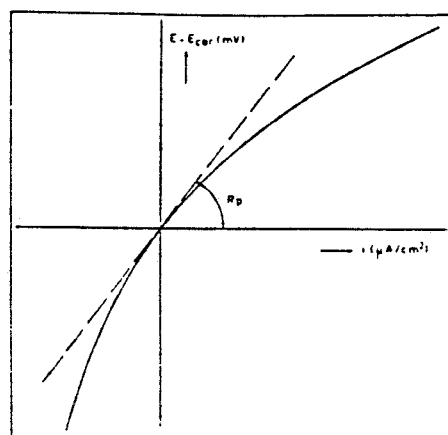
Uit de theorie komt naar voren dat een corrosieproces gekarakteriseerd kan worden met behulp van een polarisatiekromme. Voor de bepaling van de corrosiesnelheid hieruit zijn er 2 basistechnieken.

1. De bepaling van de corrosiesnelheid kan plaatsvinden door middel van Tafellijn-extrapolatie. Uit het snijpunt van de Tafellijnen bij i_{corr} wordt i_{corr} verkregen, die direct gecorreleerd is aan de corrosiesnelheid (Figuur 3.2.1.).
Het feit dat het snijpunt van de Tafellijnen i_{corr} oplevert volgt uit het oplossen van de 2 vergelijkingen (2.3.4) en (2.3.7.) met $i_o = i_{corr}$ bij $\eta = 0$.



Figuur 3.2.1 Tafellijn-extrapolatiemethode. Extrapolatie van de Tafellijnen naar het snijpunt levert i_{corr} (a). Indien één der Tafellijnen niet bruikbaar is, kan de extrapolatie worden uitgevoerd tot het nivo van E_{corr} (b).

- De bepaling van de corrosiesnelheid kan plaatsvinden door middel van polarisati weerstandsmeting (R_p). De polarisati weerstand is gedefiniëerd als de helling van de polarisatiecurve bij de corrosiepotentiaal. (figuur 3.2.2) Toepassing van de Stern-Gearly relatie (formule 2.6.9) levert dan direkt de corrosiestroomdichtheid i_{corr} .



Definitie van de polarisati weerstand (R_p)

Figuur 3.2.2 De polarisati weerstandsmetmethode.

Nadeel van de eerste methode (tafellijn-extrapolatiemethode) is het feit, dat relatief grote stromen toegepast moeten worden, die een andere corrosiekinetiek kunnen veroorzaken dan die dicht bij de corrosiepotentiaal. De stromen in het Tafelgebied zijn 10 à 100 maal groter dan de corrosiestroom. Hierdoor kan tevens het oppervlak van het proefmonster

ten gevolge van de grotere corrosie sterk veranderen. De polarisatie-weerstandsmethode ondervangt deze nadelen, doordat slechts een geringe polarisatie vereist wordt. De moeilijkheid bij deze methode is het bepalen van de Tafelhellingen, indien deze niet bekend zijn uit de literatuur of andere metingen. De Tafelhellingen (b_a en b_k) zijn nodig om via formule 2.6.9 de corrosiestroomdichtheid te bepalen. Paragraaf 3.3 bespreekt een aantal methoden om uitgaande van de gemeten polarisatie-curve bij geringe polarisatie (± 20 mV) de Tafelhellingen te berekenen.

3.3 De bepaling van de Tafelhellingen uit de lineaire polarisatiekromme.

De polarisatieweerstandsmethode ter bepaling van de polarisatie-weerstand wordt ook wel de lineaire polarisatiemethode genoemd. Dit vanwege het feit dat de polarisatiecurve rond de corrosiepotentiaal vaak als lineair beschouwd kan worden. Uit deze curve bij geringe polarisatie kunnen de Tafelhellingen bepaald worden zonder dat extra gegevens nodig zijn. Er bestaan zowel grafische als mathematische methoden.

Mansfeld (5) beschrijft een grafische manier:

- 1) Zet $2,303 \cdot R_p \cdot i$ uit tegen $\eta = E - E_{\text{corr}}$.
- 2) Bepaal met behulp van "curve fitting" de Tafelhellingen b_a en b_k , gebruikmakend van de theoretische curve (formule 2.6.7).^a

De theoretische curve kan geschreven worden volgens 2.6.7 en 2.6.9 :

$$i = \frac{b_a \cdot b_k}{b_a + b_k} \cdot \frac{1}{R_p \cdot 2,3} \left\{ \exp\left(\frac{2,303\eta}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2,303\eta}{b_k}\right) \right\} \quad (3.3.1)$$

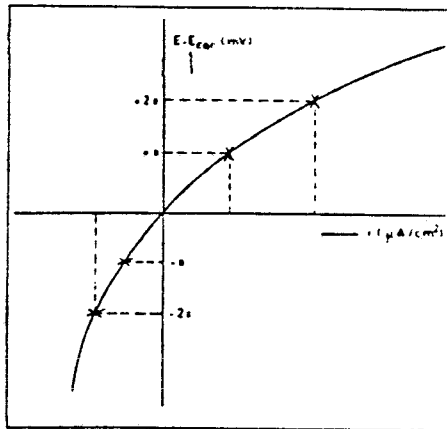
Dit kan herschreven worden tot:

$$2,303 \cdot R_p \cdot i = \frac{b_a \cdot b_k}{b_a + b_k} \left\{ \exp\left(\frac{2,303\eta}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2,303\eta}{b_k}\right) \right\} \quad (3.3.2)$$

De rechterterm in formule 3.3.2 hangt slechts van de Tafelhellingen en de overpotentiaal η af. Door het variëren van b_a en b_k kan de theoretische curve 3.3.2 tot dekking gebracht worden met de experimentele curve. Dit zogenaamde "curve fitten" levert de benodigde b_a en b_k op.

Nadeel van deze grafische methode is dat het nauwkeurig "fitten" van de experimentele curve met de theoretische vaak resulteert in het "fitten" van meetfouten, die onvermijdelijk in de experimentele curve verborgen zitten. Tevens neemt het "fitten" veel tijd in beslag, want er zijn nogal wat combinaties van Tafelhellingen mogelijk. Een snellere methode om achter de waarden van de Tafelhellingen te komen, is een mathematische methode van LeRoy (12).

Leroy (12) beschrijft een zogenaamde 4-puntsmethode. Hierbij zijn zowel in anodische als in kathodische richting van de polarisatiecurve twee punten nodig. Na de keuze van een η overpotentiaal zijn de andere punten $-\eta$, -2η en 2η . Figuur 3.3.1 geeft de keuze van de punten weer.



Figuur 3.3.1 Schematische voorstelling van de keuze van de 4 punten bij de 4-puntsmethode volgens LeRoy(5).

LeRoy definiëert de volgende grootheden:

$$D = \left(\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_k} \right) \quad (3.3.3)$$

$$R = \frac{i_{2x}}{i_x} \quad (3.3.4)$$

i_{2x} = de stroomdichtheid bij $\eta = 2x$

i_x = de stroomdichtheid bij $\eta = x$

Met behulp van 2.3.10 kan voor de stroomdichtheid geschreven worden:

$$i = i_{\text{corr}} \left(10^{\eta/b_a} - 10^{-\eta/b_k} \right) \quad (3.3.5)$$

Mathematisch valt te herleiden dat D met behulp van 3.3.5 een te meten grootheid is:

$$D = \left(\frac{1}{x} \log \left(\frac{-i_x}{i_{-x}} \right) \right) \quad (3.3.6)$$

Combinatie van 3.3.4 en 3.3.6 maakt eliminatie van b_a mogelijk en levert een kwadratische vergelijking in $10^{x/b_k}$ die oplosbaar is.

$$R = 10^{xD} \cdot 10^{x/b_k} + 10^{-x/b_k} \quad (3.3.7)$$

De oplossing luidt:

$$10^{x/b_k} = \frac{R_x + \sqrt{R_x^2 - 4 \cdot 10^{xD}}}{2 \cdot 10^{xD}} \quad (3.3.8)$$

Indien x is positief moet de (+) wortel en indien x is negatief moet de (-) wortel getrokken worden.

Uit 3.3.8 kan b_k berekend worden:

$$b_k = \frac{x}{\log\left(\frac{R_x + \sqrt{R_x^2 - 4 \cdot 10^{xD}}}{2 \cdot 10^{xD}}\right)} \quad (3.3.9)$$

Met 3.3.3 kan ook b_a berekend worden:

$$b_a = \left(\frac{1}{b_k} + D\right)^{-1} \quad (3.3.10)$$

Nadeel van de methode van LeRoy is de grote onnauwkeurigheid van D. In D worden twee getallen van dezelfde grootte orde van elkaar afgetrokken. Dit resulteert in een grote fout in D en dat leidt op zijn beurt al gauw tot irreële oplossingen in 3.3.8. Om dit te ondervangen hebben we naar een andere vorm gezocht van D om een grotere nauwkeurigheid te bereiken. Daartoe definiëren we:

$$B^{-1} = 2,303 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_k}\right) \quad (3.3.11)$$

$$R_x = \frac{i-2x}{i-x} \quad \text{en} \quad R_{-x} = \frac{i-2x}{i-x} \quad (3.3.12)$$

De truc is dat het produkt $R_x \cdot R_{-x}$ met behulp van 3.3.5 een oplossing voor B^{-1} levert, omdat het een kwadratische vergelijking in $10^{xB^{-1}}$ is.

$$10^{2xB^{-1}} + (2 - R_x \cdot R_{-x}) 10^{xB^{-1}} + 1 = 0 \quad (3.3.13)$$

De oplossing levert direct een waarde voor B^{-1} :

$$B^{-1} = \frac{\log\left(\frac{-(2 - R_x \cdot R_{-x}) + \sqrt{(2 - R_x \cdot R_{-x})^2 - 4}}{2}\right)}{x} \quad (3.3.14)$$

Voordeel van deze methode is, dat ter berekening van de corrosiestroomdichtheid de afzonderlijke Tafelhellingen niet bekend hoeven te zijn. Substitutie van B in formule 2.6.9 (Stern-Geary relatie)

levert direkt de corrosiestroomdichtheid:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (3.3.15)$$

De Tafelhellingen kunnen berekend worden uit B^{-1} en R_x . Combinatie van beide formules levert eliminatie van b_a .

$$b_k = \frac{x}{\log\left(\frac{10^{x/B} + 1}{R_x}\right)} \quad (3.3.16)$$

$$b_a = \left(\frac{1}{2,303 \cdot B} - \frac{1}{b_k}\right)^{-1} \quad (3.3.17)$$

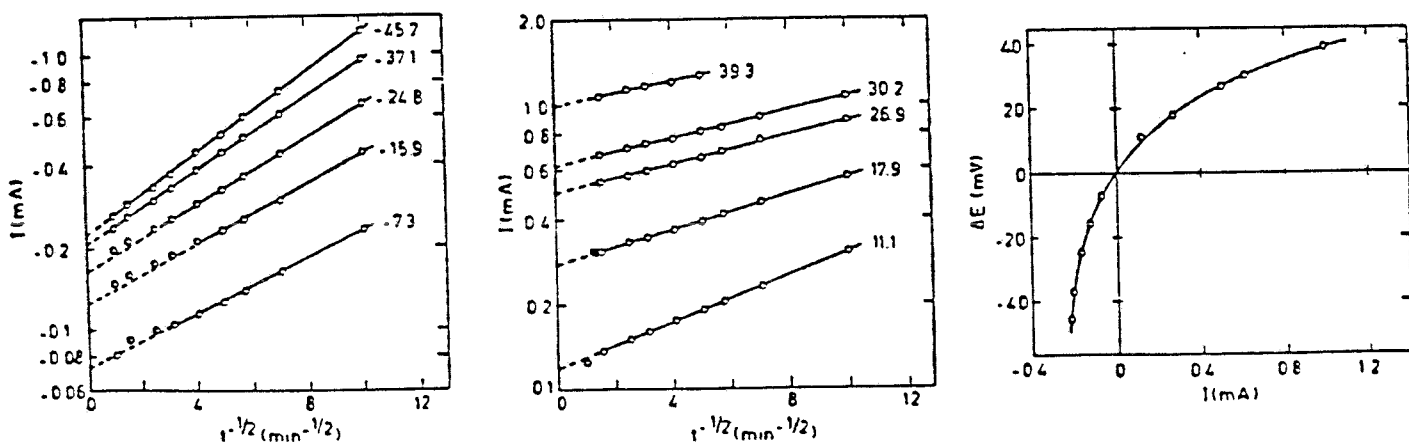
Met behulp van een computer kan met de benodigde polarisatie gegevens de corrosiesnelheid snel, eenvoudig en nauwkeurig bepaald worden. De berekende Tafelhellingen kunnen als startwaarden dienen voor de "curve fitting" methode. Hiermee kan achteraf gecontroleerd worden in hoeverre de mathematische curve overeen komt met de experimentele. Dit geeft eveneens een indicatie omtrent de nauwkeurigheid van de berekende waarden. De Tafelhellingen blijken bij maximale variatie binnen hun praktische waarden de corrosiesnelheid slechts een factor twee te veranderen. Dit hangt samen met feit dat de corrosiestroomdichtheid berekend wordt via formule 3.3.15, waar het produkt B van de Tafelhellingen gebruikt wordt. Bij maximale variatie van b_a en b_k varieert het produkt B veel geringer. Vaak is het slechts nodig om de corrosiesnelheid binnen een factor twee te kennen. Daarom wordt ook wel een B-waarde aangenomen. Voor roestvaste staalsoorten blijkt uit een groot aantal metingen een gemiddelde B-waarde van 25 ± 7 mV goed te voldoen (14).

3.4 Meetmethoden ter bepaling van de polarisatiecurve

Het meten van de polarisatiecurve kan geschieden met meetprobes met twee of drie elektroden. We onderscheiden de twee- en drie-elektrodenmethode. Bij beide methoden spelen de wijze en de snelheid van polariseren een wezenlijke rol. De polarisatiecurve kan geregistreerd worden door of de potentiaal te sturen en de bijbehorende stroom te meten of de stroom te sturen en de bijbehorende potentiaal te meten. De sturingsvariabele kan nog continu of discontinu gevarieerd worden, dat wil zeggen de potentiaal of de stroom kan met een bepaalde snelheid gevarieerd worden of gedurende een bepaalde tijd op een constante waarde gehouden worden. Indien continu gevarieerd wordt, spreken we van dynamisch en bij discontinu variëren van statisch polariseren. Indien de potentiaal gestuurd wordt, kunnen we spreken van potentio-dynamisch of -statisch polariseren en bij sturing van de stroom van galvanodynamisch of -statisch polariseren.

Een galvanostatische meting is met betrekkelijk eenvoudige apparatuur (een voedingsapparaat van hoog vermogen en een grote weerstand) uit te voeren. Een potentiostatische meting daarentegen is slechts uit te voeren met een ingewikkeld, elektronisch apparaat: een zogenaamde potentiostaat. In principe leveren beide metingen dezelfde polarisatiecurve op, hoewel bij passiviteitsverschijnselen aan de elektrode slechts potentiostatisch gemeten kan worden. Bij één i horen in het passieve gebied namelijk zeer vele E -waarden. (figuur 2.5.1). Het liefst worden de metingen dynamisch uitgevoerd, omdat dat het snelst werkt. Wil echter het gemeten i, E -verband representatief zijn voor de stationaire polarisatiecurve, dan moet de snelheid, waarmee de sturingsvariabele verloopt (scansnelheid), klein zijn ten opzichte van de optredende elektrodereacties. Een te grote scansnelheid uit zich bij cyclische polarisatie in een hysteresis van de polarisatiecurve. Een meting dient voldoende lange tijd te worden uitgevoerd, teneinde de stationaire toestand te bereiken. Een probleem hierbij kan zijn dat de stationaire toestand aan het metaaloppervlak wordt verstoord door de meting zelf. Dergelijke storingen kunnen zich bijvoorbeeld voordoen bij met corrosieproducten bedekte oppervlakken, waar men in de praktijk dikwijls mee te maken heeft. Naast de trage instelling van de stationaire toestand kan ook een verschuiving van de corrosiepotentiaal tijdens de meting optreden. Dit effect zou juist pleiten voor een snelle scansnelheid. Als optimum wordt bij potentiodynamische metingen een scansnelheid van 0,6 V/uur genomen.

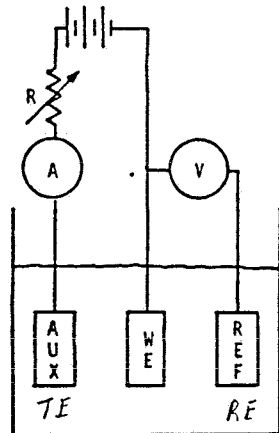
Om aan deze bezwaren tegemoet te komen is ook geprobeerd de gewenste stationaire meetwaarden af te leiden uit niet-stationaire metingen. Bijvoorbeeld is bij de corrosie van ijzer in een NaCl-oplossing gevonden, dat, wanneer bij potentiostatische metingen de logaritme van de stroom uitgezet wordt tegen de meettijd tot de macht $-\frac{1}{2}$, een rechte lijn wordt verkregen. (figuur 3.4.1). Door extrapolatie van deze lijn naar $t^{-\frac{1}{2}}=0$ wordt de gewenste waarde van de stroom bij $t = \text{oneindig}$ bij de toegepaste potentiaal verkregen.



Figuur 3.4.1 Experimentele gegevens verkregen bij kathodische (a) en anodische (b) polarisatie. Figuur (c) is gebaseerd op de gegevens van curve a en b, geëxtrapoléerd naar $t^{-\frac{1}{2}}=0$.

3.4.1 De drie elektrodenmethode

De drie elektrodenmethode wordt uitgevoerd zoals aangegeven in figuur 3.4.1.1. De drie elektroden zijn respectievelijk een werkelektrode (WE), een tegenelektrode (TE) en een referentie-elektrode (RE).

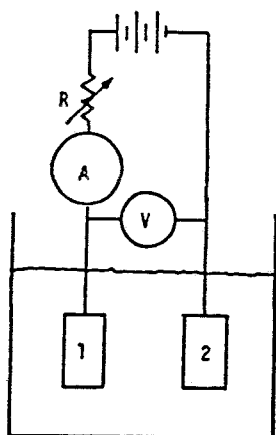


Figuur 3.4.1.1 De drie elektrodenmethode-meetopstelling.

De werkelektrode is gemaakt van het materiaal waarvan de corrosie onderzocht wordt. De tegenelektrode is aanwezig om voor de stroomdoorgang te zorgen tijdens het polarisatie-experiment. De referentie-elektrode wordt gebruikt om de potentiaal van de werkelektrode te meten. Hiervoor wordt vaak een verzadigde calomelektrode of een zilver-zilverchloride elektrode toegepast. Het circuit heeft twee delen: een stroomregelend gedeelte bestaande uit een stroombron, een variabele weerstand en een ampèremeter en een potentiaal regelend gedeelte bestaande uit de voltmeter en de referentie-elektrode.

3.4.2 De twee elektrodenmethode

Bij de twee elektrodenmethode is de referentie-elektrode afwezig. Als elektroden worden twee identieke materialen gebruikt. De potentiaal van de elektroden wordt ten opzichte van elkaar gemeten, dat wil zeggen bepaald door het potentiaalverschil tussen beide elektroden. Een stroomdoorgang betekent dat de ene elektrode kathodisch en de andere elektrode anodisch gepolariseerd wordt. Schematisch ziet de opstelling eruit zoals weergegeven in figuur 3.4.2.1



Figuur 3.4.2.1 De twee elektrodenmethode-meetopstelling.

3.4.3 Vergelijking tussen de twee en drie elektrodenmethoden.

Bandy en Jones(9) hebben de twee en drie elektrodenmethoden met elkaar vergeleken. Zij presenteren een tabel waarin een overzicht wordt gegeven van de fouten bij de twee methoden en bij verschillende Tafelhellingen (Tabel 3.4.3.1)

In alle gevallen blijkt de fout bij de twee elektrodenmethode lager te zijn dan die bij de drie elektrodenmethode. Dit hangt samen met het feit dat bij de bepaling van i_{corr} bij de twee elektrodenmethode i_{corr} het resultaat is van een middelingsmethode. Deze middeling is noodzakelijk, omdat de corrosiepotentiaal meestal niet nul is. Normaal zou je verwachten dat de corrosiepotentiaal nul is, omdat de potentiaal van ~~de werkelektrode~~ gemeten wordt ~~ten opzichte van een identieke elektrode~~ (potentiaalverschil nul). Dat de corrosiepotentiaal toch niet nul is hangt samen met geringe oppervlak verschillen, die de twee elektroden hebben.

De middelingsmethode komt erop neer dat eerst een stroom in één richting wordt gestuurd, zodanig dat het potentiaalverschil tussen beide elektroden 20 mV bedraagt. De stroom die hiervoor nodig is noemen we U_1 . Vervolgens keren we de stroomrichting om en stellen weer een potentiaalverschil in van 20 mV. De stroom hiervoor nodig noemen we U_2 . Het gemiddelde van U_1 en U_2 is evenredig met de corrosiesnelheid. Ter berekening van i_{corr} gebruiken we de volgende formules, gebaseerd op Stern en Geary:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{B}{2,303 \cdot i_{corr}} \quad (3.4.3.1)$$

waarbij $\Delta E = 20 \text{ mV}$ en $\Delta i = \frac{U_1 + U_2}{2}$

Tabel 3.4.3.1. Foutenpercentages bij lineaire polarisatiweerstands-
metingen volgens Bandy en Jones (9).
Vergelijking tussen de drie en twee elektrodenmethode.

$$\delta' (\%) = \left(\frac{i(\text{linear}) - U(\text{average})}{i(\text{linear})} \right) \cdot 100\%$$

$$\text{error } \delta (\%) = \frac{\{i(\text{linear}) - i_{\text{app}}(\text{anodic or cathodic})\} 100}{i(\text{linear})}$$

Tafel Constants	% Error δ at $\Delta E = 10$ mV (3 Electrode Method)		% Error δ' at $\Delta E = 20$ mV ⁽¹⁾ (2 Electrode Method)
	Anodic	Cathodic	
$\beta_a = 118$ mV $\beta_c = 118$ mV	-0.8 (-0.82) ⁽²⁾	-0.8 (-0.82)	-0.82
$\beta_a = 30$ mV $\beta_c = 118$ mV	-37.4 (-38.6)	+21.6 (+21.8)	+6.5
$\beta_a = 30$ mV $\beta_c = \infty$	-49.6 (-50.7)	+29.9 (+30.1)	+15.8
$\beta_a = \infty$ $\beta_c = 118$ mV	+9.4 (+9.0)	-10.2 (-10.6)	+1.1

⁽¹⁾ Assuming that corrosion potentials, corrosion rates, and Tafel constants are identical for the 2 electrodes

⁽²⁾ Using Mansfeld's analysis. ¹¹

De middeling verloopt iets anders, indien het potentiaalverschil tussen beide elektroden vanaf $i=0$ reeds meer dan 20mV bedraagt. De stroom wordt dan slechts in één richting aangelegd. Eerst wordt een stroom aangelegd om een potentiaaldaling tot 20mV te bereiken (U_1) en daarna wordt de stroom vergroot, zodanig dat de potentiaal nul wordt en weer stijgt to 20mV (U_2). De gemiddelde stroom Δi wordt nu:

$$\Delta i = \frac{U_2 - U_1}{2} \quad (3.4.3.2)$$

De fout bij de anodische polarisatie is tegengesteld aan die bij de kathodische. Dankzij de middelingsmethode vindt een zekere mate van compensatie van fouten plaats. Daarom is de fout bij de twee elektrodenmethode lager dan die bij de drie elektrodenmethode. De fout bij de drie elektrodenmethode kan echter verlaagd worden door de polarisatie van ± 10 mV naar ± 5 mV te reduceren. Deze geringere polarisatie veroorzaakt een geringere afwijking van lineair gedrag bij de berekening van de polarisati weerstand en zodoende in de fout . Nadeel van deze geringe polarisatie is, dat willekeurige fluctuaties van de corrosiepotentiaal ter grootte van enkele millivolts een nauwkeurige potentiaal meting bemoeilijken. Het grootste nadeel van de twee elektrodenmethoden is het verschillend zijn van de corrosiesnelheid van de twee identieke elektroden. Dit ondanks het feit dat de corrosiepotentialen nagenoeg gelijk zijn. Hoe groter het verschil in corrosiesnelheid tussen beide elektroden hoe groter het afwijkingpercentage van de gemiddelde corrosiesnelheid.

Bandy en Jones trekken de volgende conclusies:

- 1) Indien de Tafelhellingen, b_a en b_k ongelijk zijn wijkt de polarisatiecurve af van lineariteit. Dit betekent dat, wanneer de polarisatiecurve toch als lineair wordt aangenomen, er een fout optreedt, die steeds groter wordt naarmate de Tafelhellingen meer van elkaar verschillen.
- 2) Bij elektrochemisch identieke elektroden vertoont de twee elektrodenmethode minder afwijking van lineariteit dan de drie elektrodenmethode.
- 3) De twee elektrodenmethode is moeilijker te interpreteren, wanneer de twee elektroden onderling verschillende corrosiesnelheid hebben in hetzelfde experiment.
- 4) De fout kan bij de drie elektrodenmethode aanzienlijk verminderd worden door de polarisatie te beperken tot ± 5 mV in plaats van tot ± 10 mV.
- 5) De fouten van 50% of minder kunnen van geen belang zijn in vele industriële situaties waar kwalitatieve of relatieve vergelijkingen van de corrosiesnelheden voldoende zijn

In ons onderzoek is gekozen voor de drie elektrodenmethode uit praktische overwegingen. Met deze methode kunnen we namelijk twee materialen tijdens hetzelfde experiment testen. Dit betekent een aanzienlijke tijdsbesparing.

3.4.4 Nauwkeurighedsanalyse van de lineaire polarisatiemeetmethode.

LeRoy(7) presenteert figuren waarmee de fout bepaald kan worden waarmee de berekende i_{corr} volgens de lineaire polarisatiemeetmethode afwijkt van de werkelijke i_{corr} . Hij definieert de fout (δ'') als de afwijking tussen de helling van de raaklijn bij $E_{corr}(m_0)$ en de helling bepaald door lineaire regressie van de gemeten polarisatiecurven(m):

$$\delta'' = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (3.4.4.1)$$

Uit de figuren kan bepaald worden hoeveel de overpotential maximaal mag worden om de corrosiestroomdichtheid binnen een bepaalde fout te houden gegeven de Tafelhellingen (figuur 3.4.4.1).

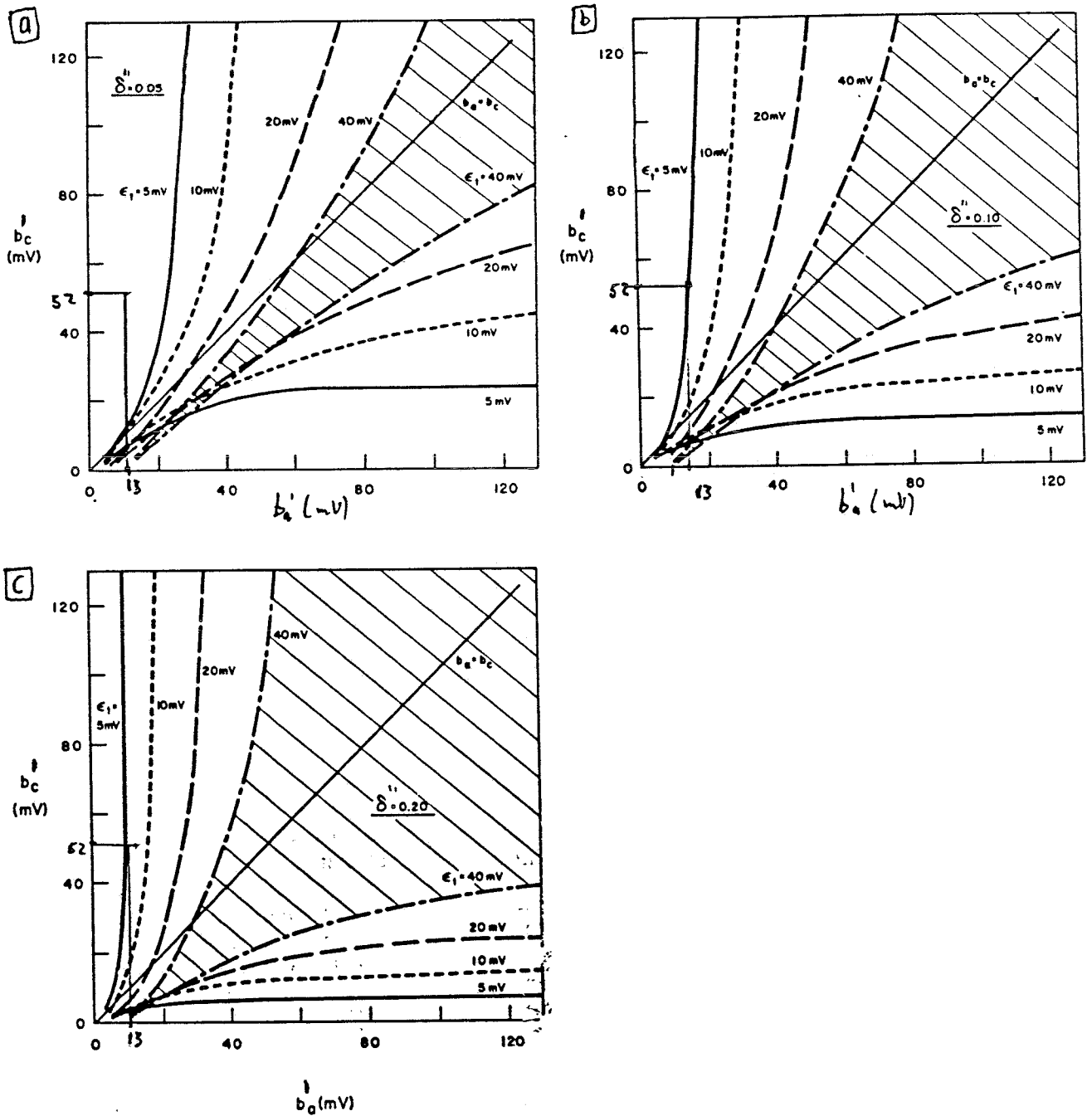
Onderstaand voorbeeld geeft aan hoe de figuren gebruikt moeten worden:

Stel $b_a = 30$ mV en $b_k = 120$ mV.

In de figuren staat niet b_a en b_k uitgezet, maar $b_a/\ln 10$ en $b_k/\ln 10$. Dus $b'_a = 13$ mV en $b'_k = 52$ mV. Door het snijpunt van deze twee waarden op te zoeken in de figuren, kan de afwijking van lineariteit afgeschat worden. Uit figuur(a) blijkt dat de fout bij 5 mV polarisatie groter is dan 0,05. Uit figuur(b) blijkt dat de fout 0,10 bedraagt bij 5 mV polarisatie. Uit figuur (c) tenslotte komt naar voren dat bij 10 mV polarisatie de fout reeds groter is dan 0,20 .

In praktijk zal het gebruik van de figuren hierop neerkomen:

Na het meten van de polarisatiekromme wordt door middel van lineaire regressie een lijn getrokken door de meetpunten ± 10 mV rond de corrosiepotential. De helling hiervan is de polarisatiemeetmethode (R_p). Met behulp van de zelf ontwikkelde vier-puntsmethode worden de Tafelhellingen bepaald. Met deze Tafelhellingen kan in de figuren afgelezen worden wat de afwijking van lineariteit is bij de gebruikte 10 mV polarisatie. Dit geeft dus een indicatie van de fout in de polarisatiemeetmethode.



Figuur 3.4.4.1 Snijpunten van b'_a en b'_k bij welke de corrosiestromen afgeleid van de lineaire polarisatiemethode een fout δ'' zullen hebben van 5% (a), 10% (b) en 20% (c). Het gearceerde gedeelte geeft de matrix van b'_a en b'_k waarbij de polarisatiemeting in het gebied $0 \leq \xi \leq 40$ mV een i_{corr} geeft met een fout kleiner dan de fout δ'' . De fout is nul bij $b'_a = b'_k$. ($b'_a = b_a / \ln 10$; $b'_k = b_k / \ln 10$).

3.4.5 I-R-Drop

Een fout die kan optreden bij de drie elektrodenmethode betreft I-R-Drop. Dit is het optreden van een ongewenste potentiaalval tussen de referentie-elektrode en de werkelektrode ten gevolge van de weerstand van de oplossing (R_{Ω}). Dit resulteert in een gemeten polarisatieweerstand (R_p') die te hoog is. Mansfeld(10) heeft een theoretische analyse uitgevoerd van het effect van niet-gecompenseerde I-R-Drop. Hij komt tot de conclusie dat niet R_{Ω} de fout bepaalt, maar de verhouding R_{Ω}/R_p .

De fout (γ) wordt afgeleid via:

$$i'_{corr} = \frac{B}{R_p'} \quad (3.4.5.1)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3.4.5.2)$$

$$R_p = R_p' - R \quad (3.4.5.3)$$

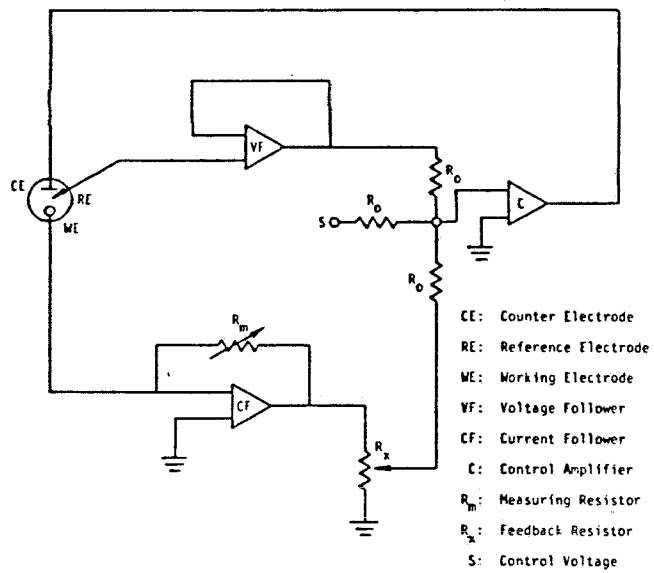
$$\gamma = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i'_{corr}} = \frac{R_{\Omega}}{R_p} \quad (3.4.5.4)$$

Normaliter kan I-R-Drop voorkomen worden door een goede geometrische opstelling van de elektroden, die R_{Ω} minimaliseert. Indien dit niet goed mogelijk is, kan I-R-Drop gecompenseerd worden door R_{Ω} in een apart experiment te meten. Door deze gemeten R_{Ω} af te trekken van R_p' wordt de correcte R_p verkregen.

Indien de Tafelhellingen ook uit de polarisatiecurve gehaald zijn, kan de fout door I-R-Drop meevallen. De bepaalde Tafelhellingen vallen dan namelijk ook te hoog uit en dientengevolge B. Samen met de te hoge R_p' levert dit bij de berekening van i'_{corr} (formule 3.4.5.1) een zekere compensatie van fouten op.

De I-R-Drop kan ook tijdens de metingen zelf gecompenseerd worden. Figuur 3.4.5.1 toont het basis schema voor een potentiostaat, die gebruik maakt van een positieve terugvoer voor I-R-Drop compensatie. Door het aanpassen van de potentiometer (R_x) wordt een signaal proportioneel met een deel van de stroom toegevoerd aan de controle versterker (C). De optimale fractie is die hoeveelheid die correspondeert met de I-R-Drop over de niet-gecompenseerde weerstand ($R_x = R_{\Omega}$). Indien de fractie kleiner is dan het optimum, zal niet alle R_{Ω} gecompenseerd worden. Indien de fractie groter is dan het optimum, zal de cel overgecompenseerd raken en het instrument zal gaan oscilleren. Correcte instelling van R_x is moeilijk en vereist in alle gevallen het gebruik van een oscilloscoop.

Geadviseerd wordt echter I-R-Drop slechts door ervaren onderzoekers te laten uitvoeren. Er kunnen zich redelijk snel instabiliteiten voordoen, die tot volle output van de potentiostaat leiden en zodoende tot destructie van het proefmonster



Figuur3.4.5.1 Basis schakeling voor een potentiostaat met I-R-Drop compensatie.

4. CORROSIESNELHEIDSMEETMETHODEN VOOR LOKALE CORROSIEVORMEN

4.1 Pitting corrosie.

Zoals reeds in de inleiding (1.2) vermeld is is pitting - of putvormingscorrosie een vorm van sterk gelokaliseerde corrosie. Voor het bepalen van de corrosiesnelheid kan geen gebruik gemaakt worden van de reeds beschreven technieken, omdat de corrosie niet homogeen over het oppervlak verdeeld is. De bepaling van de putvormingscorrosiesnelheid kan microscopisch of potentiodynamisch plaatsvinden. Het microscopisch bepalen van de corrosiesnelheid vindt plaats door het meten van de putdimensies. Dit geschiedt met behulp van een microscoop met geijkte focusschaal. De putdiepte is het verschil tussen de schaalwaarden bij de top en de bodem van de put. Aannemende dat de totale putvormingsstroom, I_{pit} (A), de som is van alle individuele putstroomdichtheden, i_j (A/cm²), maal hun oppervlak (S_j), kunnen we de putvormingssnelheid MPY_p berekenen volgens:

$$MPY_p = \frac{K \cdot F^4}{S_e} \cdot \left(\sum_{j=1}^N i_j \cdot S_j \right) \quad (4.1.1.)$$

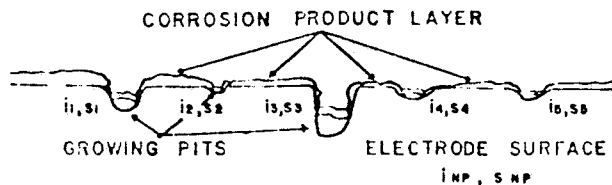
K^4 = Verhouding niet-gepit oppervlak ÷ gepit oppervlak, normaal ongeveer 20.

F^4 = Faraday's constante · conversie factoren (voor eenhedenovereenstemming).

S = Elektrode oppervlak (cm²)

MPY_p = Putvormingssnelheid in mills per jaar.

Figuur (4.1.1.) geeft het oppervlak van een pittende elektrode weer

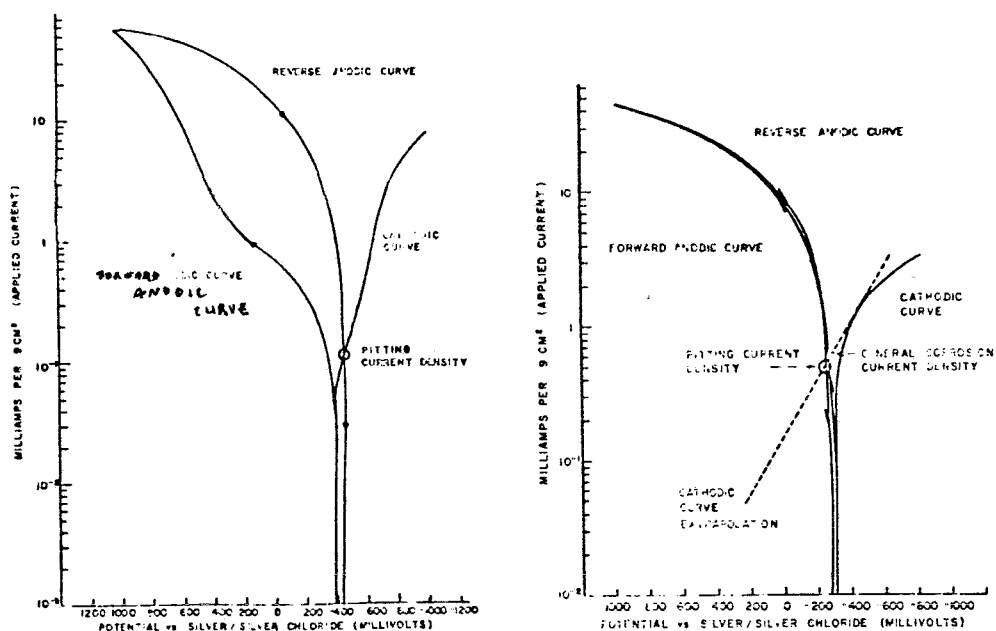


Figuur 4.1.1. : Schematische weergave van een elektrode oppervlak met groeiende putten.

Aangenomen wordt dat de putvormingsstroomdichtheid hetzelfde is voor alle putten, waarbij haar grootte bepaald wordt door het type metaal en zijn omgeving.

De potentiodynamische manier ter bepaling van de corrosiesnelheid vindt plaats door het opnemen van de polarisatiecurve. De verkregen curve is de som van het gedrag van enkele honderden natuurlijke putten en een grote portie niet gepit gebied.

Figuur 4.1.2. geeft polarisatiecurven weer voor zowel een geïnhibiteerd als een niet-geïnhibiteerd systeem.



Figur 4.1.2 Polarisatiecurven geldend voor staal 1018 met een inhibitor (a) en zonder (b) onder pitting corrosie. (Tait 13).

De polarisatie vanuit het anodische gebied naar de corrosiepotentiaal (reverse anodic curve) snijdt de kathodische polarisatiecurve (cathodic curve) en dit snijpunt bepaald I_{pit} . Indien er geen snijpunt is (figuur 4.1.2b) wordt I_{pit} bepaald door middel van extrapolatie van de kathodische curve. Dit geschiedt door een lijn te trekken door de corrosiestroom I_{corr} , verkregen uit lineaire polarisatiemetingen, rakend aan de kathodische curve. Het snijpunt van deze lijn met de reverse anodic curve bepaald weer I_{pit} . Met deze I_{pit} kan de putvormingssnelheid (MPY_p) berekend worden via:

$$MPY_p = k \cdot F \left(\frac{I_{pit}}{S_e} \right) \quad (4.1.2)$$

Tait (13) heeft de microscopische en potentiodynamische methode met elkaar vergeleken voor staal AISI 1018 en "admiralty" brons (71% Cu, 28% Zn, 1% Sn) in zuurstofhoudend water. Uit deze vergelijking komt naar voren dat de potentiodynamische methode ter bepaling van I_{pit} een bruikbaar middel is om de putvormingssnelheid te bepalen. Tabel 4.1.1 geeft een vergelijking weer tussen beide methoden.

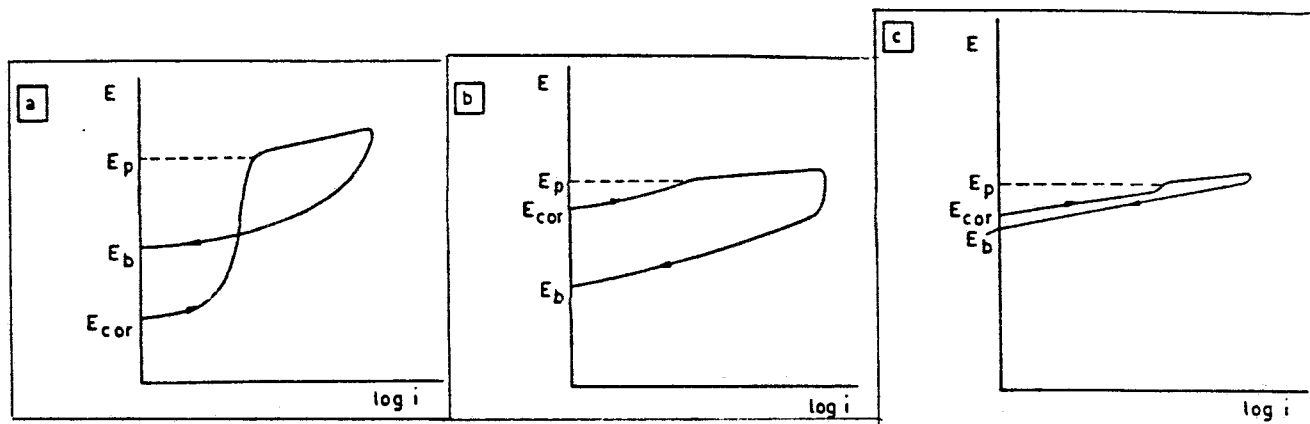
Tabel 4.1.1 Vergelijking tussen potentiodynamisch (a) en microscopisch bepaalde putvormingssnelheden in mills per jaar. (Tait,13)
TDS= total dissolved solids.

Test Conditions TDS (ppm)	Temperature (C)	Inhibitor Used	a	b
			Potentiodyne Rate (mils/yr)	Microscopic Rate (mils/yr)
1056	41.7	None	410	501
1056	56.7	None	580	496
1056	71.1	None	610	576
1056	85.0	None	1100	956
1056	43.3	None	410	373 ⁽¹⁾
1056	43.3	None	410	409 ⁽¹⁾
1056	43.3	None	410	410 ⁽¹⁾
1056	43.3	None	410	408 ⁽¹⁾
452.4	43.3	None	370	264 ⁽²⁾
452.4	43.3	None	370	301 ⁽²⁾
452.4	22.8	None	225	311 ⁽¹⁾
452.4	22.8	None	225	333 ⁽¹⁾
452.4	30.0	None	335	364 ⁽¹⁾
452.4	30.0	None	335	343 ⁽¹⁾
452.4	38.3	None	370	392 ⁽¹⁾
452.4	38.3	None	370	396 ⁽¹⁾
452.4	57.2	None	520	467 ⁽¹⁾
452.4	57.2	None	520	460 ⁽¹⁾
452.4	72.8	None	410	552 ⁽¹⁾
452.4	72.8	None	410	560 ⁽¹⁾
452.4	87.8	None	435	684 ⁽¹⁾
452.4	87.8	None	435	677 ⁽¹⁾
452.4	87.8	None	435	693 ⁽¹⁾

(1) Electrodes from which these values were obtained were not polarized.

(2) Electrodes from which these values were obtained were polarized and then allowed to reside in the test solution an additional 24 hours before being microscopically analyzed.

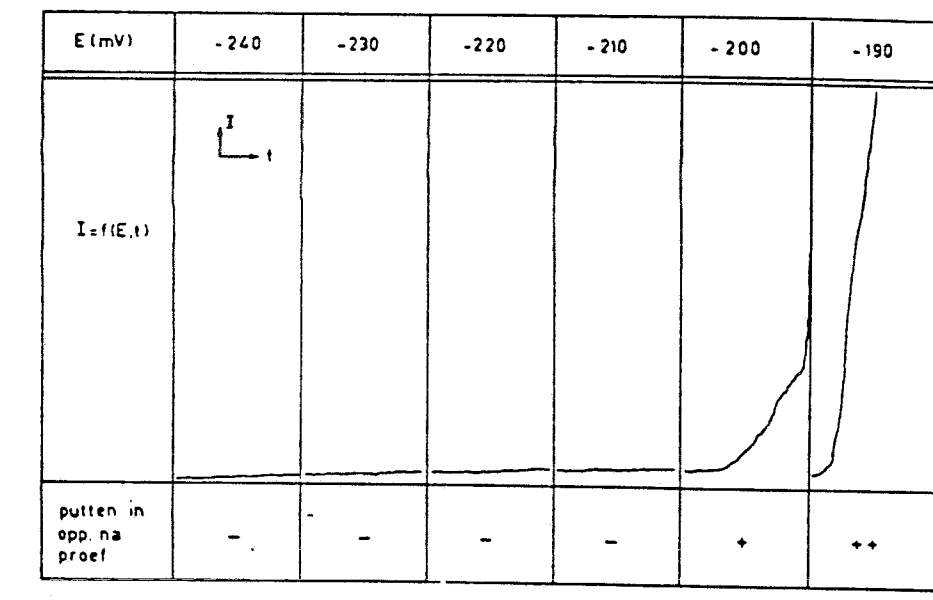
Bij het gebruik van deze kwantitatieve meetmethoden ter bepaling van de corrosiesnelheden bij lokale aantasting is grote voorzichtigheid geboden. De meeste meetmethoden zijn meer kwalitatief gericht. Zij hebben een meer vergelijkend karakter. De toepassing is dan meer gericht op de mate van gevoeligheid van de materialen voor de putvormige aantasting. Een voorbeeld van een meer kwalitatief gerichte meetmethode is de zogenaamde hysteresemethode. Met deze methode wordt een zogenaamde kritische putvormingspotentiaal (E_p) bepaald. Bij de aanwezigheid van agressieve anionen (bijv. Cl^-), wordt bij het overschrijden van E_p een toename in de anodische stroom waargenomen (dit bepaalt E_p). Na het opnemen van de polarisatiecurve in anodische richting, zal bij het tegengesteld doorlopen van de anodische curve de stroom weer nul worden bij een potentiaal anders dan de corrosiepotentiaal (E_{corr}). Deze potentiaal wordt de beschermingspotentiaal genoemd (E_b). Figuur 4.1.3 geeft de polarisatiecurven weer bij de hysteresemethode voor systemen met een verschillende pittinggevoeligheid.



Figuur 4.1.3 Verwachtingspatroon van het gedrag van legeringen ten opzichte van putvormingscorrosie op grond van anodische hysteresemetingen:

- Veilig systeem, want E_{corr} aanzienlijk negatiever dan E_p en E_b .
- Aanzienlijke kans op putvorming, aangezien E_{corr} dicht onder E_p ligt, terwijl E_b aanzienlijk negatiever ligt.
- De kans op vorming van diepe putten is niet zo groot als in b, aangezien E_b hier dicht onder E_{corr} ligt en de groeisnelheid van eventuele putten bij E_{corr} , gezien het verloop van de hysteresestroom, niet zo groot zal zijn (15).

Er wordt aangenomen dat boven E_p nieuwe putten ontstaan en bestaande doorgroeien. Tussen E_p en E_b kunnen geen nieuwe putten ontstaan, maar bestaande putten groeien wel door. Beneden E_b groeien bestaande putten niet meer. Er wordt nu gesteld dat, indien $E_{corr} \ll E_p, E_b$, het systeem veilig is voor putvormingscorrosie. De kans op putvorming is groot, indien $E_b \ll E_{corr}$. Indien E_b dicht bij E_{corr} ligt, ligt de kans op putvorming in tussen die van de eerste twee gevallen. De methode maakt een vergelijking mogelijk tussen verschillende materialen ten aanzien van putvormingscorrosie, zij het dat dit slechts een kwalitatieve vergelijking is. Nadeel van deze methode is, dat E_p en E_b afhangen van de snelheid van polariseren. Men tracht dit te omzeilen door het potentiostatisch meten van E_p . Dit gebeurt door een flink aantal proefmonsters op een constante potentiaal te brengen, die bijvoorbeeld 50 mV uit elkaar liggen. Uit het verloop van de stroom in de tijd en de observatie van de oppervlakken, kan het gebied waarbinnen E_p ligt afgebakend worden. Door het te onderzoeken gebied steeds nauwer te maken kan de nauwkeurigheid vergroot worden, Figuur 4.1.4 geeft de bepaling van E_p weer.



Figuur 4.1.4 Stroomverloop als functie van de tijd en de beoordeling van het oppervlak na afloop van de proef. Potentiostatische proeven ter vaststelling van E_p . (15).

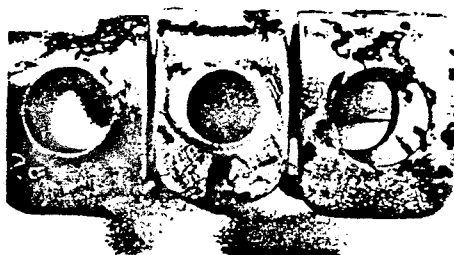
4.2 Spanningscorrosie

Zoals in de inleiding reeds vermeld is, kan corrosie bevorderd worden door mechanische spanningen in het metaal. Mechanische spanningen kunnen de oppervlaktestructuur veranderen via onder andere scheurvorming in beschermende oxydelagen, die in gebieden met een hoge spanningsconcentratie gemakkelijk optreden. Elektrochemisch kan spanningscorrosie geanalyseerd worden overeenkomstig methoden gebruikt voor het bepalen van de pitting gevoeligheid.

De meest gebruikte methode is de visuele inspectie van proefmonsters die aan mechanische spanningen zijn blootgesteld gedurende een bepaalde tijd. De spanning wordt vaak aangelegd door de proefmonsters U-vormig te verbuigen, zoals aangegeven in figuur 4.2.1.

Een veel gebruikt milieu om spanningscorrosie te onderzoeken is een 42% $MgCl_2$ -oplossing bij 154°C (kokend). De mate van aantasting na een duurproef geeft een indicatie voor de gevoeligheid ten aanzien van spanningscorrosie.

Figuur 4.2.2 geeft de tijd benodigd om spanningscorrosie te bewerkstelligen (standtijd) weer als functie van het nikkelgehalte in roestvaste staalsoorten. Het blijkt dat de soorten met een laag en een hoog nikkelgehalte het minst gevoelig zijn.

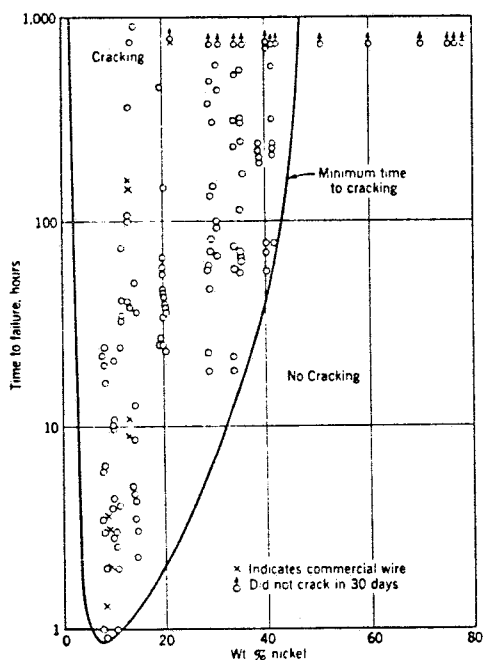


29Cr-4Mo

G

825

Figuur 4.2.1 U-vormig gebogen metaalmonsters ter bepaling van spanningscorrosiegevoeligheid.



Figuur 4.2.2 Spanningscorrosie van 15-26% Cr-Fe-Ni legeringsmonsters in kokend (154°C) 42% MgCl₂-oplossing (19)

Om spanningscorrosie in austenitische roestvaste staalsoorten te verminderen of te elimineren geeft Uhlig(19) een aantal richtlijnen:

- 1) Kathodische bescherming. In kokend 42% MgCl₂ \approx 0,03 mA/cm² nodig.
- 2) Chloride ionen elimineren.
- 3) Hoge concentraties van OH⁻ vermijden.
- 4) Gebruik legeringen met een nikkel gehalte >50% of zo laag mogelijk.
- 5) Pas ferrietische legeringen toe, bijvoorbeeld RVS 430.

5. DE ELEKTROCHEMISCHE CORROSIEMEETOPSTELLING

5.1 Inleiding

Dit hoofdstuk beschrijft een meetopstelling waarmee de corrosiesnelheid van diverse legeringen onder natte oxydatie condities bepaald kan worden. De hoge druk en temperatuur introduceren een aantal experimentele moeilijkheden, die overwonnen moeten worden om bruikbare metingen te kunnen verrichten. Drie punten zijn van primair belang:

- 1) De reaktor, die de hoge druk en temperatuur dient te weerstaan alsmede de aard van de liner, die noodzakelijk is om de reaktorwand tegen corrosie te beschermen.
- 2) De elektrodenhouder, die de doorvoer van elektrische draden door de autoclaafflens moet verzorgen.
- 3) De referentie-elektrode.

Deze drie punten komen in dit hoofdstuk aan de orde.

5.2 De meetopstelling

Het hart van de meetopstelling wordt gevormd door een gecoate hoge druk reaktor (autoclaaf) waarin we de WAO-condities simuleren. Een flowschema van de meetopstelling staat weergegeven in figuur 5.2.1.

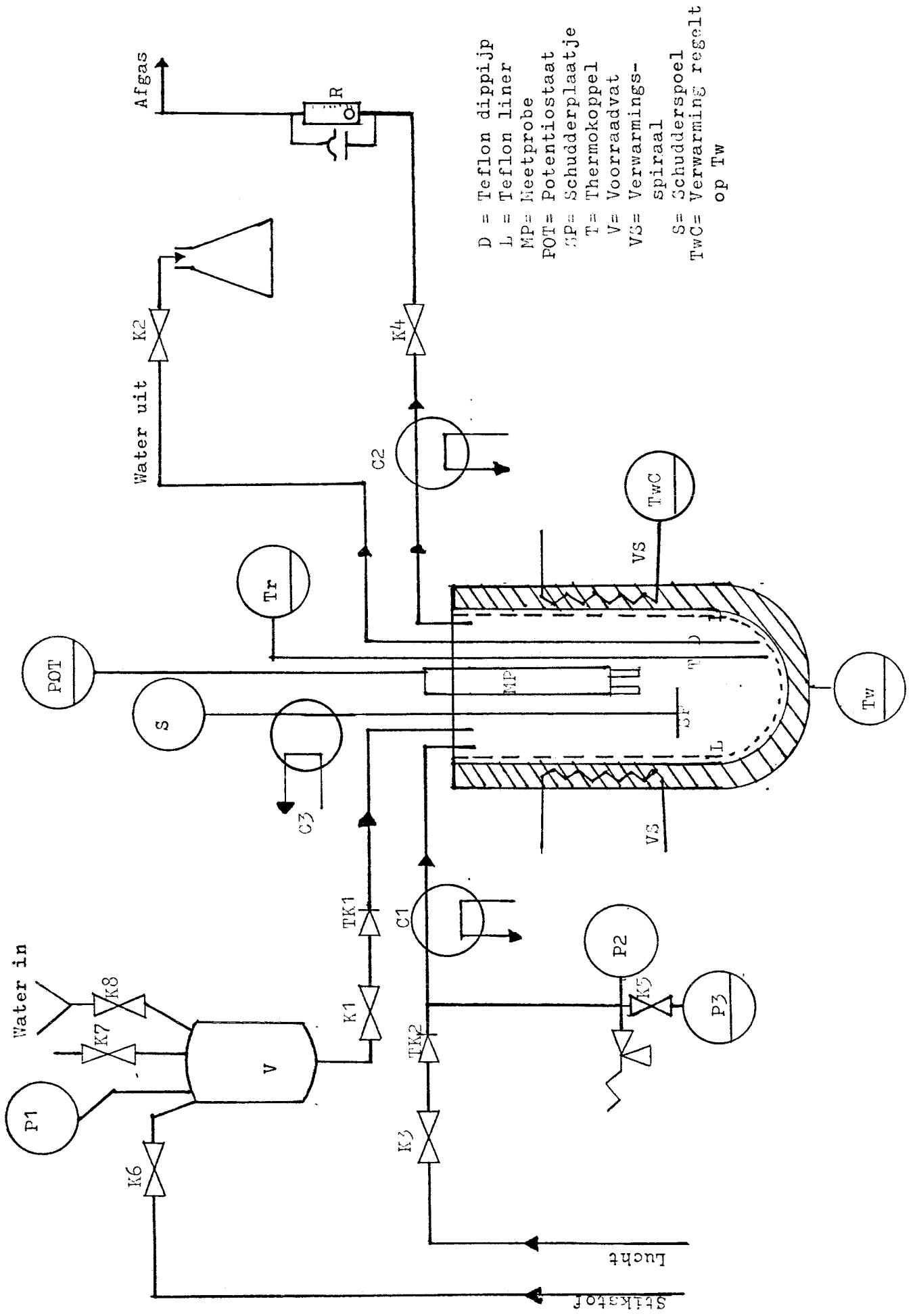
We gebruiken een stalen autoclaaf, die beschermd is tegen corrosie door middel van een losse teflon liner (L). Voor de menging in de autoclaaf zorgt een schudder (S) met regelbare schudfrequentie. De oplossing verwijderen we via een teflon dippijp (D).

Een thermokoppel (Tr) meet de temperatuur in de reaktor en thermokoppel Tw meet de temperatuur aan de buitenkant van de reaktorwand. De verwarming regelt op deze Tw (TwC).

We vullen de reaktor via het voorraadvat, dat een maximale druk van 80 bar mag hebben. De luchtdruk stellen we in met behulp van gascilinders en de meting van de druk vindt plaats door middel van een manometer ter plaatse (P2) en elektronisch met behulp van een Hottinger-Baldwin drukopnemer (P3). Via een afgaskraan (K4) kunnen we de druk aflaten. De beide gasleidingen, afvoer- en toevoerleiding, zijn voorzien van rechtopstaande koelers (C1, C2) die er voor zorgen dat waterdamp afkomstig uit de autoclaaf condenseert en terugvloeit in de autoclaaf.

Het totale systeem is beveiligd tegen te hoge druk door middel van een veer-veiligheid (max. 120 bar) en tegen oververhitting door middel van een elektronische schakeling, die de verwarming uitschakelt bij overschrijding van een vooraf ingestelde Tw (350°C). De rotameter (R) in de afgasleiding is tegen te hoge druk beveiligd door middel van een breekplaat.

Een handleiding voor het gebruik van de meetopstelling is weergegeven in bijlage 4.



Figuur 5.2.1. Flowschema corrosiemetopstelling

5.3 De elektrodenhouder

De elektrodenhouder is het meest kritische onderdeel van de corrosiemeetopstelling. De houder moet aan een aantal zeer stringente eisen voldoen:

- 1) De elektroden vasthouden, zodanig dat ze niet onderling in contact kunnen komen en dat een reproduceerbare geometrische configuratie wordt gerealiseerd.
- 2) De doorvoer van elektrische draden vanuit de autoclaaf naar de potentiostaat verzorgen.
- 3) Het gedeelte van de houder dat in de autoclaaf aanwezig is moet bestand zijn tegen WAO- condities.

De eerste eis moet voorkomen dat er kortsluiting tussen de elektroden onderling kan optreden en dat de onderlinge afstand geen invloed op de metingen zal veroorzaken. Eis twee is ook duidelijk: indien er grote lekstromen optreden meten we niet meer wat we willen meten.

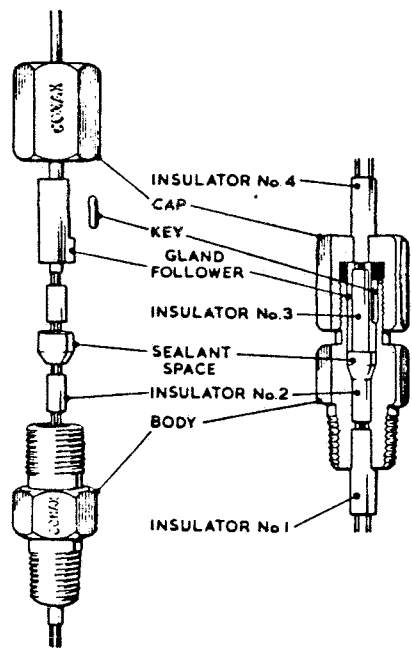
Omwille van het uitvoeren van meerdere experimenten is het noodzakelijk dat de houder langer meegaat dan één experiment. Vandaar eis nummer drie.

Deze drie eisen gecombineerd met het gegeven dat de elektroden verwisseld moeten kunnen worden zonder de installatie compleet af te hoeven breken, stelde ons voor niet geringe problemen. De houder moet geplaatst kunnen worden door een gat in de autoclaaflens van 18 mm doorsnede. Het ontwerp dat grotendeels aan onze gestelde eisen voldoet staat weergegeven in figuur 5.3.1.

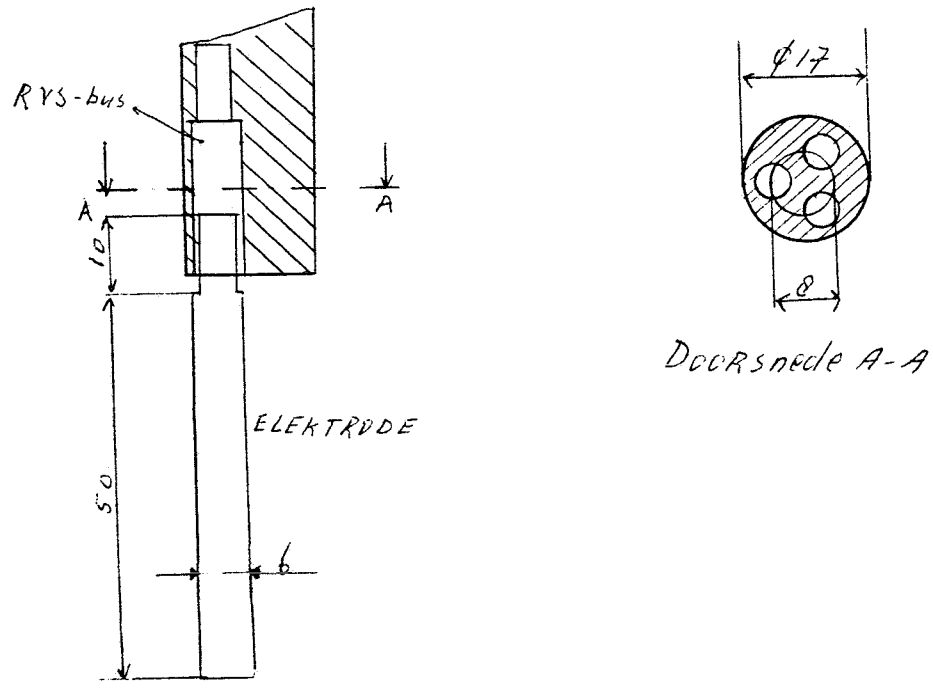
De houder bestaat uit een RVS 316 bevestigingslichaam, waarmee de houder in de flens wordt gedraaid. Aan dit bevestigingslichaam zit een teflonstaf, die aan het uiteinde RVS contactbussen bevat. Hierin worden de elektroden geschroefd. De teflonstaf is het gedeelte dat tegen WAO-condities bestand moet zijn.

Aan het bevestigingslichaam zit ook een zogenaamde Conax-koppeling, die voor de drukafdichting bij de dradendoorvoer zorgt. Door middel van het aandraaien van de Conax-koppeling comprimeren we afdichtingsmateriaal, zoals lavasteen of teflon, rondom de draden. Dit zorgt voor een drukdichte afdichting. Figuur 5.3.2 geeft de Conax-koppeling schematisch weer.

Zoals gezegd bevestigen we de te testen materialen aan de elektrodenhouder door middel van het schroeven in RVS-bussen onder aan de teflonstaf. De elektroden configuratie staat weergegeven in figuur 5.3.3. We zien een referentie-elektrode, een werkelektrode en een tegenelektrode. Door verwisseling van de elektrische aansluitingen van werk- en tegenelektrode kunnen we twee verschillende materialen tegelijk testen onder WAO-condities zonder eerst te moeten afkoelen. De corrosiesnelheid bepalen we via de drie elektrodenmethode, beschreven in hoofdstuk 3.



Figuur 5.3.2. Coax-koppeling



Figuur 5.3.3. De elektrodenconfiguratie

5.4 De referentie-elektrode

Er zijn twee manieren om het probleem van het meten van de elektrode potentiaal in waterige oplossingen bij hoge temperatuur en druk op te lossen:

- 1) De potentiaal wordt gemeten via een referentie-elektrode die aanwezig is in de reaktor onder dezelfde condities als de elektroden.
- 2) De potentiaal wordt gemeten via een referentie-elektrode buiten de reaktor. Hij is ermee verbonden via een gekoelde electrolytische, die in druk evenwicht of druk reducerend werkt.

In ons onderzoek hebben we een Ag/AgCl- referentie-elektrode zelf ontwikkeld, die de potentiaal op de eerste manier meet. De uitvoering van deze referentie-elektrode staat weergegeven in figuur 5.4.1.

Hij bestaat uit een RVS 316 pen waarmee hij in de bus van de elektrodenhouder wordt geschroefd. Aan deze pen is een zilver staafje gelast, waaraan we een klontje zilverchloride hebben gesmolten. Dit staafje bevindt zich in een teflonhuis, dat aan de RVS-pen is geschroefd. Dit teflonhuis bevat twee gaatjes van 1 mm doorsnede waardoor oplossing in het teflonhuis met de omgeving in contact staat.

Voor de ingebruikname van de referentie-elektrode vullen we het teflonhuis met gedestilleerd water. De potentiaal van de Ag/AgCl-elektrode stelt zich in afhankelijk van de oplosbaarheid van zilverchloride in het gedestilleerde water. Omdat deze oplosbaarheid temperatuur afhankelijk is, is de potentiaal dat ook. Om deze temperatuurafhankelijkheid te beschrijven moeten we de oplosbaarheid van AgCl als functie van de temperatuur kennen en het verband tussen de concentratie AgCl in de oplossing en de potentiaal. Dit laatste verband wordt gegeven door de wet van Nernst:

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^{-}) \quad (5.4.1)$$

$E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ}$ = normaalpotentiaal Ag/AgCl halfcel (=0,22V vs NHE bij $T=25^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$)

(Cl^{-}) = chlorideconcentratie in mol/l

F = getal van Faraday (96500 coul/mol)

R = gasconstante (8,31 J/mol,K)

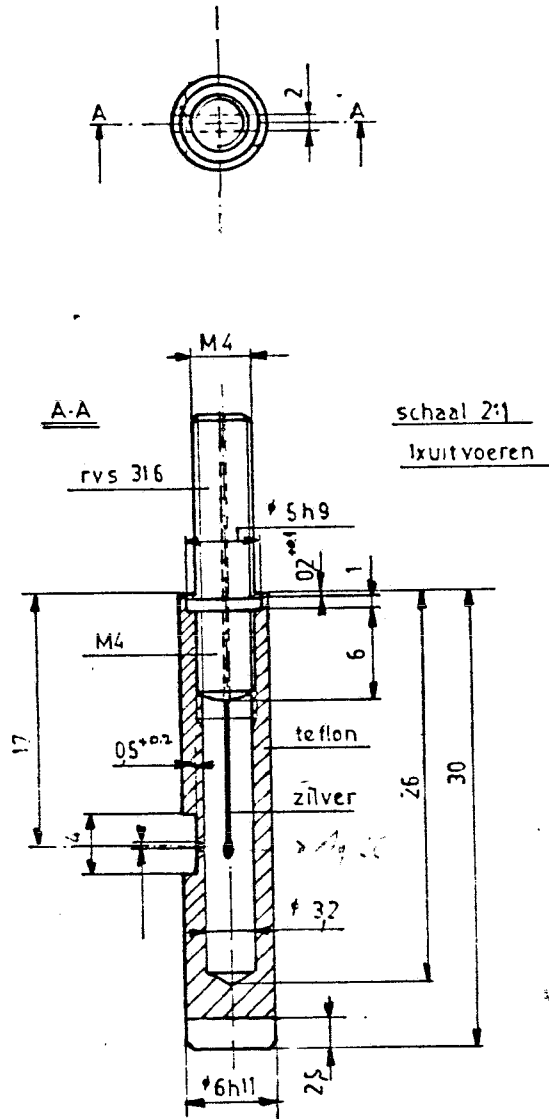
T = temperatuur in K

De (Cl^{-}) is te berekenen uit het oplosbaarheidsproduct van AgCl:

$$K_s = (\text{Ag}^{+}) \cdot (\text{Cl}^{-}) \quad (5.4.2)$$

K_s = oplosbaarheidsproduct van AgCl (= $1,6 \cdot 10^{-10}$ bij $T=25^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$.)

(Ag^{+}) = zilverionen concentratie in mol/l



Figuur 5.4.1. De Ag/AgCl- referentie-elektrode.

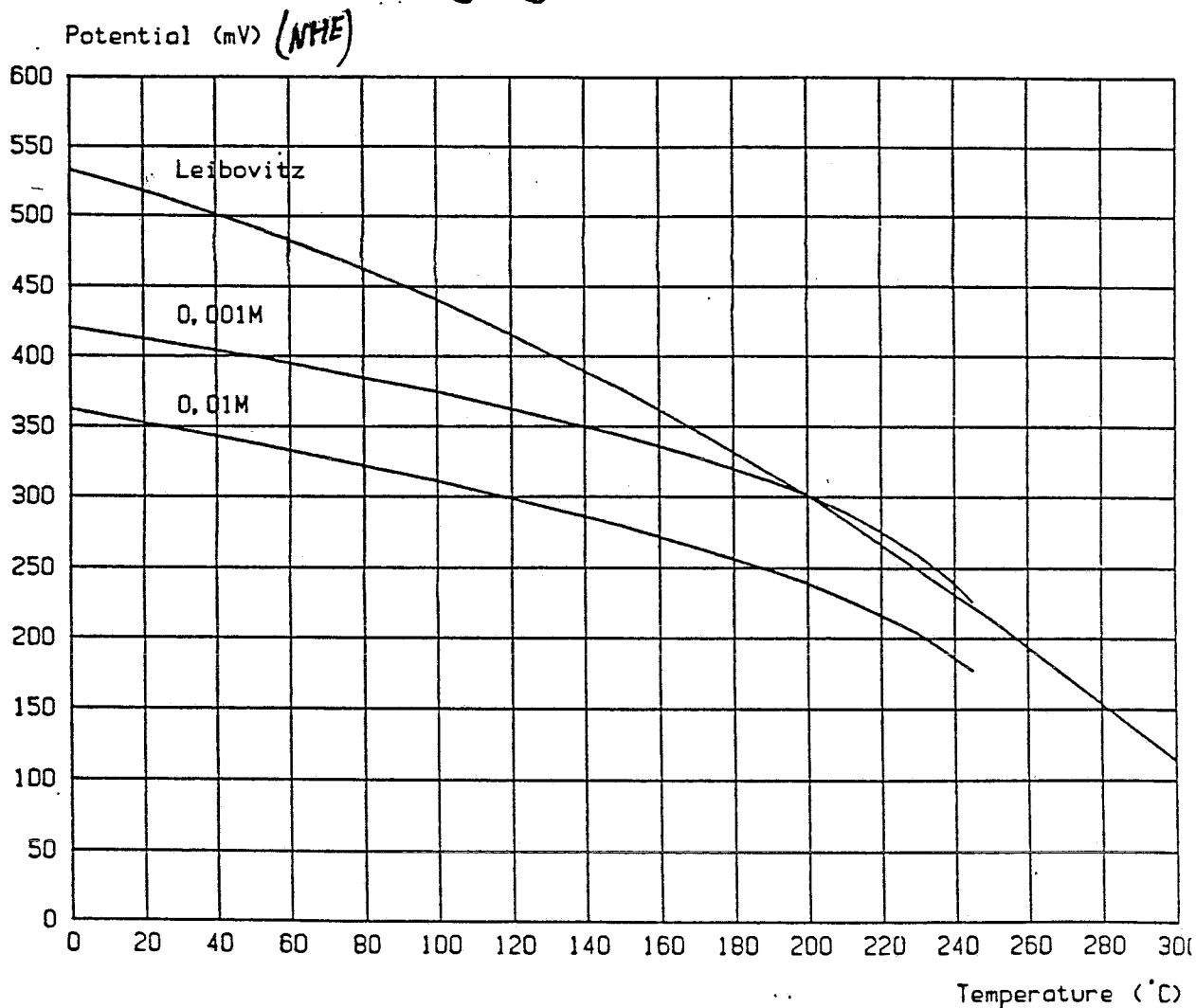
Indien de oplossing verzadigd is met AgCl is de chlorideconcentratie gelijk aan de zilverionenconcentratie en dus gelijk aan de wortel uit K_s .

Indien we de temperatuurafhankelijkheid van K_s kennen, kunnen we de temperatuurafhankelijkheid van de Ag/AgCl- elektrode berekenen. Figuur 5.4.2 geeft de temperatuurafhankelijkheid grafisch weer voor verschillende (Cl^-) en voor de verzadigde oplossing (Leibovitz). Deze laatste curve wordt beschreven met het volgende polynoom:

$$E(\text{grafiek}) = 0,53275 - 6,8363 \cdot 10^{-4} \cdot T - 2,3728 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (5.4.3)$$

$E(\text{grafiek})$ = potentiaal Ag/AgCl-elektrode vs NHE in volts
 T = temperatuur in $^{\circ}C$.

Ag/AgCl ELECTRODE



Figuur 5.4.2. De temperatuurafhankelijkheid van de potentiaal van de Ag/AgCl-elektrode. Parameter (Cl⁻). Leibovitz: verzadigde AgCl-oplossing.

Voor lineaire polarisatiemetingen is het in principe niet nodig om de absolute grootte van de rustpotentiaal te kennen. Wel van belang is, dat hij constant blijft gedurende de tijd dat de polarisatiescan wordt uitgevoerd. Het kennen van de absolute potentiaal biedt de mogelijkheid om te bepalen welke oppervlakte-oxyden gevormd zijn. Bijlage 5 beschrijft deze laatste mogelijkheid.

5.5 De temperatuurregeling van de gecoate WAO-reaktor

Het gebruik van een losse teflon liner om de autoclaaf tegen corrosie te beschermen, brengt een aantal eisen met zich mee ten aanzien van de temperatuur- en drukregeling van de meetopstelling. Een bouwtekening van de reaktor met linet staat weergegeven in bijlage 6.

Bij kamertemperatuur is de liner kleiner dan de autoclaaf. Er bevindt zich een luchtlaag tussen de liner en de autoclaafwand. Teflon zet bij temperatuurverhoging een factor 12 meer uit dan staal. Dit verschil in uitzetting wordt gekwantificeerd door middel van de lineaire uitzettingscoëfficiënten:

$$\alpha_{\text{Teflon}} = 19,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \text{voor} \quad T = 20-200^\circ \text{C} \quad (22)$$

$$\alpha_{\text{RVS316}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \text{vòðr} \quad T = 0-300^\circ \text{C} \quad (23) \quad (5.5.1)$$

Doordat de teflon liner meer uitzet dan de autoclaaf zal de liner bij hoge temperatuur aanliggen tegen de autoclaafwand. Echter, er bevindt zich een luchtlaag tussen de liner en de autoclaafwand, die niet kan ontsnappen. Ten gevolge van het uitzettingsverschil tussen teflon en staal zal deze luchtlaag gecompriëerd worden. Er vindt een drukopbouw plaats in deze luchtlaag. Een berekening van deze drukopbouw als functie van de temperatuur staat weergegeven in figuur 5.5.1. Bij deze berekening is uitgegaan van een teflon zuiger in een stalen cylinder. De cylinder zet niet uit bij temperatuursverhoging. De lengtematen zijn overeenkomstig de lengte van de werkelijke liner en het gasvolume hebben we gemeten bij kamertemperatuur en bedraagt 45 ml.

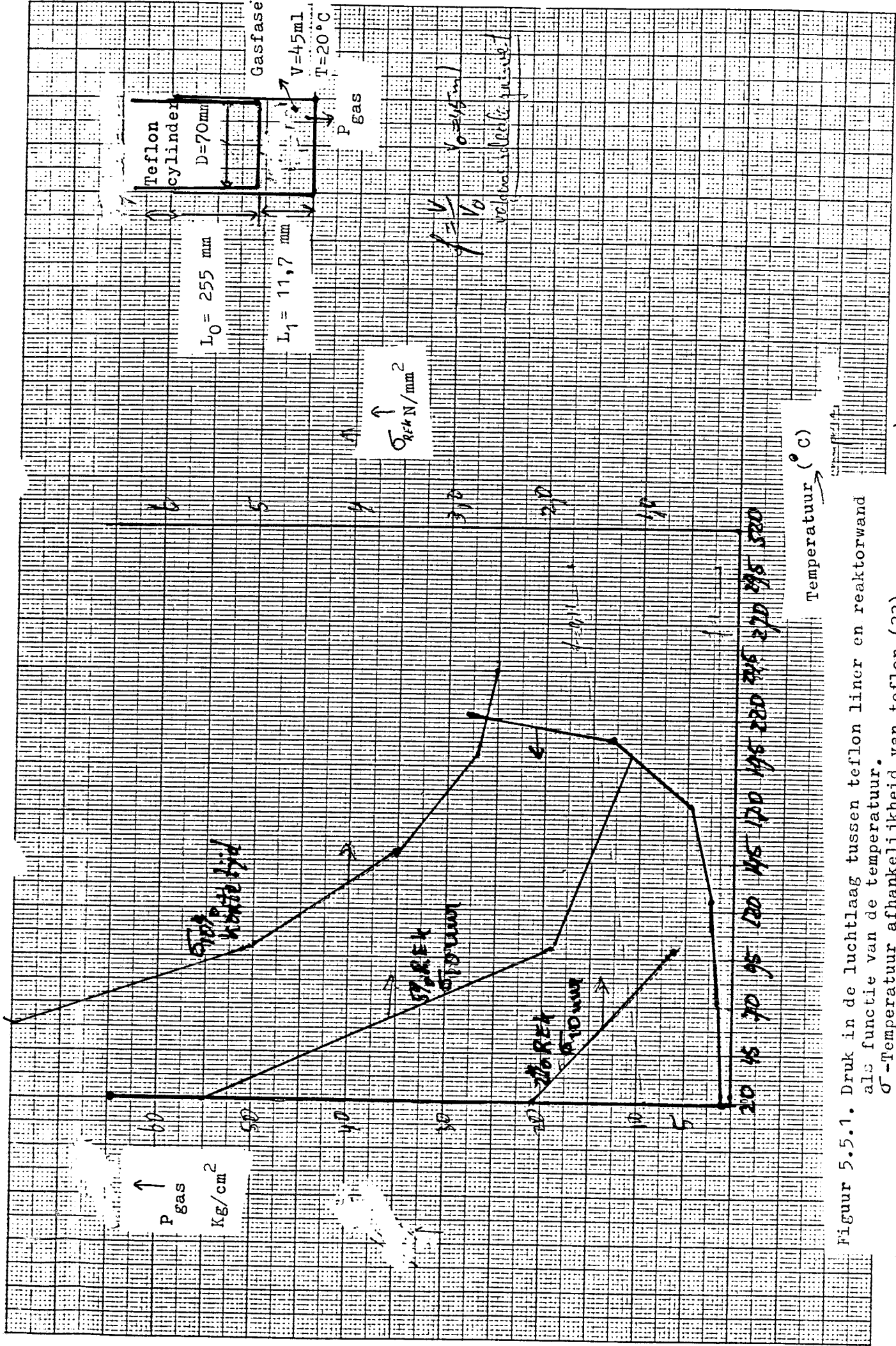
Uit de berekening blijkt dat boven een temperatuur van 170°C de druk zeer groot kan worden (20 bar). Tegelijkertijd zien we dat de mechanische sterkte van teflon bij die temperatuur sterk is afgenomen (10%, korte tijd).

Deze berekening is een vereenvoudiging van de werkelijkheid. De geometrische vormen zijn in werkelijkheid anders en de stalen reaktor zet ook uit. Wat deze berekening ons leert is dat bij temperaturen boven 170°C de teflonliner zich zal instellen afhankelijk van de drukverschillen tussen de luchtlaag en de reaktor. Indien de druk in de reaktor lager is dan die in de luchtlaag vervormt de liner. Hij stulpt naar binnen (experimenteel waargenomen). De drukregeling is bij hoge temperaturen van wezenlijk belang om de liner op zijn plaats te houden.

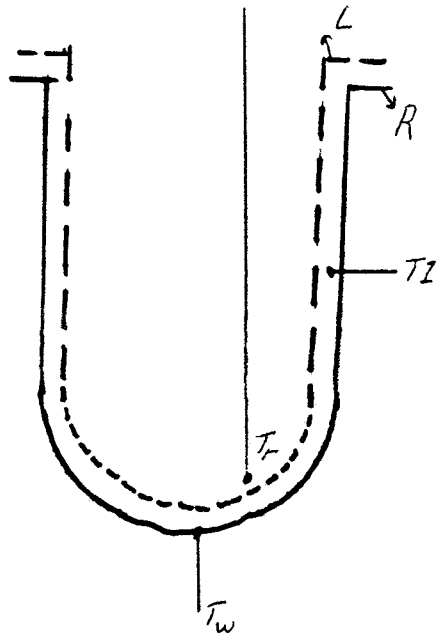
Een ander kritisch punt ten aanzien van de temperatuurregeling betreft de opwarmingsnelheid. Om de liner goed te laten passen bij de reactietemperaturen moet de opwarmingsnelheid $20^\circ \text{C}/\text{uur}$ zijn. Aangezien bij onze meetopstelling niets bekend is over het opwarmgedrag, hebben we aan de hand van een aantal experimenten een semi-empirisch model getest, dat zou kunnen voorspellen wat de opwarmingsnelheid is als functie van het ingestraalde vermogen. Figuur 5.5.2 toont de punten waar we de temperaturen gemeten hebben.

Het model is gebaseerd op de temperatuur van de luchtlaag (T_1), die een functie is van het ingestraalde vermogen en de verliezen naar de omgeving:

$$\frac{dT_1}{dt} = K_1 \cdot VI - K_2(T_1 - T_{\text{omg}}) \quad (5.5.2)$$



Figuur 5.5.1. Druk in de luchtlaag tussen teflon liner en reactorwand als functie van de temperatuur.
 σ -Temperatuur afhankelijkheid van teflon (22)



L= teflon liner
 R= reaktorwand
 Tl= luchtlaagtemperatuur
 Tr= reaktorinhoudstemperatuur
 Tw= Reaktorwand temperatuur
 (buitenkant)

Figuur 5.5.2. Meetpunten bij opwarm- en afkoelmodelleringsexperimenten.

- V = spanning over verwarmingsmantel (V)
- I = stroom door verwarmingselement (A)
- Tomg = omgevingstemperatuur (°C)
- Tl = luchtlaag temperatuur tussen liner en autoclaafwand
- K1, K2 = constanten bepaald door meetopstelling

Met randvoorwaarden $t=0, Tl=Tb$ kan 5.5.2 opgelost worden:

$$Tl = Tomg + \frac{K1}{K2}VI + (Tb - Tomg - \frac{K1}{K2}) \exp(-K2t) \quad (5.5.3)$$

Indien we de constanten K1 en K2 kennen, kunne we bij een ingesteld vermogen (VI) de eindtemperatuur en de opwarmsnelheid berekenen met resp. 5.5.3 en 5.5.2.

In bijlage 7 zijn de resultaten van de experimenten weergegeven die Tl als functie van VI beschrijven. Door middel van het fitten van vergelijking 5.5.3 met deze gegevens hebben we K1 en K2 afgeschat. Zij zijn een functie van de reaktorinhoud, omdat zij de term $V\rho C_p$ van de reaktorinhoud bevatten. Tabel 5.5.1 geeft de bepaalde K1 en K2 waarden weer.

Tabel 5.5.1. K1 en K2 waarden van formule 5.5.2.

Vreaktor(ml)	K1(°C/J)	K2(min) ⁻¹
440	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
880	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$

De K1 en K2 waarden zijn gebaseerd op experimenten tot 100°C. Extrapolatie naar hogere temperaturen is mogelijk, maar blijkt in praktijk een te hoge temperatuur op te leveren. In werkelijkheid is de temperatuurstijging langzamer dan volgens het model zou moeten. Het gebruik van het model voor hogere temperaturen zal nooit tot oververhitting van de reaktor kunnen leiden.

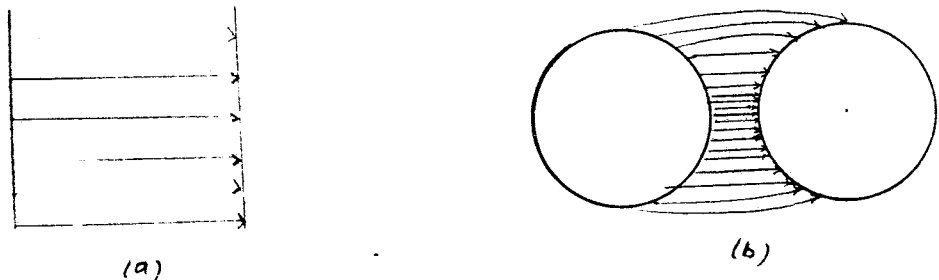
6. TOETSING VAN PRIMAIRE AANNAMEN BIJ DE ELEKTROCHEMISCHE CORROSIESNELHEIDSMETING.

6.1. Inleiding

De corrosiesnelheid wordt gemeten op elektrochemische wijze met behulp van de drie elektrodenmethode. De gemeten polarisatieweerstand waarop de corrosiesnelheid gebaseerd is, wordt verkregen uit de lineaire polarisatiecurve. Hiervoor moet de polarisatiemeting aan een tweetal belangrijke voorwaarden voldoen:

- 1) De stroom is homogeen verdeeld over het elektrode oppervlak.
- 2) Er is sprake van uniforme corrosie.

De elektrode geometrie en -configuratie zoals beschreven in 5.3 roepen een aantal vraagtekens op ten aanzien van het voldoen aan deze twee voorwaarden. De elektroden zijn cilindrisch van vorm en worden op korte afstand van elkaar bevestigd. Dit levert een andere stroomverdeling over het elektrode oppervlak dan in de situatie van twee plan parallelle platen, waarop de theorie van de polarisatieweerstand is gebaseerd. Figuur 6.1.1 geeft de twee verschillende situaties weer.



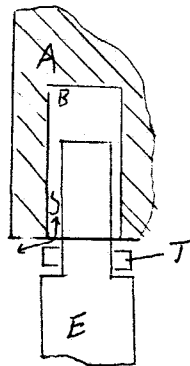
Figuur 6.1.1. Stroomdichtheidsprofielen bij twee vlakke platen^(a) en twee cilindres_(b) (onderaanzicht) i in A/m^2 .

De inhomogene stroomdichtheidsverdeling bij de cylinder situatie zal een te hoge polarisatieweerstand opleveren, omdat deze polarisatieweerstand betrokken is op het totale cylinderoppervlak, terwijl in praktijk maar een gedeelte van het elektrode oppervlak tot de gemeten stroom bijdraagt. De stroomdichtheid betrokken op het totale oppervlak wordt te laag en dientengevolge de polarisatieweerstand te hoog ($R_p = (d\eta/di)_{\eta=0}$).

Een te hoge polarisatieweerstand levert een te lage corrosiestroom (formule 3.3.15) en zodoende een te lage corrosiesnelheid. Bij de interpretatie van de meetgegevens is het riskant, indien met lagere corrosiesnelheden wordt gewerkt dan de werkelijke snelheden. Een reaktormateriaal blijkt in werkelijkheid een kortere levensduur te hebben dan de vooraf gemeten leeftijd.

Om een idee te krijgen van de grootte orde van dit geometrie effect hebben we getracht dit te kwantificeren aan de hand van experimenten.

De bevestiging van de elektroden aan de elektrodenhouder vindt plaats door middel van een schroefverbinding. De elektroden worden in bussen geschroefd die zowel de elektroden op hun plaats houden als voor het galvanisch contact naar de potentiostaat zorgen. De afdichting van de spleet, die ontstaat door het inschroeven van de elektroden vindt plaats door middel van teflon ringen (figuur 6.1.2).



A= teflon van elektrodenhouder
 B= RVS-bus
 T= teflon afdichtingsring
 E= elektrode
 S= spleet

Figuur 6.1.2. Elektrode bevestiging in de elektrodenhouder

De teflon ring zal de spleet nooit volledig kunnen afdichten. Zodoende zal er vocht in de spleet kunnen dringen en zal er spleetcorrosie optreden. Er wordt dan niet meer voldaan aan voorwaarde twee betreffende uniforme corrosie. Vanwege de parallel schakeling van de spleetweerstand aan de polarisatieweerstand zal de gemeten polarisatieweerstand te laag uitvallen (lekstroom via de spleet). De corrosiesnelheid zal daarom te hoog uitvallen. Ook dit effect op de polarisatieweerstandsmeting hebben we langs experimentele weg gekwantificeerd.

6.2 De invloed van de elektrode configuratie op de polarisatieweerstandsmeting

6.2.1 Doel

Het kwantificeren van de invloed van de elektrode geometrie en -configuratie op de lineaire polarisatieweerstandsmeting door middel van een geometrische ijkfactor G.

$$G = \frac{R_p\text{-cylinders}}{R_p\text{-platen}} \quad (6.2.1.1)$$

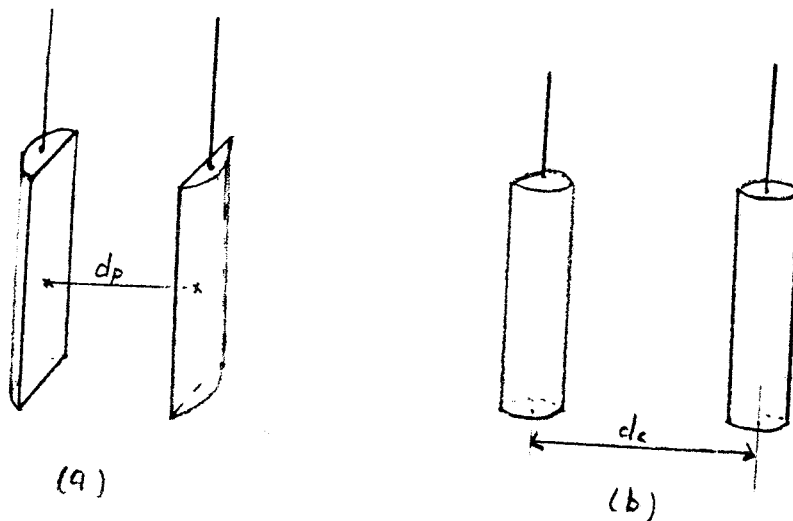
$R_p\text{-cylinders}$ = polarisatieweerstand van de elektroden met cilindergeometrie

$R_p\text{-platen}$ = polarisatieweerstand van de elektroden met plaatgeometrie

6.2.2 Meetmethode

Ter bepaling van de geometrische ijkfactor G hebben we de polarisatieweerstand van de cilindergeometrie en de vlakke platengeometrie onder identieke condities gemeten. De polarisatieweerstand wordt gemeten met behulp van de drie elektrodenmethode. Figuur 6.2.2.1 geeft de beide meetsituaties weer. Om te achterhalen of de afstand tussen de platen resp. cylinders invloed heeft op de polarisatieweerstand hebben we metingen verricht bij verschillende onderlinge elektroden afstanden.

Om de polarisatieweerstand van de cylindersituatie met die van de plaatsituatie te vergelijken is het essentieel dat de corrosiesnelheid bij beide metingen identiek is. Daarom hebben we gekozen om de plaatsituatie na te bootsen door de cylinders half door te zagen. De achterkant van de halve cylinders is uitgesloten van het meetproces door middel van afdeklak, die een oppervlak elektrisch isoleert.



Figuur 6.2.2.1. Geometrische situatie van vlakke platen(a) en Cylinders(b) gedurende R_p -metingen.

6.2.3 Waarnemingen en resultaten

De meetcondities waaronder we de geometrie-experimenten hebben uitgevoerd staan weergegeven in tabel 6.2.3.1. De oppervlaktebehandeling van de doorgezaagde staafjes is identiek aan die van de cylinders. Zij zijn beiden geschuurd met 600 SiC- papier en daarna gepolijst met behulp van een polijstborstel. De resultaten van de experimenten staan weergegeven in tabel 6.2.3.2 en de gedetailleerde meetgegevens en berekeningen in bijlage 8. De corrosiesnelheden zijn dermate laag dat geen gewichtsverliesmetingen uitgevoerd konden worden ter controle op de R_p - metingen.

Tabel 6.2.3.1. Meetparameters en - omstandigheden tijdens geometrie-experimenten.

Parameter		Conditie	
Materiaal	RVS 316	Temperatuur	20 °C
Oppervlak platen	1,74 cm ²	Druk	1 atm.
Oppervlak cylinders	5,94 cm ²	Oplossing	gedes. H ₂ O met buffer: 1,15M CH ₃ COOH 0,1 M CH ₃ COONa
Scansnelheid	0,17 mV/s	pH	3,7
Scanrange	60 mV		
Beginpotentiaal	E _r -30 mV		
Menging	geen roering		

Tabel 6.2.3.2. Meetresultaten geometrie-experimenten.

Afstand platen (mm)	R _p -platen (kΩ.cm ²)	Afstand cylinders (mm)	R _p -cylinders (kΩ.cm ²)
47	1450±300	38	3960±1000
21	1740±300	27	5940±2000
5	1450±300	8	5940±2000

Dit is de configuratie zoals die in de corrosiemeetopstelling gedurende natte oxydatie condities is.

Uit tabel 6.2.3.2 blijkt dat de onderlinge afstand der elektroden weinig invloed uitoefent op de gemeten polarisatieweerstand (R_p). De polarisatieweerstand is steeds betrokken op het totale elektrode oppervlak bij zowel de platen als de cylinder configuratie.

Het blijkt dat de R_p van de cylinder configuratie hoger uitvalt dan die van de platen configuratie. De geometrische ijkfactor G berekenen we op basis van de gemiddelde R_p waarden: -

$$\begin{aligned}\bar{R}_p\text{-cylinders} &= 5280 \pm 1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2 \\ \bar{R}_p\text{-platen} &= 1547 \pm 300 \text{ k}\Omega\text{cm}^2\end{aligned}$$

$$G = \frac{\bar{R}_p\text{-cylinders}}{\bar{R}_p\text{-platen}} = 3,4 \pm 38\% = 3,4 \pm 1,3 \quad (6.2.3.1)$$

De corrosiestroom berekent op basis van de cylinder configuratie kunnen we omrekenen naar de platen configuratie door deze te vermenigvuldigen met de geometrische ijkfactor G.

In hoofdstuk 7 zal straks blijken dat toepassen van deze G factor bij WAO experimenten niet noodzakelijk lijkt. De correlatie tussen gewichtsverlies en elektrochemische experimenten is zo goed dat er geen factor 3,4 tussen op beider wijzen bepaalde corrosiesnelheden ligt (Aan hetzelfde monster gemeten). Oorzaak hiervoor kan zijn:

- 1) Bij de bepaling van de G factor kan de corrosiesnelheid van de onderlinge monsters toch aanzienlijk van elkaar verschild hebben.
- 2) De meetfouten maken het onmogelijk met keiharde uitspraken te doen over de toepasbaarheid van de G factor onder WAO-condities, waarbij we zowel de meetfouten in G(35%) als in de elektrochemische (50%) en gewichtsverlies(20%) experimenten onder WAO-condities beschouwen.

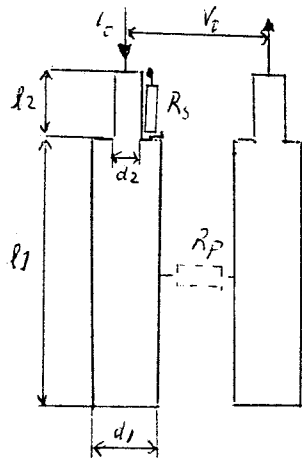
6.3 De invloed van spleetcorrosie op de lineaire polarisatiemeetingsmeting

6.3.1 Doel

Het kwantificeren van de invloed van spleetcorrosie op de lineaire polarisatiemeetingsmeting door middel van een specifieke spleetweerstand R_s (ohm/cm²)

6.3.2 Theorie

De polarisatiemeetingsmeting kan beschreven worden met behulp van een transmissielijn model. Figuur 6.3.2.1 illustreert dit model met betrekking tot onze meet configuratie.



- R_p = polarisatiemeetingsmeting
- R_s = specifieke spleetweerstand
- V_0 = potentiaalverschil over elektroden (V)
- i_0 = stroomsterkte (A)
- l_2 = spleetlengte (m)
- l_1 = elektrode lengte (m)
- d_1 = elektrode diameter (m)
- d_2 = spleetdiameter (m)

Figuur 6.3.2.1. Transmissielijnmodel voor polarisatiemeetingsmeting met spleet invloed

In de lengte richting van de elektrode hebben we geen noemenswaardige weerstand. De gemeten weerstand, indien er geen sprake is van een spleet, is gelijk aan (R^e):

$$R^e = \frac{R_p}{A_1} \quad (6.3.2.1)$$

A_1 = elektrode oppervlak in cm².

In de lengterichting van de spleet is er wel sprake van een weerstand (R_s). De gemeten weerstand, indien er slechts sprake is van een spleet is gelijk aan R^{SP} :

$$R^{SP} = \sqrt{R_s R_p} \operatorname{cotanh}\left(A2 \sqrt{\frac{R_s}{R_p}}\right) \quad (6.3.2.2)$$

$A2$ = spleetoppervlak in cm^2

De afleiding van deze formule staat weergegeven in bijlage 9. De gemeten weerstand voor het totale systeem zoals getekend in figuur 6.3.2.1 wordt het resultaat van een parallel schakeling van R^e en R^{SP} . In formule vorm wordt dit (R^t):

$$(R^t)^{-1} = (R^e)^{-1} + (R^{SP})^{-1} \quad (6.3.2.3)$$

of anders geschreven:

$$R^t = \frac{R^e \cdot R^{SP}}{R^e + R^{SP}} \quad (6.3.2.4)$$

Indien we R_s kennen, kunnen we iets zeggen over R^{SP} en zodoende over de invloed op R^t en dus over de invloed op de op R^t gebaseerde R_p . Met behulp van 6.3.2.1 en 6.3.2.2 kunnen we R^t als functie van R_p en R_s schrijven:

$$R^t = \frac{\frac{R_p}{A1} \sqrt{R_s R_p} \operatorname{cotanh}\left(A2 \sqrt{\frac{R_s}{R_p}}\right)}{\frac{R_p}{A1} + \sqrt{R_s R_p} \operatorname{cotanh}\left(A2 \sqrt{\frac{R_s}{R_p}}\right)} \quad (6.3.2.5)$$

De specifieke spleetweerstand is een weerstand die ontstaat door de spleet. Bij afwezigheid van de spleet zal R_s nul zijn. We hebben echter een spleet zodat $R_s \neq 0$. Voor constante R_s kunnen we van R^t de grenswaarden bepalen bij variatie van R_p . Daartoe bepalen we eerst de grenswaarden van R^{SP} :

Indien $R_p \gg R_s$ geldt:

$$R^{SP} = \sqrt{R_s R_p} \operatorname{cotanh}\left(A2 \sqrt{\frac{R_s}{R_p}}\right) \approx \sqrt{R_s R_p} \cdot \frac{1}{A2 \sqrt{\frac{R_s}{R_p}}} = \frac{R_p}{A2} \quad (6.3.2.6)$$

Indien R_p dicht bij nul geldt:

$$R^{SP} = \sqrt{R_s R_p} \operatorname{cotanh}\left(A2 \sqrt{\frac{R_s}{R_p}}\right) \approx \sqrt{R_s R_p} \cdot 1 \quad (6.3.2.7)$$

Dit levert voor R^t de volgende grenswaarden:

$$R_p \gg R_s \quad : \quad R^t = \frac{R_p}{A_1 + A_2} \quad (6.3.2.8)$$

$$R_p \approx 0 \quad : \quad R^t = \frac{R_p}{A_1} \quad (6.3.2.9)$$

We zien dat we een afwijking in de gemeten polarisatieweerstand krijgen bij $R_p \gg R_s$ en dat deze afwijking afhangt van de oppervlakteverhouding van het elektrode- en spleetoppervlak. De gemeten R_p is gelijk aan:

$$R_p^g = R^t \cdot A_1 \quad (6.3.2.10)$$

Slechts bij $R_p \approx 0$ krijgen we een afwijking van nul voor de fout in de gemeten polarisatieweerstand ten opzichte van de werkelijke R_p^w . We kunnen de maximale fout afschatten door bij zeer grote R_p de afwijking te beschouwen:

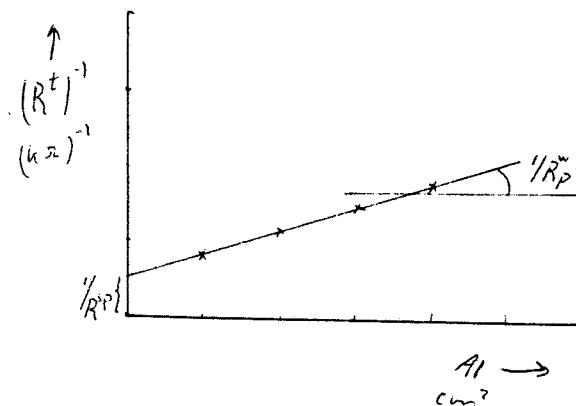
$$R_p \gg R_s \quad R_p^w = (A_1 + A_2) \cdot R^t \quad (6.3.2.11)$$

De maximale afwijking tussen de gemeten en de werkelijke weerstand is:

$$f_{\max} = \frac{R_p^w - R_p^g}{R_p^w} \cdot 100\% = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \cdot 100\% \quad (6.3.2.12)$$

6.3.3 Meetmethode

Ter bepaling van R_s hebben we lineaire polarisatiecurven gemeten met behulp van de drie elektrodenmethode onder natte oxydatie condities, waarbij we het elektroden oppervlak gevarieerd hebben. Uit deze metingen verkrijgen we R^t als functie van het elektroden oppervlak (A). Uitzetten van $(R^t)^{-1}$ tegen A levert een rechte lijn volgens 6.3.2.3 waarbij de helling gegeven wordt door R_p^w en de asafsnede bij $A=0$ door $(R^{SP})^{-1}$. Met behulp van R_p^w en R^{SP} kunnen we met 6.3.2.2 R_s berekenen en met 6.3.2.5 R^t . Vervolgens volgt met 6.3.2.10 R_s^g . Met 6.3.2.12 volgt dan de gemaakte fout. Figuur 6.3.3.1 illustreert hoe we achter de R_p^w en R^{SP} -waarde komen.



Figuur 6.3.3.1. $(R^t)^{-1}$ als functie van het elektroden oppervlak (A).
 $(R^t)^{-1} = A/R_p^w + (R^{SP})^{-1}$.

6.3.4 Waarnemingen en resultaten

Tabel 6.3.4.1 bevat de experimentele parameters toegepast bij de spleetcorrosie experimenten. Tabel 6.3.4.2 bevat de meetresultaten, gebaseerd op polarisatiecurven in bijlage 10. Deze gegevens staan uitgezet in figuur 6.3.4.1.

Tabel 6.3.4.1. Experimentele parameters tijdens spleetcorrosie experimenten.

Parameter	Waarde	Parameter	Waarde
Temperatuur	165°C	Scansnelheid	0,27 mV/s
Druk	81 bar	Beginpotentiaal	(E_r-30) mV
Zuurstofconcentratie	15,5 mol/m ³	Scanrange	60 mV
Reaktiemengsel	gedes. H ₂ O		
Materiaal	0,1 M NaAc		
Materiaal	Hastelloy C-276		

Tabel 6.3.4.2. Meetresultaten spleetcorrosie experimenten.

Oppervlak (cm ²)	R ^t (kΩ)	(R ^t) ⁻¹ (kΩ) ⁻¹
4,05	5,2±1,3	0,19±0,04
6,79	2,25±0,25	0,44±0,05
9,70	2,57±0,31	0,39±0,05

De gemeten R^t is in alle gevallen gemeten tussen 3-3,5 uur na realisatie van de experimentele condities.

Het spleet oppervlak is berekend in bijlage 10 en bedraagt 1,53 cm². Lineaire regressie door de meetpunten van tabel 6.3.4.2 levert:

$$(R^t)^{-1} = \frac{A1}{22,9} + 0,038 \quad (6.3.4.1)$$

De nauwkeurigheid van deze regressie rechte is niet groot getuige een regressiecoëfficiënt van 0,89. Het blijkt ook trouwens uit figuur 6.3.4.1 dat de correlatie slecht is. Dit kan te wijten zijn aan het feit dat het monster met oppervlak 9,70 cm² een andere oppervlakte behandeling heeft gehad dan de twee andere monsters. Het monster met oppervlak 9,70 cm² is behandeld zoals beschreven in bijlage 11, terwijl de andere twee monsters overeenkomstig de monsters van de geometrie experimenten behandeld zijn.

Uit de meetgegevens berekenen we de volgende resultaten:

$$\begin{aligned} R_D^W &= 22,9 + 5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \\ R_{SP} &= 26,3 + 15 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \\ R_S &= 26,3 + 16 \text{ k}\Omega / \text{cm}^2 \end{aligned} \quad (6.3.4.2)$$

De fout in R_p^g is maximaal (formule 6.3.2.12) bij A1= 9,70 cm²:

$$f_{\max} = \frac{A2}{A1+A2} \cdot 100\% = \frac{1,53}{9,70+1,53} \cdot 100\% = 13,6\% \quad (6.3.4.3)$$

De werkelijke fout ligt altijd lager. Als voorbeeld kunnen we het experiment met A1= 9,70 cm² in tabel 6.3.4.2 nemen :

$$\begin{aligned} R^t &= 2,57 \text{ k}\Omega \\ R_S &= 26,3 \text{ k}\Omega / \text{cm}^2 \end{aligned} \quad (6.3.4.4)$$

Met behulp van 6.3.2.10 volgt:

$$R_p^g = 2,57 \cdot 9,70 = 24,9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (6.3.4.5)$$

--
r

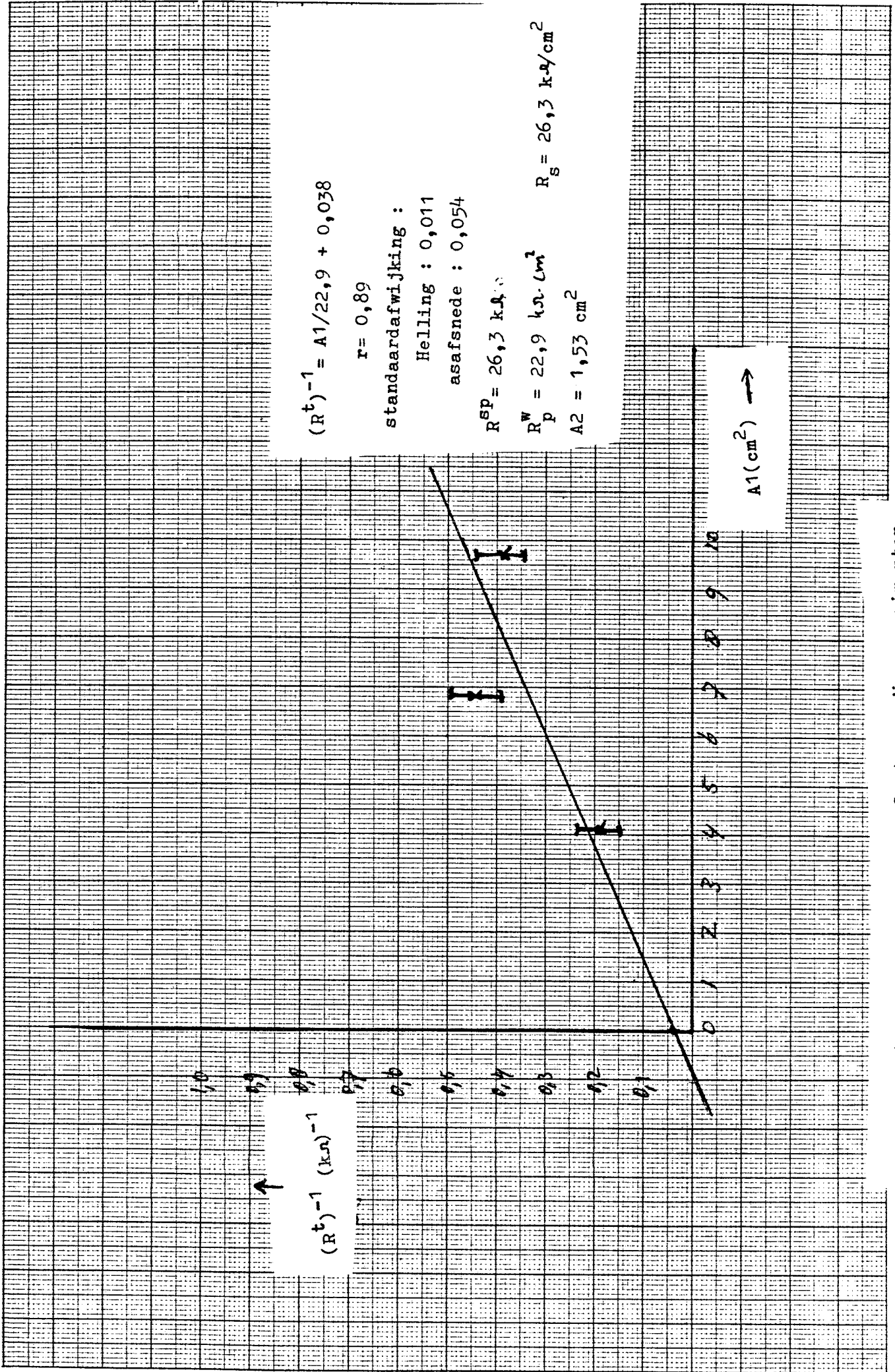
Uit 6.3.2.5 kunnen we R_p^W berekenen door middel van iteratie:

$$R_p^W = 27,3 \text{ kg.cm}^2 \quad (6.3.4.6)$$

De fout die we maken is gelijk aan:

$$f = \frac{27,3-24,9}{27,3} \cdot 100\% = 8,8\% \quad (6.3.4.7)$$

De fout in R_p^g die we maken door meetfouten is meestal veel groter dan de fout veroorzaakt door het spleetcorrosie effect. Daarom mogen we de invloed van spleetcorrosie op de R_p -metingen verwaarlozen.



Figuur 6.3.4.1. Meetresultaten spleetcorrosie-experimenten

7. CORROSIESNELHEIDSMETINGEN BIJ NATTE OXYDATIE CONDITIES

7.1 Doel

Het uitvoeren van elektrochemische corrosiesnelheidsmetingen onder natte oxydatie condities aan een drietal legeringen met oplopend molybdeen-gehalte en de invloed van de temperatuur en zuurstofconcentraties op de corrosiesnelheid.

7.2 Meetmethode

De corrosiesnelheidsexperimenten hebben we uitgevoerd met de corrosiesnelheidsmeetopstelling (5.2), waarvan de bediening beschreven staat in bijlage 4.

Het registreren van de polarisatiecurve geschiedde met de drie elektrodenmethode, waarvan de belangrijkste in te stellen meetwaarden staan weergegeven in tabel 7.2.1.

Tabel 7.2.1. Ingestelde meetvariabelen tijdens de polarisatiescan.(E-sturing).

Sturingsvariabele	Scansnelheid (mV/s)	Beginpotentiaal (mV)	Scanrange (mV)	Experimentduur cyclische polarisatiescan (min)
E-sturing	0,17	E_r-30	60	11,7

Bij enkele experimenten hebben we ook stroomsturing (I-sturing) toegepast. De stroom hebben we zodanig gestuurd dat het potentiaal gebied doorlopen wordt met 0,17 mV/s en de scanrange 60 mV bedraagt.

Een belangrijke variabele bij de corrosiesnelheidsexperimenten is het elektrode oppervlak. Hetzelfde metaal corrodeert verschillend bij verschillende oppervlakte behandeling. Krassen op het oppervlak maken het metaal gevoeliger voor lokale corrosievormen. Aan éénkristallen wordt bijvoorbeeld geen pitting corrosie waargenomen (18).

Vanwege het belang van de oppervlakte behandeling van legeringen hebben we alle legeringen dezelfde oppervlakte behandeling gegeven, zodat we deze variabele tijdens de metingen constant houden. De oppervlakte karakterisering van alle door ons gebruikte legeringen staat beschreven in bijlage 11.

7.3. Waarnemingen en resultaten

Tabel 7.3.1 bevat een overzicht van de uitgevoerde experimenten en de bijbehorende meetresultaten. De corrosiestroom (i_{corr}) is berekend via de vier puntsmethode beschreven in 3.2 en de corrosiesnelheid is berekend zoals beschreven in bijlage 3. In bijlage 12 vinden we de polarisatiecurven waarop de polarisatieweerstand gebaseerd is.

Naast de elektrochemische corrosiesnelheidsmeting zijn er ook gewichtsverlies-experimenten uitgevoerd. De experimentele resultaten hiervan staan ook in tabel 7.3.1. De gedetailleerde berekeningen en meetgegevens hiervan vinden we ook in bijlage 12.

De invloed van de zuurstofconcentratie op de corrosiesnelheid staat weergegeven in figuur 7.3.1, gebaseerd op de resultaten van experimentnr. 6. Bovendien vinden we in figuur 7.3.1 de invloed van de temperatuur op de corrosiesnelheid, gebaseerd op experiment nr.4 en 5.

Tabel 7.3.2 geeft een verband tussen de corrosiesnelheid en de resistentie, c.q. de bruikbaarheid, van legeringen gebaseerd op "Corrosion Data Survey" van NACE(24).

Tabel 7.3.2. Verband tussen de corrosiesnelheid en resistentie van metaallegeringen volgens NACE(24).

Corrosiesnelheid (mpy)	Resistentie/bruikbaarheid
> 50	ernstig aangetast
20- 50	twijfelachtig
20- 2	bruikbaar
< 2	volledig bevreemd

Indien we de resultaten van tabel 7.3.1 bekijken kunnen we de volgende conclusies trekken:

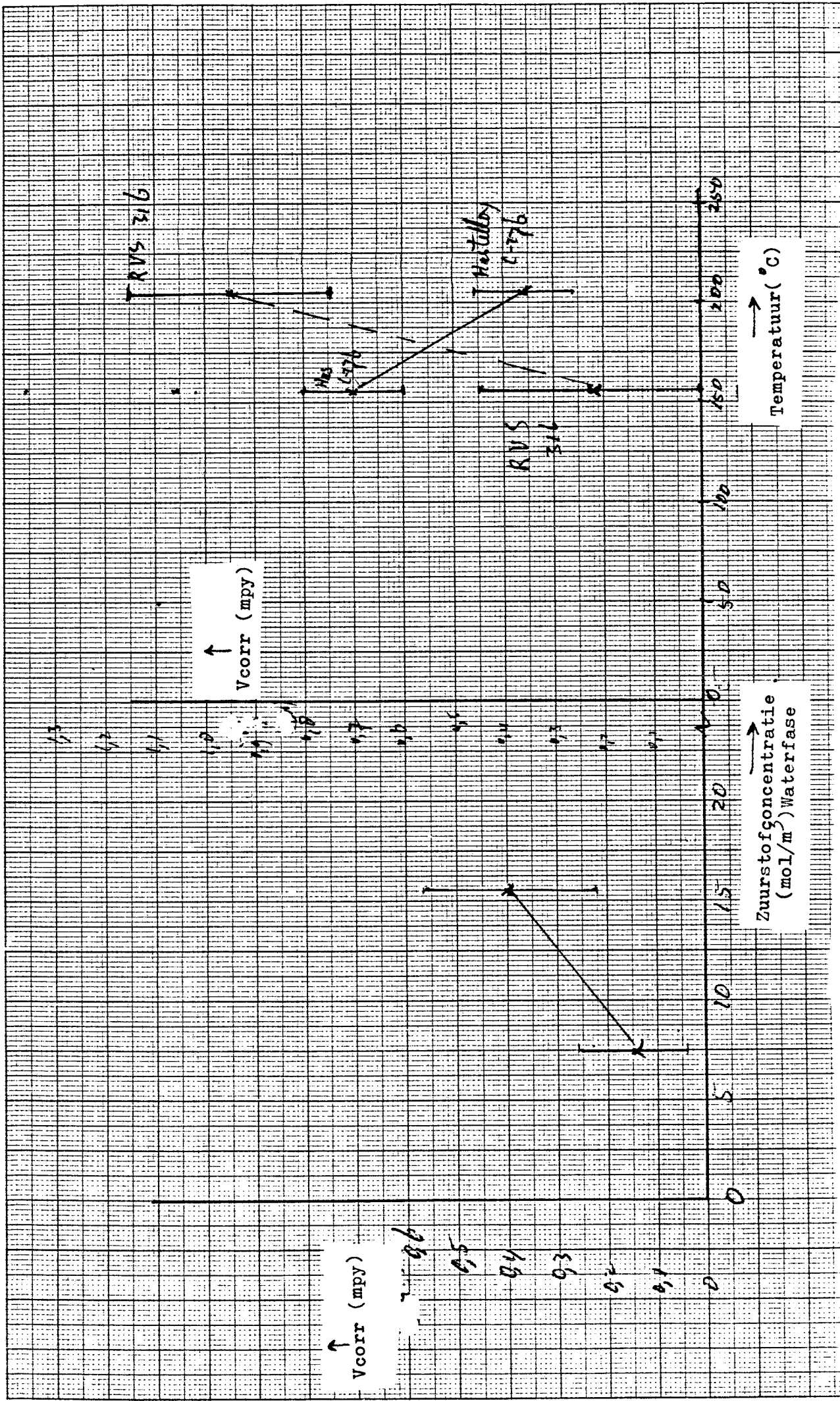
- 1) De corrosiesnelheid, bepaald via de lineaire polarisatieweerstandsmethode, blijkt gegeven te zijn met een relatieve fout kleiner dan 73 % voor alle experimenten. Indien we experiment 6 buiten beschouwing laten is de relatieve fout veroorzaakt door toevallige afwijkingenzelfs kleiner dan 50%.
- 2) De overeenstemming tussen de corrosiesnelheid bepaald op elektrochemische wijze en de corrosiesnelheid bepaald door gewichtsverliesmeting is goed binnen de meetfouten .Experimentnr 4:

elektrochemisch · Has C-276 $V_{corr} = 1,06 \pm 0,30$ mpy
gewichtsverlies idem $V_{corr} = 0,70 \pm 0,10$ mpy

Tabel 7.3.1. Overzicht meetresultaten corrosiesnelheidsexperimenten.

Expnr.	Conditie*		(O_2) mol/m ³	Legering (Mo-gehalte)	Experiment- duur (uren)	R _p (kΩ·cm ²)	B (mV)	i _{corr} (A/cm ²)	V _{corr} (mpy)	Bijzonderheden
	T(°C)	P _{tot} (bar)								
1	165	97	18	RVS 304 (0%)	6	19,6±4	16±4	0,81±0,36	0,42±0,19	
				P _{O₂} (bár)		RVS 316 (3%)	21,7±1,6	25±7	1,15±0,40	
2	210	97	24,6	RVS 304	6	1,95±0,03	21±6	10,8±3,2	5,7±1,7	Zelfde monsters als bij exp.1.
				P _{O₂} (bár)		RVS 316	1,31±0,09	35±10	26,7±9,3	
3	160	82	15,5	RVS 316	6	20,0±0,8	25±8	1,25±0,45	0,68±0,28	
				P _{O₂} (bár)		Has C-276 (16%)	14,5±0,7	26±7	1,8±0,6	
4	161	81	15,5	RVS 316	159	21,5±2,1	18±6	0,84±0,36	0,45±0,20	Corrosiesnelheid via gewichtsverlies: 316: 0,22±0,22 mpy C-276: 0,70±0,10 mpy
				P _{O₂} (bár)		Has C-276	19,2±0,4	31±8	1,61±0,44	
5	210	68	15,5	RVS 304	167	-	-	-	0,95±0,40	De corrosiesnelheid is bepaald via gewichtsverliesmeting.
				P _{O₂} (bár)		RVS 316	-	-	0,95±0,20	
6	165	81	15,5	Has C-276	6	25±3	15±5	0,60±0,27	0,40±0,18	Invloed van de (O ₂)* op de corrosiesnelheid
				P _{O₂} (bár)		Has C-276	7,4	12±5	0,22±0,16	

* Het reactiemengsel was in alle gevallen 0,1 M CH₃COOH in gedestilleerd water
Het elektrode oppervlak A_l = 9,70 cm² van cilindervormige elektroden.



Figuur 7.3.1. Invloed van de zuurstofconcentratie en de temperatuur op de corrosiesnelheid / Hastelloy C-276, 0,1 M NaAc oplossing en RVS 316.

- 3) De invloed van de temperatuur is tegengesteld voor verschillende legeringen zoals blijkt uit figuur 7.3.1. Voor RVS 316 blijkt de corrosiesnelheid toe te nemen bij temperatuursstijging, terwijl bij Hastelloy C-276 de corrosiesnelheid juist afneemt bij temperatuursstijging.
- 4) De invloed van de zuursofconcentratie in de waterfase op de corrosiesnelheid is duidelijk aangetoond. Voor Hastelloy C-276 blijkt bij experiment 6 bij halvering van de zuurstofconcentratie de corrosiesnelheid meer dan een faktor twee te dalen. Bij vergelijking tussen experiment 2 en 5 blijkt de invloed van de zuurstofconcentratie zelfs zeer groot te zijn bij RVS 316.

8. FOUTENDISCUSSIE

8.1 Temperatuur- en drukregeling

De temperatuur in de reaktor wordt gehandhaafd via een thyristorschakeling, die regelt op de reaktor buitenwand temperatuur (T_w). De constantheid van de temperatuur in de reaktor is uitstekend gedurende lange tijd. Figuur 8.1.1 toont de constantheid van de temperatuur (T_r) gedurende ruim 50 uur. De temperatuurschommeling ligt beneden de 2 C gedurende deze periode. Dus de opgegeven temperatuur is binnen twee graden Celcius nauwkeurig.

Figuur 8.1.1 toont ook de druk als functie van de tijd. We zien dat de druk zeer goed constant is gedurende langere tijd (uren) maar dat het absolute nivo daalt. Dit heeft te maken met de dalende voordruk in het reduceerventiel van de gas-cylinder. Deze daling wordt veroorzaakt door het leeg raken van de gas-cylinder. Uitgaande van een volle cylinder (200 bar) blijkt de druk tijdens een periode van 50 uur 2,5 bar te zijn gezakt. Het handhaven van de druk tijdens dit experiment geschiedde met het voorraadvat als buffervat voor het opvangen van de drukfluctuaties. Indien zonder dit voorraadvat als buffer gewerkt wordt is de druk minder goed constant te houden. We zien dan steeds drukpulsen (figuur 8.1.2) die een drukvariatie van ± 8 bar teweeg brengen. Deze drukvariatie betekent een invloed op de zuurstofconcentratie in de waterfase. De grootte orde van deze invloed op de zuurstofconcentratie in de waterfase kunnen we afschatten.

De zuurstofconcentratie wordt berekend met behulp van onderstaande formule:

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}}{H_e} \quad (\text{mol/m}^3 \text{H}_2\text{O}) \quad (8.1.1)$$

P_{O_2} = partiaalspanning zuurstof in atm.

H_e = Henry coëfficiënt in atm. \cdot m³H₂O/ molO₂ volgens Bergmans(25)

Bij $T = 160^\circ\text{C}$ geldt $H_e = 1,044$

Indien $P_{\text{totaal}} = 82$ bar geldt:

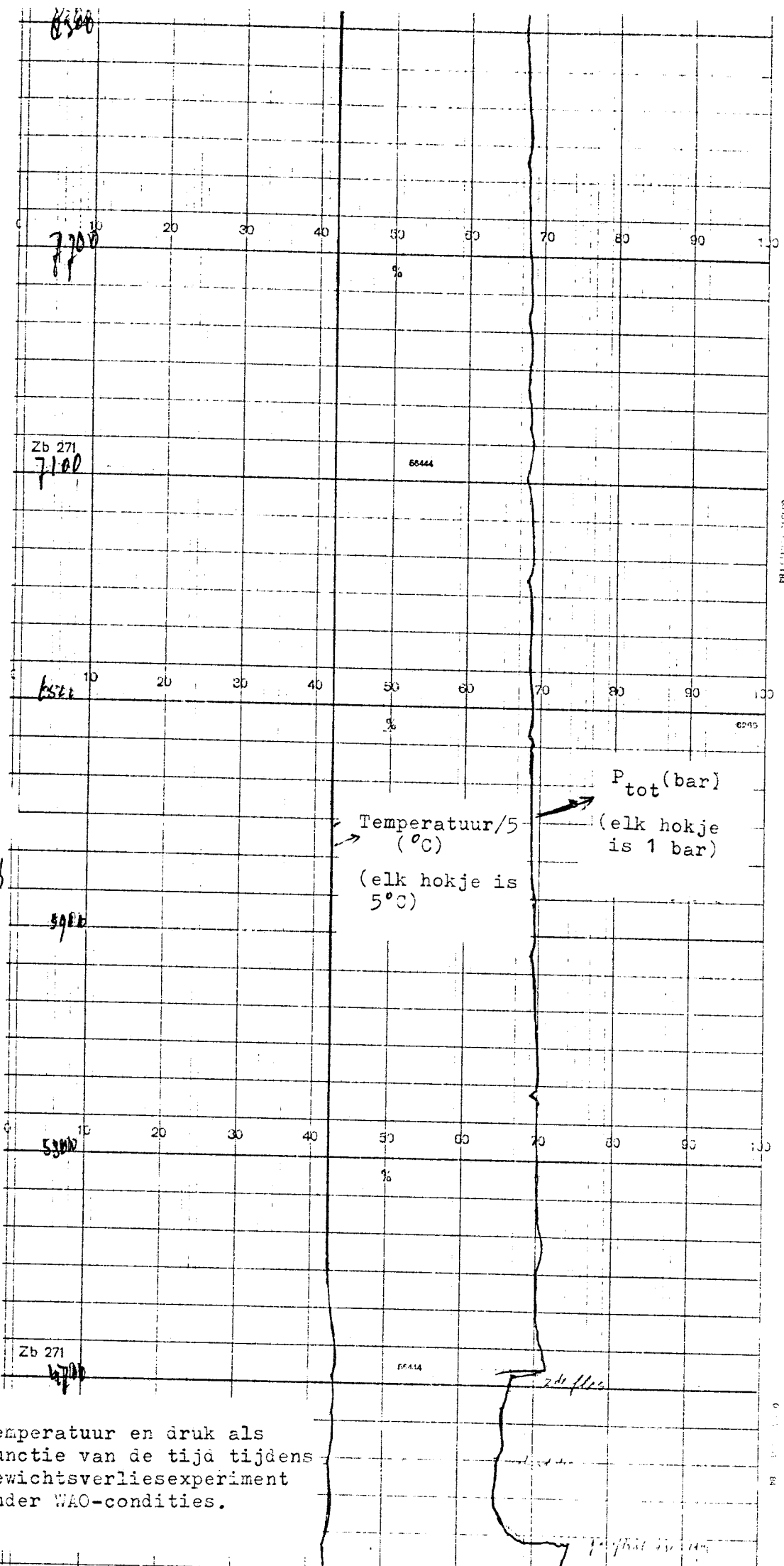
$$P_{O_2} = 0,21 \cdot (P_{\text{tot}} - P_{\text{stoom}}) = 0,21 \cdot (82 - 6) = 16 \text{ bar.} \quad (8.1.2)$$

Met formule 8.1.1 berekenen we nu de zuurstofconcentratie in de waterfase:

$$C_{O_2} = 15,3 \text{ mol/m}^3 \quad (8.1.3)$$

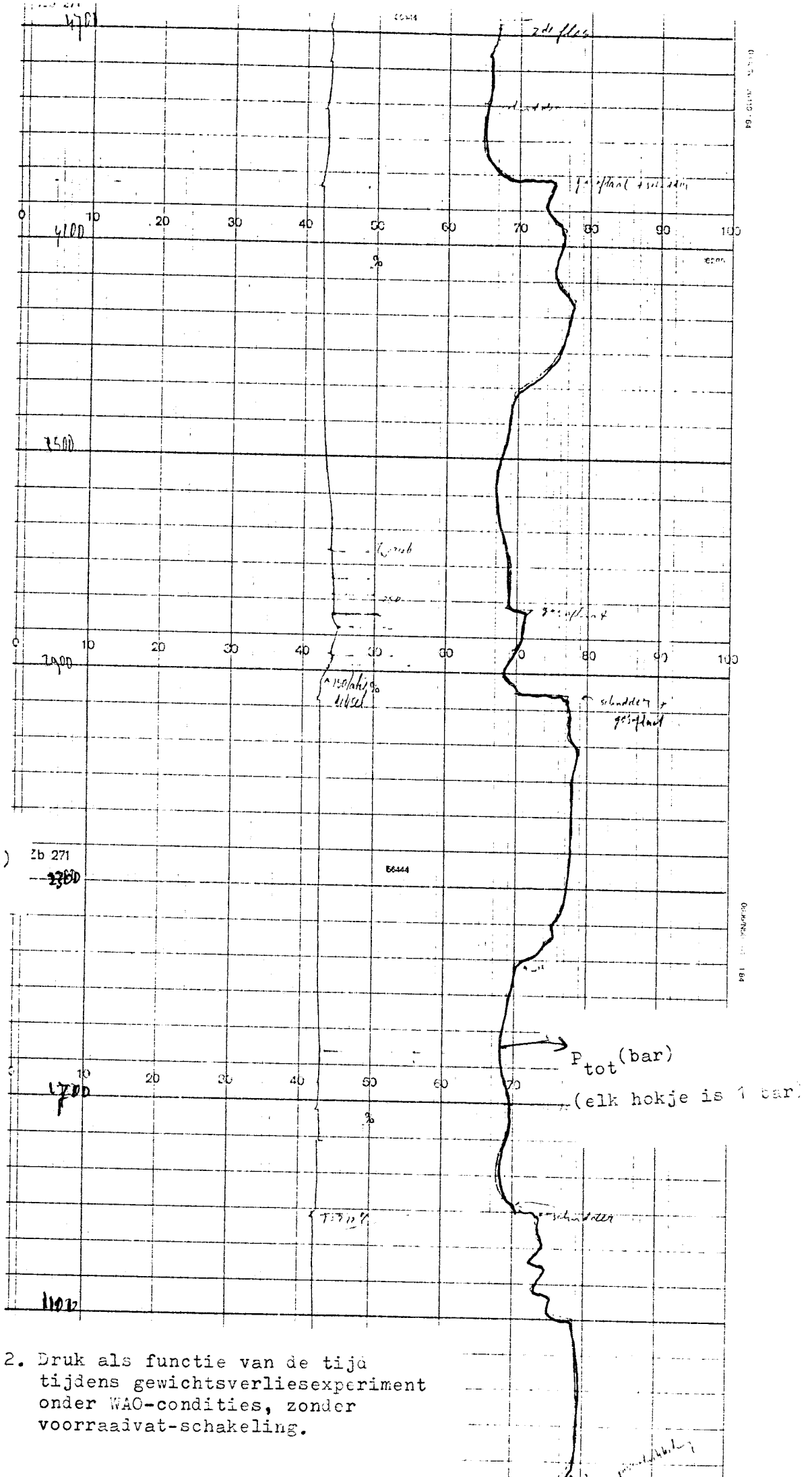
Indien we P_{tot} met 8 bar variëren levert dit een variatie van 1,7 mol/m³ op in de zuurstofconcentratie. Dus de relatieve fout bedraagt $\pm 11\%$.

Vermeld moet nog worden dat vanwege lasovergangen bij de aansluitingen van de thermokoppels de temperaturen in figuur 8.1.2 allen 8°C te hoog zijn ten opzichte van de werkelijke temperatuur. Deze afwijking is constant van waarde en onafhankelijk van de temperatuur.



uur 8.1.1. Temperatuur en druk als functie van de tijd tijdens gewichtsverliesexperiment onder WAO-condities.

Tijd (min)



Figuur 8.1.2. Druk als functie van de tijd tijdens gewichtsverliesexperiment onder WAO-condities, zonder voorraadvat-schakeling.

8.2 Corrosiesnelheidsmeting

8.2.1 Elektrochemische corrosiesnelheidsmeting

Voor de bepaling van de corrosiesnelheid registreren wij een stroom- potentiaal-curve (polarisatiecurve). Wij meten de stroom, maar wij hebben de stroomdichtheid nodig. Deze verkrijgen wij door de gemeten stroom te delen door het elektrode oppervlak. De helling van de (i-E curve) bij $E=E_r$ is de polarisatieweerstand (R_p) die wij willen weten (zie hoofdstuk 3).

Bij de lineaire polarisatieweerstandsmethode verkrijgen we R_p door het lineairiseren van de polarisatiecurve rond de corrosiepotentiaal (E_{corr}). Door middel van lineaire regressie van 5 meetpunten tussen -10 en +10 mV van de corrosiepotentiaal verwijderd verkrijgen we de helling en dus de R_p -waarde. Afhankelijk van de regressiecoëfficiënt (r) kunnen we zien of de meetpunten goed op een rechte lijn liggen en dus of de fout die optreedt door het lineairiseren groot is of niet. Regressiecoëfficiënt dicht bij 1 betekent dat de punten zeer goed op een rechte lijn liggen en r dichtbij 0 betekent het tegenovergestelde. De toevallige fouten in R_p kunnen we bepalen met behulp van de standaardafwijking van de helling (s_h):

$$R_p = \text{Helling} + s_h \cdot t \quad (8.2.1.1)$$

t = getabelleerde waarde voor een gegeven betrouwbaarheid en het aantal vrijheidsgraden (21).

Deze t-waarde is afkomstig van de normaal verdeling (zie bijlage 12). Voor 5 meetpunten en 95% betrouwbaarheid geldt $t_{95\%}^3 = 3,2$. Het aantal vrijheidsgraden bij een rechte lijn bedraagt : aantal meetpunten (n) minus twee. Door twee punten gaat immers altijd een rechte lijn.

De grootte van $s_h \cdot t_{95\%}$ geeft de grenzen aan voor de R_p met een betrouwbaarheid van 95%.

De B-waarde berekenen we met behulp van de vier puntsmethode beschreven in 3.3 (formule 3.3.14). De fout in de B-waarde bepalen we aan de hand van de gevoeligheid van de berekeningsmethode voor veranderingen in de meetwaarden. We berekenen de B-waarde met de meetwaarden én met de meetwaarden die we willekeurig verhoogd en verlaagd hebben met de afleesfout. Op deze manier krijgen we een indicatie van de meetfout in B.

De corrosiestroomdichtheid is het quotiënt van B en R_p en heeft dus een fout bepaald door de relatieve fouten in B en R_p . Door middel van formule b.3.5 in bijlage 3 berekenen we V_{corr} uit i_{corr} :

$$V_{corr} = \frac{1,24 \cdot k \cdot i_{corr}}{\rho} \quad (b.3.5)$$

De fout in V_{corr} wordt bepaald door de relatieve fouten in k, ρ en i_{corr} . De relatieve fouten in k en ρ zijn meestal klein (0,5%) ten opzichte van die in i_{corr} , zodat we ze verwaarlozen kunnen. De relatieve fout in V_{corr} is zodoende gelijk aan de relatieve fout in I_{corr} .

8.2.2 Corrosiesnelheidsmeting via gewichtsverandering

De corrosiesnelheid bepalen we door het gewichtsverlies van het monster na een duurexperiment te meten. De corrosiesnelheid berekenen we met de volgende formule volgens ASTM G1:

$$V_{\text{corr}} = \frac{K \cdot W}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (8.2.2.1)$$

- K = conversiefactor (=3450 voor V_{corr} in mpy)
W = gewichtsverlies monster in mg
A = elektrode oppervlak in cm^2
t = tijd in uren
 ρ = dichtheid monster in g/cm^3

De toevallige fout in de corrosiesnelheid wordt bepaald door de toevallige fouten in de afzonderlijke gegevens van formule 8.2.2.1. De grootste fout zit in de gewichtsverliesmeting. Om het gewichtsverlies te meten moeten we de balans vier maal aflezen met telkens een afleesfout van 0,1 mg. In totaal kan de fout in W dus 0,4 mg bedragen.

De fout in het elektroden oppervlak is : $9,70 \pm 0,18 \text{ cm}^2$ (1,9%). De afleesfout in de tijd is 10 min. en de fout in ρ is $0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$.

De totale fout in V_{corr} wordt maximaal de som van de relatieve fouten in de waarden van formule 8.2.2.1.

Afgezien van deze toevallige fouten hebben de volgende systematische fouten de metingen beïnvloed:

- 1) Bij roestvaste staalsoorten is het zeer moeilijk om de corrosieproducten met HNO_3 te verwijderen. Zelfs na lange tijd met HNO_3 behandeld te hebben nemen we nog steeds corrosie produkt waar op het oppervlak. Daarom hebben we het oppervlak licht geschuurd, wat echter wel tot een grote weegfout leidt. Je schuurt namelijk altijd metaal mee. Deze methode levert dus altijd een te hoge corrosiesnelheid op. We kunnen dan wel de grens aangeven waaronder de corrosiesnelheid zich bevindt.
- 2) Tijdens experimentnr. 5 hebben we gebruik gemaakt van een teflon staf, waarin we de monsters bevestigen door middel van inschroeven analoog aan de situatie bij de elektrodenhouder. Echter de monsters zijn niet geschroefd in RVS-bussen maar direkt in het teflon. Dit betekent een zeer grote spleet, waardoor de schroefdraad van de monsters ook mee kan corroderen. Na afloop van dit experiment was dit ook inderdaad het geval. Het oppervlak in formule 8.2.2.1 moet voor dit effect gecorrigeerd worden door het schroefdraad oppervlak bij het elektroden oppervlak te tellen. Voor de corrosiesnelheid bepaald via formule 8.2.2.1 betekent dit dat hij $\pm 14\%$ lager wordt. Vergeleken met de relatieve meetfout lijkt dit effect te verwaarlozen (40%).

9. DISCUSSIE VAN DE MEETRESULTATEN

De meetfout bij gewichtsverliesexperimenten is kleiner dan bij overeenkomstige elektrochemische experimenten, mits de corrosieproducten korrekst verwijderd kunnen worden. Toch weegt deze grotere nauwkeurigheid niet op tegen de voordelen van de elektrochemische experimenten:

- 1) De meting van de corrosiesnelheid geschiedt, terwijl het corrosieproces aan de gang is.
- 2) Tijdwinst. Een grote nauwkeurigheid bij de gewichtsverliesexperimenten betekent een lange experimentduur, vanwege de lange opwarm en afkoeltijden (± 28 uur = 2 nachten).

Tijdens het registreren van de polarisatiecurve moet de brugverbinding in het frontpaneel van de potentiostaat (PGS81) verwijderd worden. Ten gevolge van vochtopname in de elektrodenhouder ontstaan lekstromen naar de aarde. Indien de potentiostaat geaard is via de brugverbinding ontstaan zodoende aardlussen, die tot gevolg hebben dat de stroom niet meer gemeten kan worden. Het toepassen van geïsoleerde draden in de elektrodenhouder kan het ontstaan van deze lekstromen tegengaan.

De systematische meetfout, die veroorzaakt wordt door het optreden van spleetcorrosie, is maximaal 13,6% zoals blijkt uit 6.3.4. Hierbij is ervan uitgegaan dat het maximum wordt bereikt, indien er geen spleetweerstand is ($R_s=0$). We hebben bij deze beschouwing geen rekening gehouden met corrosie van de RVS-bussen in de elektrodenhouder, waarin de elektroden geschroefd worden. De RVS-bus verhoogt het spleetoppervlak maximaal met een faktor twee. Met formule 6.3.4.5 berekenen we dan een maximale fout van: 24 %. Echter de werkelijke fout ligt stukken lager dan deze 24%, omdat er wel sprake is van een spleetweerstand. Bij de spleetcorrosie-experimenten ligt de werkelijke fout ongeveer rond de 8,8%. Uitgaande van de relatieve meetfout die we maken bij de R_p -meting ($\approx 50\%$) is de fout die we maken door het spleetcorrosie-effect te verwaarlozen.

De correlatie tussen gewichtsverliesexperimenten en elektrochemische experimenten is binnen de meetfouten redelijk, zoals uit experimentnr. 4 (tabel 7.3.1) blijkt. Dit ontkracht het voorkomen van een geometrie-effect, zoals gemeten in 6.2.3. Een verklaring kan zijn dat de geometrie-faktor G veroorzaakt is door een verschil in corrosiesnelheid van de afzonderlijke monsters. Dat er namelijk een flink verschil in corrosiesnelheid van verschillende monsters van hetzelfde materiaal kan zijn, blijkt duidelijk bij vergelijking van experimentnr 3,4 en 6 (tabel 7.3.1). Bij experimentnr 3 en 4 komt de corrosiesnelheid goed overeen binnen de meetfouten:

Experimentnr. 3 : Has- C276 : $V_{corr} = 1,20 \pm 0,40$ mpy
" 4 : Has- C276 : $V_{corr} = 1,06 \pm 0,30$ mpy

Echter experimentnr. 6 levert een corrosiesnelheid van $0,40 \pm 0,18$ mpy, wat bijna een faktor drie kleiner is.

Om uitsluitel over de geometriefaktor G te krijgen is het noodzakelijk de geometrie-experimenten zodanig uit te voeren dat een correlatie tussen gewichtsverlies- en elektrochemische corrosiesnelheidsmeting mogelijk is. Dit biedt het voordeel om het effect van het verschil in corrosiesnelheid tussen beide monsters te elimineren.

De invloed van de zuurstofconcentratie in de waterfase op de corrosiesnelheid is duidelijk aangetoond. Bij experimentnr. 6 is de zuurstofconcentratie gehalveerd bij gelijkblijvende temperatuur. De corrosiesnelheid van Has C-276 daalt meer dan een faktor twee. De invloed van de zuurstofconcentratie op de corrosiesnelheid blijkt ook nog eens uit tabel b.10.1 in bijlage 10.

De invloed van de temperatuur op de corrosiesnelheid is tegengesteld voor RVS 316 en Hastelloy C-276 (experimentnr. 4 en 5 tabel 7.3.1). Bij temperatuursverhoging nemen we bij RVS 316 een corrosiesnelheidsstijging waar, terwijl dit bij Hastelloy C-276 precies tegengesteld is. Een verklaring voor dit verschil zou kunnen zijn dat dit effect aan twee verschillende monsters gemeten is, die, zoals we hierboven hebben gezien, aanzienlijk in corrosiesnelheid kunnen verschillen. Om zekerheid omtrent het temperatuur-effect te verkrijgen moeten we dit laatste effect vermijden. De metingen moeten aan dezelfde monsters uitgevoerd worden.

Wat betreft het voldoen aan de voorwaarden voor de geldigheid van de Stern-Geary relatie (2.7) lijkt alleen voorwaarde 3, het optreden van diffusie-polarisatie, een discussiepunt. De elektrische stroom gemeten met de potentiostaat blijkt namelijk te reageren op de schudbeweging. Dit hangt samen met de bewegingskarakteristiek van de schudder. Wanneer wij namelijk een roerder toepassen blijkt dit effect niet op te treden. De vraag is nu: Is dit effect een gevolg van diffusie-polarisatie of heeft het een andere oorzaak? Onder de WAO-condities lijkt het optreden van diffusie-polarisatie niet erg waarschijnlijk gezien de hoge zuurstofconcentratie en de hoge temperatuur. Ook de berekende B-waarden geven geen aanleiding om van diffusie-polarisatie te spreken. De anodische Tafelhelling b_a moet dan namelijk naar oneindig naderen. De B-waarde ligt dan meestal rond de 52 mV. Bij onze meetresultaten ligt de B-waarde tussen de 10 en de 30 mV. Er is geen direkte aanleiding om te veronderstellen dat niet aan de voorwaarden van Stern-Geary voldaan wordt. Wat de oorzaak van dit schudeffect is blijft vooralsnog onduidelijk.

10. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

10.1. Conclusies

- 1) Het meten van de corrosiesnelheid met behulp van de lineaire polarisatie-weerstandsmethode onder WAO-condities blijkt mogelijk te zijn met een relatieve meetfout van kleiner dan 50%.
- 2) De correlatie tussen via gewichtsverlies en via elektrochemische wijze bepaalde corrosiesnelheid is met het gegeven meetsysteem binnen de meetfouten goed gebleken (expnr. 4 tabel 7.3.1).
- 3) De invloed van de temperatuur op de corrosiesnelheid van legeringen onder WAO-condities is tegengesteld voor roestvast staal 316 en Hastelloy C-276.

RVS 316	: Vcorr = 0,45 ± 0,20 mpy	bij T= 161°C
	: Vcorr = 0,95 ± 0,20 mpy	bij T= 210°C
Has C-276	: Vcorr = 0,70 ± 0,10 mpy	bij T= 161°C
	: Vcorr = 0,36 ± 0,10 mpy	bij T= 210°C

(expnr 4 en 5 uit tabel 7.3.1)

- 4) De invloed van de zuurstofconcentratie in de waterfase op de corrosiesnelheid is duidelijk aangetoond. Een verhoging van de zuurstofconcentratie betekent een verhoging van de corrosiesnelheid:

Has C-276	: Vcorr = 0,40 ± 0,18 mpy	bij $C_{O_2}^* = 15,5 \text{ mol/m}^3 \text{H}_2\text{O}$
	: Vcorr = 0,15 ± 0,11 mpy	bij $C_{O_2}^* = 7,5 \text{ mol/m}^3 \text{H}_2\text{O}$

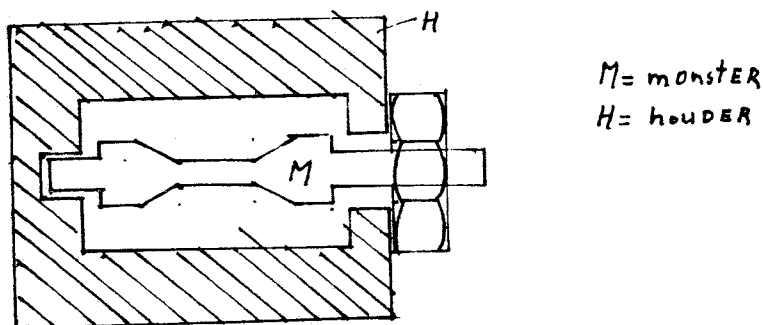
(expnr 6 uit tabel 7.3.1)

- 5) De invloed van de spleetcorrosie veroorzaakt door de elektrodenbevestiging op de R_p -meting, heeft bij het toegepaste elektrodensysteem altijd een fout kleiner dan 24% op de gemeten R_p tot gevolg.
- 6) De invloed van de geometrie van de elektroden op de R_p -meting is niet hard te maken in dit onderzoek bij corrosiesnelheidsmetingen onder WAO-condities. Bij kamertemperatuur en-druk veroorzaakt de cylinder- ten opzichte van de vlakke platenconfiguratie een verschil in corrosiesnelheid van 3,4 + 1,3. (Vcorr plaat = 3,4 · Vcorr cyl.)
- 7) De corrosiesnelheid van monsters bestaande uit hetzelfde materiaal kan onder identieke condities aanzienlijk verschillen.

Has C-276	: Vcorr= 1,20 ± 0,40 mpy	(expnr. 3 tabel 7.3.1)
	: Vcorr= 0,40 ± 0,18 mpy	(expnr. 6 tabel 7.3.1)
- 8) De oppervlaktebehandeling van de monsters is essentieel voor reproduceerbare corrosiesnelheidsmetingen. Monsters van hetzelfde materiaal, maar met verschillende oppervlakte-behandeling kunnen aanzienlijk van elkaar verschillen in corrosiesnelheid (Tabel 6.3.4.2 ,spleetcorrosie-experimenten)

10.2. Aanbevelingen

- 1) In verband met tijdsbesparing is het automatiseren van de opwarm- en afkoel-procedure zeer gewenst.
- 2) De elektrodenhouder moet op een aantal punten verbeterd worden:
 - a) Isolatie van de elektrische draden door middel van teflon krimpkous kan lekstromen voorkomen ten gevolge van vocht-opname van de elektrodenhouder.
 - b) Het toepassen van Platina draad geniet de voorkeur boven de toegepaste zilver draden vanwege de superieure corrosie-eigenschappen van platina.
 - c) De bussen, waarin de elektroden geschroefd worden moeten van een hoogwaardigere soort dan RVS vervaardigd worden om metingen in Cl^- milieus mogelijk te maken. Een zeer bestendig materiaal tegen Cl^- is Titaan.
 - d) De Conax-koppeling (figuur 5.3.2) moet aangepast worden in verband met ruimtelijke problemen bij de bevestiging van de schudder en de elektrodenhouder. De "cap" (zie figuur 5.3.2) moet kleiner dan de nu toegepaste 26 mm uitgevoerd worden.
- 3) Voor het uitvoeren van spanningscorrosie-experimenten is het noodzakelijk een monsterhouder te bouwen die het mogelijk maakt een mechanische spanning in het materiaal aan te leggen. Figuur 10.2.1 toont een voorbeeld van een ontwerp voor een monsterhouder die het mogelijk maakt een trekspanning in de monsters aan te brengen.



Figuur 10.2.1. Ontwerp monsterhouder voor spanningscorrosie-experimenten.

- 4) Het onderzoek heeft aangetoond dat de zuurstofconcentratie in de waterfase een grote invloed uitoefent op de corrosiesnelheid. Over de temperatuur-invloed bestaat nog geen zekerheid. Verder onderzoek is noodzakelijk om de invloed van deze twee variabelen vast te stellen. Ook om de invloed van de pH op de corrosiesnelheid vast te stellen is verder onderzoek nodig.
- 5) Verificatie van de gemeten geometriefactor is noodzakelijk. Experimenten op dit gebied moeten een correlatie tussen elektrochemische corrosiesnelheidsmeting en corrosiesnelheidsmeting via gewichtsverliesmetingen mogelijk maken, teneinde het effect van het verschil in corrosiesnelheid tussen verschillende monsters van het hetzelfde materiaal te elimineren.

Literatuur

1. "Electrochemical Polarization I. A theoretical analysis of the shape of Polarization curves", M. Stern and A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. 1957(1),104,56-63.
2. "Comparison of potentiostatic anodic polarization methods", N.D. Greene and R.B. Leonard, Electrochimica Acta,1964,Vol9,45-54.
3. "A modification of the Stern-Geary linear polarization equation", F. Mansfeld and K.B. Oldham. Corr. Sci. 1971,Vol11, 787-796.
4. "Predicting corrosion rates with the potentiostat", P.E. Morris and R.C. Scarberry, Corr. 1972,,28(12);444.
5. "Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements", F. Mansfeld, J. Electrochem. Soc., April 1973,120(4),515-518.
6. "Corrosion rates from polarization curves", K. Oldham and F. Mansfeld, 13,813(1978) Corr. Sci.
7. "The range of validity of the linear polarization method for measurements of corrosion rates", R.L. LeRoy, Corr. 29,7,1973,272-275.
8. "An evaluation of some electrochemical techniques for determination of pitting potentials of stainless steel", E.A. Lizlovs and P. Bond, Corr. Vol 31, No 6, 1975, 219-222.
9. "Analysis of errors in measuring corrosion rates by linear polarization", R. Bandy and D.A. Jones, Corr. 32,4,1976,126-134.
10. "The effect of uncompensated IR-Drop on polarization resistance measurements", F. Mansfeld, Corr. 32,4,1976,143-146.
11. "Practical experiences with linear polarization measurements", R.H. Hausler, Corr, 33,4,1977,127-128.
12. "Evaluation of corrosion rates from non-linear polarization data", R.L. LeRoy, J. Electrochem. Soc. 1977,124,7,1006-1012.
13. "Comparison of potentiodynamically determined pitting rates with actual pitting rates for mild steel and admiralty brass in oxygen bearing waters", W.S. Tait, Corr. 34,6,1978,214-218.
14. "A literature review of polarization resistance constant(B) values for the measurement of corrosion rates"? R. Grauer, P.J. Moreland and G. Pini, Nace 1982.
15. "Elektrochemische meetmethoden bij corrosieonderzoek",
 - a. Deel 1: Algemeen overzicht ,G. Bakker, PT/Procestechiek 40(1985) nr. 4,25-33
 - b. Deel 2a: Overzicht toepassingen, F.P. Nsseling, ibid,40(1985);nr.6 62-70.
 - c. Deel 2b: Overzicht toepassingen, F.P. Nsseling, ibid.40(1985), nr.7, 20-24.
16. "Elektrochemie", Prof. E. Barendrecht, Collegediktaat TH Eindhoven 1982.
17. "Werktuigen voor de procesindustrie Deel 7: Corrosie", Prof. W.E. Nieuwenhuis, Collegediktaat TH Eindhoven, 1980.
18. "Corrosie", H. Zeilmaker, Collegediktaat TH Eindhoven, 1983.
19. "Corrosion and corrosion control", H.H. Uhlig ,1963, chapter 18 and 22.

Vervolg literatuur

20. "Austenitic Stainless Steels and Titanium for Wet Air Oxidation of Sewage Sludge", T.P. Oettinger, M.G. Fontana, Mat. Perf., nov. 1976, 29-35.
21. "Praktikumhandleiding Basisonderwijs", Afdeling Scheikundige Technologie, T.H. Eindhoven, Deel 1, Uitgave 1980, blz. 80.
22. "Kunststof Hoechst- Hostaflon", Fluorplast Nederland B.V., blz. 12-20.
23. "Metals Handbook", ASM voll, "Properties and selection of metals", 8th edition, blz. 423.
24. "Corrosion Data Survey", NACE, 1967 edition.
25. "Bepaling van de stofoverdracht en de natte oxydatie van een modelcomponent bij hoge druk en temperatuur", C.J.C.P. Bergmans, Afstudeerverslag T.H. Eindhoven, september 1985.

Symbolenlijst

a_a	: anodische Tafelconstante (V)
a_k	: kathodische Tafelconstante (V)
a_i	: aktiviteit van component i mol/l
b_a	: anodische Tafelhelling (V)
b_k	: kathodische Tafelhelling (V)
b_{1a}	: b_a betrekking hebbend op reactie 1
b_{2k}	: b_k betrekking hebbend op reactie 2
B	: $b_a \cdot b_k / (2,303 \cdot (b_a + b_k))$ (V)
C^{σ}	: grensvlakconcentratie (elektrode/electrolyt) van oxydator (C_{OX}^{σ}) respectievelijk reductor (C_{red}^{σ})
C^S	: Bulkconcentratie van oxydator (C_{OX}^S) respectievelijk reductor (C_{red}^S)
D	: $1/b_a - 1/b_k$ (V^{-1})
D_i	: diffusiecoëfficiënt van component i (m^2/s)
E	: potentiaal (V)
E_{corr}	: corrosiepotentiaal
E_b	: beschermingspotentiaal
E_p	: kritische putvormingspotentiaal
E°	: normaalpotentiaal
$E_{eq,1}, E_{eq,2}$: evenwichtspotentiaal van reactie 1 respectievelijk reactie 2
F	: getal van Faraday 96500 C/mol
F^*	: getal van Faraday maal conversiefactoren
f	: nF/RT (V^{-1})
ΔG_1^{\ddagger}	: vrije aktiveringsenthalpie bij oxydatie van metaal (J/mol)
ΔG_2^{\ddagger}	: " " : reductie van oxydator "
$\Delta G_{OX}^{\ddagger}, \Delta G_{red}^{\ddagger}$: " " en overspanningsterm bij oxydatie van metaal respectievelijk reductie van oxydator.
i_j	: putstroomdichtheid van put j A/m^2
i_o	: uitwisselingsstroomdichtheid
i_{ox}, i_{red}	: stroomdichtheid bij oxydatie reactie respectievelijk reductie reactie.
$i_{1a}, i_{1k}, i_{2a}, i_{2k}$: stroomdichtheid bij oxydatief respectievelijk reductief verloop van reactie 1 respectievelijk reactie 2.
i_{tot}	: $i_1 + i_2$ is de netto stroomdichtheid
i_1	: $i_{1a} + i_{1k}$
i_2	: $i_{2a} + i_{2k}$
i_{corr}	: corrosiestroomdichtheid
$i_{1, \dots}$: limietstroomdichtheid anodisch ($i_{1,a}$) respectievelijk kathodisch ($i_{1,k}$)
i_x	: stroomdichtheid bij $\eta = x$
I_{pit}	: totale putvormingsstroom (A)
j_i	: stofflux van component i ($mol/m^2 \cdot s$)
K_1, K_2	: arrheniusconstante bij oxydatie resp. reductie ($mol/m^2 \cdot s$)
K^*	: verhouding niet gepit : gepit oppervlak (~ 20)
m	: helling van regressierechte door gemeten polarisatiecurve
m_o	: helling van de raaklijn aan polarisatiecurve bij $E = E_{corr}$
MPY_p	: putvormingssnelheid in mills per jaar.
n	: aantal elektronen overgedragen bij reactie
n_1, n_2	: aantal elektronen overgedragen bij reactie 1 resp. reactie 2
R	: gasconstante 8,3 J/mol, K
R_p	: polarisatieweerstand ($ohm \cdot cm^2$)
R_{ω}	: weerstand tussen referentie en werkelektrode (ohm)
R_x	: i_{2x}/i_x

S_e : elektrode oppervlak (m^2)
 S_j : oppervlak put j (m^2)
 T_j : temperatuur (K)
 t : tijd (s)
 U_1 : stroomsterkte bij twee elektrodenmethode bij 20 mV potentiaalverschil tussen de twee elektroden. (A)
 U_2 : idem U_1 , maar tegengestelde stroomrichting.
 V_{ox}, V_{red} : stofomzettingssnelheid van de oxydatie resp. reductie reactie ($mol/m^2 \cdot s$)

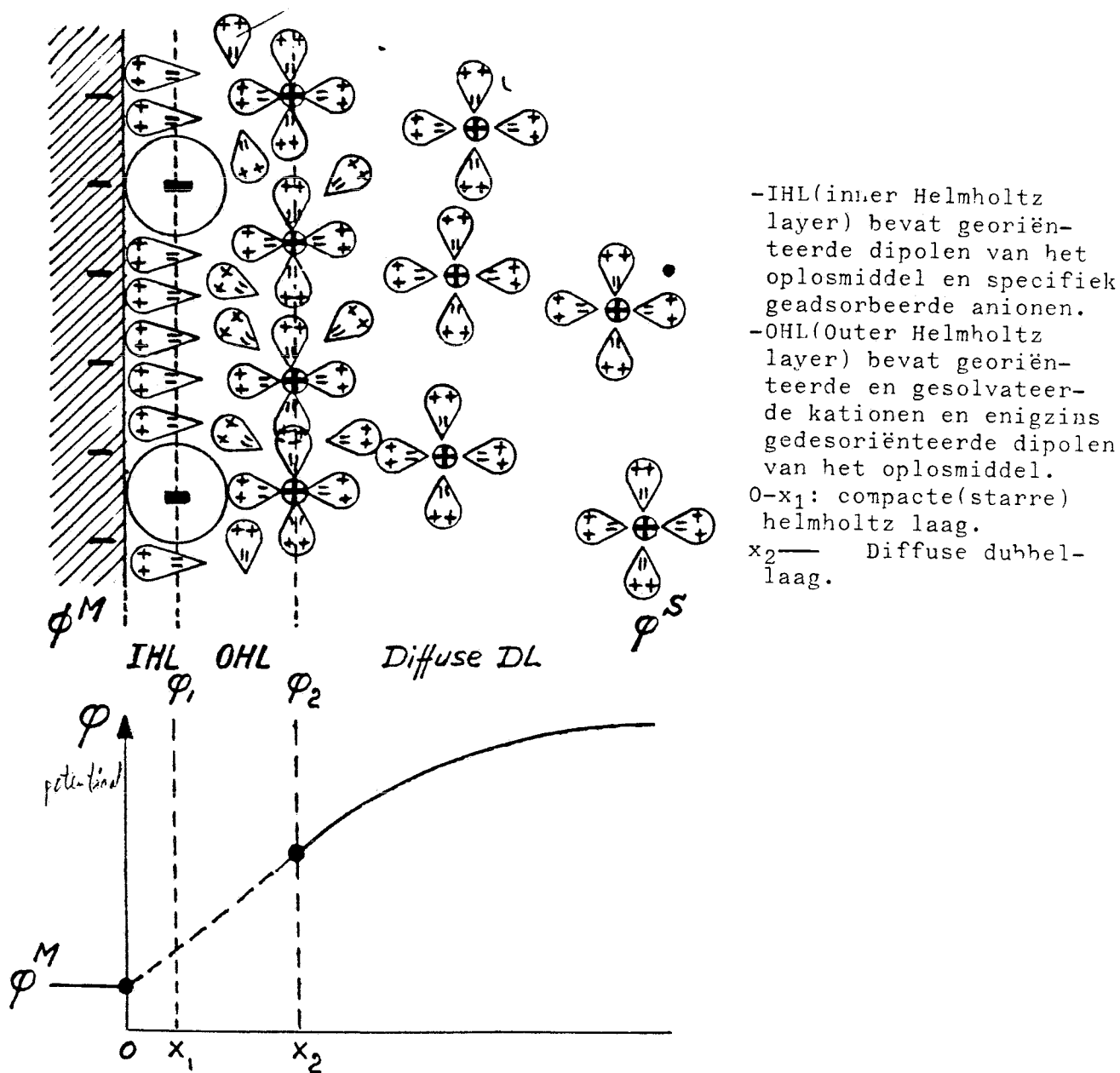
Griekse symbolen

α : relatieve afstand over elektrochemische dubbellaag tot elektroden oppervlak.
 χ : R_a/R_p
 δ_1 : foutenpercentage bij de drie elektrodenmethode
 δ_2 : " " " twee "
 δ_3 : " " " lineaire polarisatieweerstandsmethode.
 δ_N : Nernstse diffusielaagdikte (m)
 ϵ, η : overpotentiaal (V)
 π : getal "pi" = 3,1415927

BIJLAGEN

Bijlage 1. De elektrochemische dubbellaag

Indien een metaalelektrode in een oplossing geplaatst wordt ontstaat in het fasegrensvlak elektrode/electrolyt een elektrochemische dubbellaag. Gerekend vanaf het metaaloppervlak bestaat deze laag uit georiënteerde dipolen van het oplosmiddel en specifiek geadsorbeerde anionen respectievelijk kationen, die verder verwijderd van het oppervlak steeds minder georiënteerd zijn.



Figuur b1. De elektrochemische dubbellaag (DL). Schematische weergave.

Bijlage 2. De oplossing van de instationaire diffusievergelijking (de tweede wet van Fick) volgens Tels, SOP diktaat 1981.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4.4)$$

Randvoorwaarden: $t = 0: x = 0 \quad C = C^S$
 $t > 0: x = 0 \quad C = C^{\sigma}$
 $x \rightarrow \infty \quad C = C^S$

Oplossing:

$$C = C^S + \frac{C^{\sigma} - C^S}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = \frac{C^S - C^{\sigma}}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C^S - C^{\sigma}}{\sqrt{\pi D t}} \quad (2.4.5)$$

Bijlage 3. Berekening van de corrosiesnelheid

Met behulp van de wet van Faraday kan, indien i_{corr} bekend is, de corrosiesnelheid berekend worden:

$$M = k \cdot i_{\text{corr}} \quad (\text{b.3.1})$$

M = massa van het opgeloste staal per tijdseenheid ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

i_{corr} = corrosiestroomdichtheid (A/cm^2)
 k = Elektrochemische equivalent (g/coul)

De elektrochemische equivalent wordt als volgt bepaald:

$$k = \frac{A}{V \cdot F} \quad (\text{b.3.2})$$

A = molmassa metaal (g/mol)

V = valentie metaalionen die in oplossing gaan (bijv: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)

F = getal van Faraday: 96500 coul/mol

Bij een legering is de elektrochemische equivalent de som van de fractionele elektrochemische equivalenten van de elementen in de legering. Bijvoorbeeld voor roestvast staal 316 geldt:

RVS 316: 12% Ni, 17% Cr, 68% Fe, 2,25% Mo.

$$k_{316} = 0,12 \cdot k_{\text{Ni}} + 0,17 \cdot k_{\text{Cr}} + 0,68 \cdot k_{\text{Fe}} + 0,025 \cdot k_{\text{Mo}} \quad (\text{b.3.3})$$

Tabel b.3.1 geeft de samenstelling van de beschikbare legeringen, Tabel b.3.2 geeft de elektrochemische equivalenten voor de legeringselementen en tabel b.3.3 geeft de elektrochemische equivalenten voor de beschikbare legeringen en de dichtheden ervan.

De corrosiesnelheid is via de dichtheid om te rekenen tot afstand per tijdseenheid:

$$V_{\text{corr}} = \frac{M}{\rho} \quad (\text{b.3.4})$$

V_{corr} = De corrosiesnelheid in cm/s .

ρ = Dichtheid van de legering in g/cm^3 .

Een veel gebruikte eenheid voor de corrosiesnelheid is mill per jaar (mpy). $1 \text{ mil} = 10^{-3} \text{ inch} = 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Combinatie van b.3.1, b.3.2 en b.3.4 levert:

$$V_{\text{corr}} = \frac{1,24 \cdot k' \cdot i_{\text{corr}}}{\rho} \quad (\text{b.3.5})$$

$k' = 10^4 \cdot k$ (g/coul)

i_{corr} = corrosiestroomdichtheid (A/cm^2)

1,24 = conversiefactor

Tabel b.3.1. Nominale samenstelling der beschikbare legeringen in gewichtsprocenten.

Legering	C	CO	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Overige
RVS 303	0,15	-	18	-	bal	2,00	0,6	8-10	1,00 Si
RVS 304	0,08	-	19	-	bal	2,00	-	8-12	1,00 Si
RVS 316	0,08	-	17	-	bal	2,00	2-3	10-14	1,00 Si
RVS 430F	0,12	-	16	-	bal	1,25	0,6	-	1,00 Si
Nikkel 200	0,04	0,04	-	0,02	0,08	0,23	-	bal	
Monel 400	0,13	0,11	-	32,7	1,99	0,86	-	bal	
Inconel 600	0,048	0,29	15,74	0,31	8,36	0,16	-	bal	
Inconel 625	0,02	-	22,20	0,04	0,59	0,03	9,22	bal	
Hastelloy B-2	0,005	0,10	0,56	-	1,15	0,15	27,86	bal	
Hastelloy C-4	0,002	0,32	15,66	-	1,73	0,21	16,03	bal	
Hastelloy C-276	0,002	0,72	15,56	-	6,38	0,53	15,62	bal	4,24 W

Tabel b.3.2. Elektrochemische equivalenten (k) voor legeringselementen berekend volgens bijlage 3.

Element	Molmassa (g/mol)	Valentie ^{*)}	$k \cdot 10^4$ (g/coul)
Nikkel	58,71	2	3,044
Chroom	52,01	1	5,389
IJzer	55,85	2	2,893
Molybdeen	95,95	1	9,943
Koper	63,54	1	6,584
Titanium	47,90	2	2,482
Zirkonium	91,22	2	4,726
Wolfraam	183,85	2	9,526
Mangaan	54,94	2	2,847

*) De valentie is gelijk aan het aantal elektronen in de buitenste schil.

Tabel b.3.3. Elektrochemische equivalenten voor de beschikbare legeringen berekend volgens formule b.3.3 en de dichtheden.

Legering	dichtheid (g/cm ³)	$k \cdot 10^4$ (g/coul)
RVS 303	7,94	3,33
RVS 304	7,94	3,35
RVS 316	7,98	3,48
RVS 430F	7,72	3,29
Nikkel 200	8,89	3,04
Monel 400	8,84	4,20
Inconel 600	8,51	3,40
Inconel 625	8,51	4,20
Hastelloy B-2	9,24	4,98
" C-4	8,93	4,52
" C-276	8,93	4,75
Titanium	4,54	2,48
Zirkoon	6,53	4,73

Bijlage 4. Handleiding voor het bedienen van de corrosiemeetopstelling

Deze handleiding bestaat uit een opstart- en shutdown procedure. Daarnaast bevat deze handleiding procedures voor het vullen en legen van de reaktor en voor de elektrochemische corrosiesnelheidsmeting.
Lees alvorens te beginnen de procedures totaal door.

1. Opstartprocedure.

Handeling	Opmerking/gevolg
1. Schakel de elektrische systemen in: - Hoofdschakelaar S1 van de temperatuurregeling reaktor - Hottinger-Baldwin meetversterker - Knick-spanningsgever - Recorder - Boxverlichting	De temperatuurregelingskast is weergegeven in figuur b.4.1. De H.B.-meetversterker staat weergegeven in figuur b.4.8.
2. Sluit alle handbediende kranen	Dit voorkomt calamiteiten tijdens het volgen van de opstartprocedure.
3. Bevestig de elektroden aan de elektrodenhouder en schroef de houder in de flens(in de box)	Het bevestigen van de elektrodenhouder gaat niet zonder de schudder omhoog te trekken en aan het oog op te hangen.
4. Draai de schudder en elektrodenhouder goed vast met een Baco-sleutel.	
5. Open K6 en het reduceerventiel van de N ₂ -cilinder	Voordruk ~5 bar instellen.
6. Open K1 en controleer de elektrodenhouder op gasdichtheid met zeepsop.	
7. Sluit K1 en open K4(buiten box). Sluit K6 en open K7 en K5.	Drukaflaat van het voorraadvat en de reaktor.
8. Bevestig de elektrodenaansluitingen aan de potentiostaatkabel. Plaats de schudderspoel op de schudder en bevestig de reaktorwand isolatie. Sluit de toe- en afvoer van koeler C3 aan.	Indien de schudder intensief gebruikt gaat worden is het noodzakelijk ook de luchtkoeling van de schudderspoel te monteren.
9. Vul de reaktor volgens de procedure: " Het vullen van de reaktor"	Deze procedure staat na de opstart- en afkoelprocedure weergegeven.

Bijlage 4. Blad 2 Vervolg opstart procedure.

Handeling	Opmerking/gevolg
10. Schakel de recorder zodanig dat de temperatuur en druk worden geregistreerd.	Druk: blauwe pen Temperatuur: rode pen
11. Open de kranen voor de afvoer van het koelwater en de toevoerkranen.	
12. Zet de keuzeschakelaar S2 van de reaktorverwarming op stand 1 VAR en reset met pulsdrukker DS1, zodat L9 gaat branden.	Het resetten moet zo min mogelijk gebeuren, omdat de netzekering soms kan springen.
13. Schakel S3 op Tw zodat L8 gaat branden.	
14. Druk naar keuze Tr of Tw.	Registratie reaktortemperatuur Tr of wandtemperatuur Tw.
15. Draai de wijzerplaat van de tijdklok met de klok mee, zodanig dat het relais in de temperatuursregelingskast bekrachtigd wordt.	Zie voor relaïsschakeling figuur b.4.2. Tijdklok is bedoeld voor 's nachts opstarten.
16. Bereken met het semi-empirische model het benodigde vermogen om dT/dt 20°C te laten zijn. Stel dit in door de variac te draaien.	Om te beginnen is $I = 4A$ en $V = 52$ volt meestal goed. De stroom is af te lezen op de Ampère-meter in de temperatuursregelingskast.
17. Pas de druk overeenkomstig de temperatuurstijging aan via het reduceer-ventiel van de N ₂ -cilinder.	Figuur b.4.3 geeft een voorbeeld van een opwarmprogramma.
18. Na het bereiken van de gewenste reaktortemperatuur de Knick-spanningsgever zodanig instellen dat de deviatie-meter van de thyristorregeling ongeveer nul aangeeft.	
19. Schakel keuzeschakelaar S2 op stand 2 THYR.	Mits S3 op stand Tw, houdt de temperatuursregeling de wandtemperatuur constant.
20. Sluit kraan K1 en de N ₂ -cilinder.	
21. Open het reduceer van de luchtcylinder en kraan K3	

Bijlage 4. Blad 3. Vervolg opstartprocedure.

Handeling	Opmerking/gevolg
22. Breng door middel van het reduceer-ventiel van de luchtcylinder de reaktor op de gewenste druk.	Het is even proberen om de juiste instelling te vinden.
23. Schakel de schudder in om de oplossing sneller met zuurstof te verzadigen.	
24. Nadat de WAO-condities redelijk constant geworden zijn, kan overgegaan worden tot de elektrochemische corrosiesnelheidsmeting.	Zie de procedure:"De elektrochemische corrosiesnelheidsmeting" verderop in deze handleiding.

Bijlage 4. Shut-down procedure.

Handeling

1. Draai de variac op nul en schakel S2 op stand 1 VAR.
2. Sluit kraan K3 en de luchtcylinder.
3. Open kraan K4 en laat de druk af tot volgens het druk-temperatuur programma nog toegestane.
5. Pas de druk overeenkomstig het druk-temperatuur programma aan.
6. Na afkoeling:
 - Sluit koelwater toe- en afvoer.
 - hang slang van waterafvoer van reaktor in erlenmeyer.
 - Ledig de reaktor volgens de procedure "Het ledigen van de reaktor".
7. Demonteer de elektrodenaansluitingen en verwijder de elektrodenhouder.
8. Schakel de recorder , drukopnemer en de boxverlichting uit.

Opmerking/gevolg

- Ampèremeter van de reaktorverwarming op nul.
- Stoppen lucht toevoer.
- Zie tabel b.4.3.2 verderop in deze handleiding.
- Idem als bij 3.
- In de box.
- Deze procedure is verderop in deze handleiding te vinden.

Bijlage 4. "Het vullen der reaktor."

Handeling

1. Sluit alle kranen.
2. Open K7 en K8.
3. Vul het voorraadvat via de trechter met reaktiemengsel.
4. Sluit K7 en K8.
5. Open de stikstofcilinder en zet de reduceer op 5 bar.
6. Open K6
7. Open K4 en K1.

8. Sluit K1 en de N₂-cilinder.
9. Open K7
10. Sluit K4, K7 en K6.

Opmerking/gevolg

In de box.

Vorraadvat op druk brengen (P_{max}=80 bar).

Het vullen van de reaktor is voltooid als een toename in het afgasdebiet geconstateerd wordt. (rotameter R).

Druk aflat.

Dit voorkomt calamiteiten door ongewenst openstaan tijdens de opstart procedure.

Bijlage 4. "Het ledigen van de reaktor."

Handeling

1. Sluit alle kranen.
2. Open stikstofcilinder en zet reduceer op 5 bar.
3. Open K6 en hang de slang van de waterafvoerleiding van de reaktor in de erlenmeyer.
4. Open K1 en K2.
5. Nadat alle vloeistof uit de reaktor is verwijderd , sluit K1 en K2.
6. Open K3 en sluit reduceer N₂-cilinder.
7. Open K1.
8. Sluit K1 en K6.
9. De reaktor kan gespoeld worden door de reaktor te vullen met water en vervolgens weer te ledigen.

Opmerking/gevolg

Veiligheidsoverwegingen.

De reaktorinhoud stroomt in de erlenmeyer.

Drukaflaat reaktor.

Drukaflaat voorraadvat.

Bijlage 4. De elektrochemische corrosiesnelheidsmeting.

De elektrochemische corrosiesnelheidsmeting vindt plaats met behulp van een Wenking PGS81 potentio-galvano-scan en een Wenking Voltage-scangenerator model VSG 83. Afbeeldingen van deze meetapparatuur staan weergegeven in figuur b.4.5 en b.4.6.

Onderstaande procedure beschrijft de uitvoering en de metingen hiermee.

Handeling	Opmerking/gevolg
1. Schakel de PGS81 en de VSG83 in via de schakelaars: "Line on" resp. "power on".	Zie figuren b.4.5 en b.4.6 voor de schakelaars aanduidingen
2. Zet de "initial potential" van VSG83 op nul en verbind de output met de control-input van PGS81.	Verwijder de brugverbindingen van de in- en output.
3. Bevestig de potentiostaatkabel aan de DIN-plug "Cell" (PGS81) en de elektroden-aansluitingen aan de elektrodenhouder.	Groen: referentie-elektrode Geel: Tegen-elektrode Zwart: Werk-elektrode(2 aansluitingen)
4. Zet de multiplier op nul(PGS81) en de range schakelaar op 1.	
5. Zet de control schakelaar op E en schakel de operating selector op E_r	Indien potentiaal groter 1 volt range aanpassen (vergroten).
6. Controleer of er geen aardlekken zijn door de range te vergroten en te verkleinen door verdraaien der range - schakelaar(PGS81).	Indien PGS81 niet correct reageert op range aanpassing is het noodzakelijk de brugverbinding van de aarding van PGS81 en VSG83 te verwijderen.
7. Verbind de Potential uitgang(PGS81) met de y-ingang van de x-y recorder.	Kipp XY BD90 recorder.
8. Bediening recorder voor E_r als functie van de tijd te registreren: - Schakel S12 standby - S13 pen up. - S11 free. - S10 recorder inschakelen. - Papier op recorder leggen en S11 hold. - S20 T - S21 min/cm - S22 reset - S23 10(min/cm) - S15 fixed - S16 range bij X en Y-module. - S12 record	De kodes voor de schakelaars staan verklaard in figuur b.4.7. Indien "overrange" -lampje brandt, range vergroten via S19 of nulpunt verplaatsen via S18.

Bijlage 4. Blad 2. Vervolg elektrochemische corrosiesnelheidsmeting.

Handeling	Opmerking/gevolg
8. - Zet met S17 (X-module) de pen uiterst links op het papier. - S22 start - S13 down - Range y-as kiezen via S19(Y-module).	Begin registratie E_r Meestal 10mV/cm.
9. Na voldoende constante E_r , schakel S13 up en S12 standby.	dE_r/dt 2 mV/10min.
10. Verbind potential uitgang(PGS81) met x-ingang en current uitgang met y-ingang van de recorder.	Let op verschil met 6 qua aansluitingen.
11. Stel Initial potential(VSG83) zodanig dat de wijzer van PGS81 nul aangeeft.	Instelling E_r op VSG83.
12. Schakel de operating selector PGS 81 op I.	Indien overload-lampje(PGS81) brandt meteen op 0 schakelen en de elektroden-aansluitingen controleren.
13. Schakel recorder: - S20 x - S12 record - Kies range 2mV/cm(X-module) met S19 - Met S18 en S17 van X- en Y-module pen in het midden van het papier plaatsen. Tekenen E_r op recorderpapier: - S16 zero - S13 pen down.	
14. VSG83: - Initial potential op E_r-30 mV. - Scan rate op 2 mV/s - Scanrate attenuator op 85 - Multiplier 1 op 0,1 - Scanned voltage op +60 mV	Scansnelheid = 0,17 mV/s. Dit betekent 60 mV in positieve richting scannen.
15. Stel recorder range van Y-module met S19 zodanig in dat een flinke recorder uitslag in de y-richting verkregen wordt.	

Bijlage 4. Blad 3. Vervolg elektrochemische corrosiesnelheidsmeting .

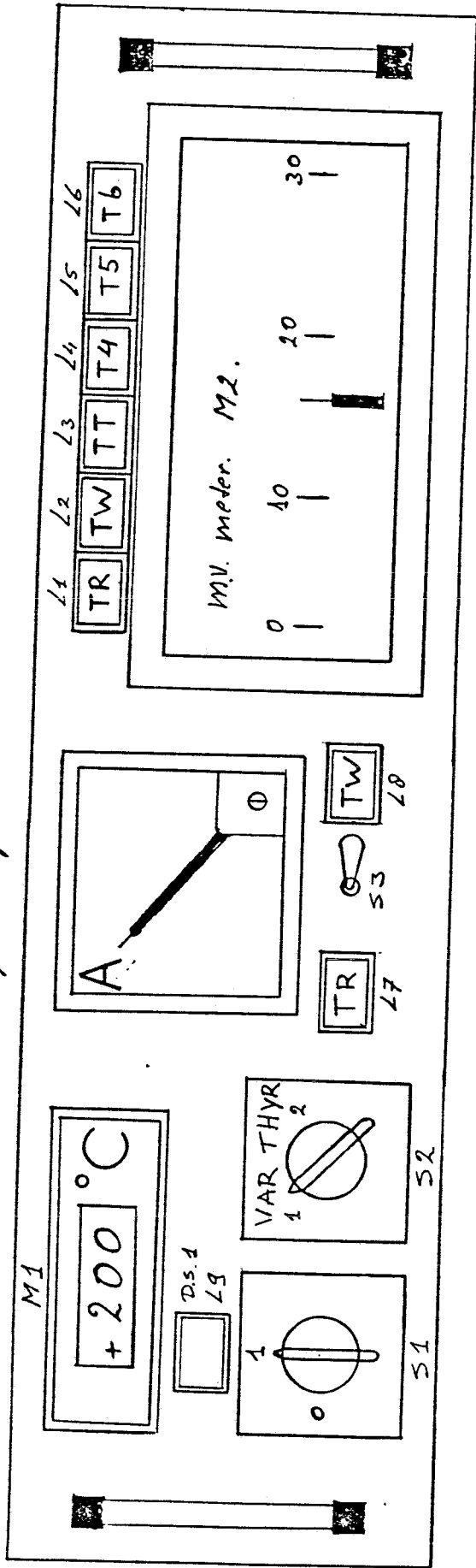
Handeling

Opmerking/gevolg

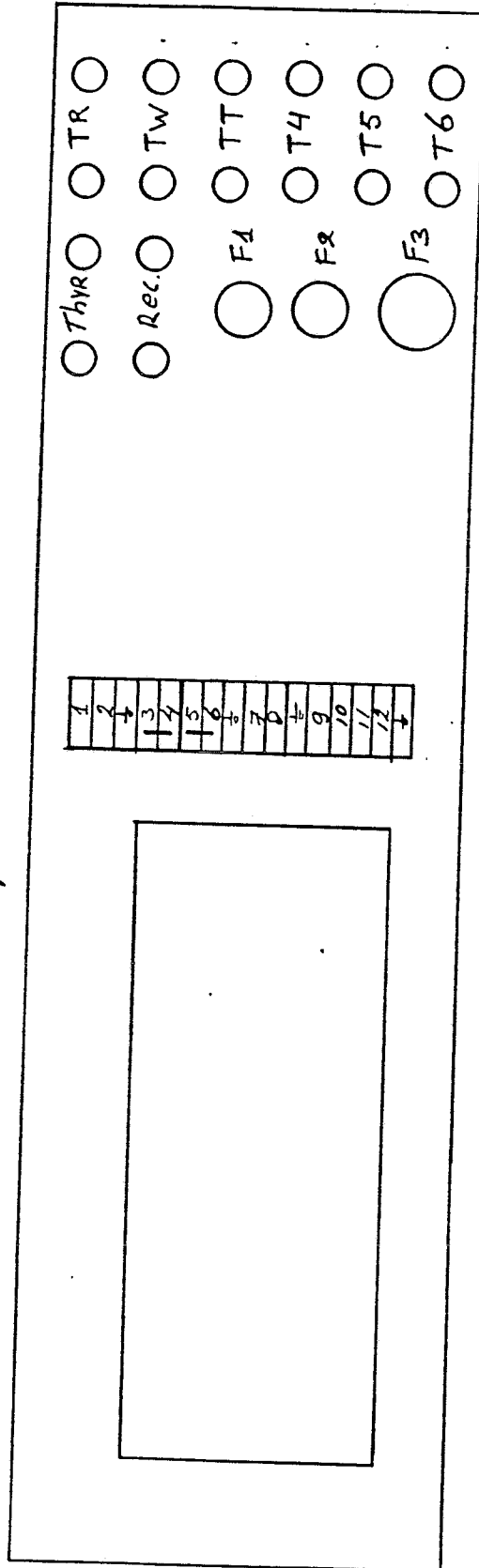
- | | |
|--|--|
| 16. Start naar believen één of meerdere polarisatiescans door het drukken van toets single-triangle of periodic-triangle en start van VSG83. | Het run-lampje licht op gedurende de polarisatiescan. |
| 17. Na afloop van de scans recorder op standby schakelen met S12 .
Operating selector PGS81 op 0. | |
| 18. Het voorafgaande betrof E-sturing.
Er is ook I-sturing mogelijk:
- Controlschakelaar(PGS81) op I.
- Initial potential(VSG83) op 0.
- De recorder instelling is analoog de E-sturing.
- Stel de stroom in zodanig dat de potentiaal 30 mV E_r .
- Stel de scanrate zodanig dat de potentiaal met ongeveer 0,17 mV/s verloopt tijdens de scan. | De stroom wordt gestuurd via PGS81.
Een potentiaal van X mV op VGS83 levert X·Range (PGS81) μ A
(Bijv: 10 mV·stand 3= 30 μ A.

Dit is te berekene uit een reeds uitgevoerde E-sturing. |

Frontplaat.



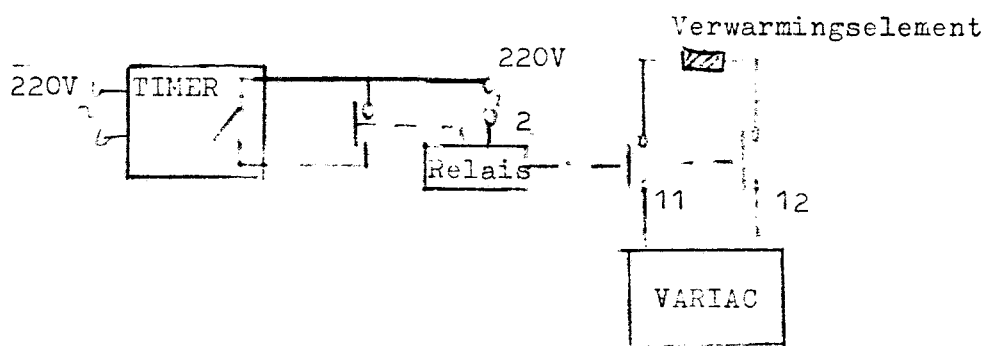
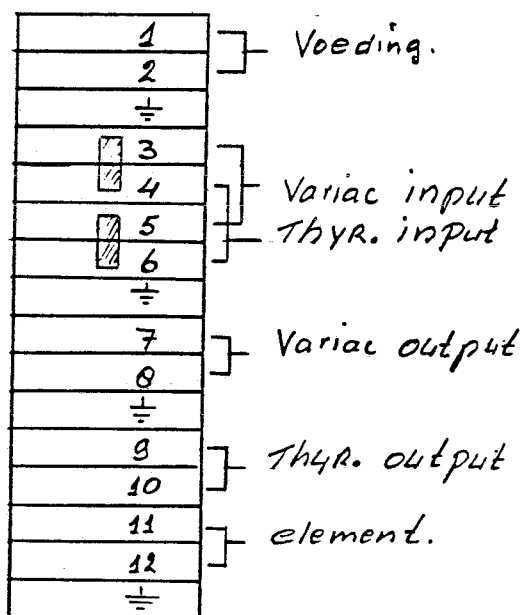
Achterplaat.



M1 Temperatur Meting
 M2 Temperatur begrenzing.

Figuur b.4.1. Temperatuursregelingskast reactorverwarming.

Aansluiting klemmenstrook.



Figuur b.4.2. Tijd klok schakeling met zelf bekrachtigend relais en klemmenstrook temperatuursregelingskast reaktorverwarming.

Bijlage 4. Opwarm- en afkoelschema corrosiemeetopstelling.

Figuur b.4.3 toont een voorbeeld van een opwarmcurve, waarbij de reaktorwand geïsoleerd is. Tabel b.4.3.1 bevat de meetgegevens hiervan. Tabel b.4.3.2 bevat de meetgegevens van een afkoelcurve, die weergegeven staat in figuur b.4.4. Tijdens het afkoelen is het noodzakelijk om de isolatie te verwijderen. Met isolatie afkoelen heeft tot gevolg dat de teflon liner sneller krimpt dan de reaktorwand zodat de drukafdichting gaat lekken (figuur b.4.4a). Figuur b.4.4b toont een afkoelcurve waarbij de reaktor-isolatie is verwijderd. De continue drukaflaat realiseren we door de N₂-cilinder te sluiten en de afgas-kraan K4 iets te openen.

Tabel b.4.3.1. Meetgegevens opwarmcurve met reaktorwand-isolatie.

Tijd(min)	V.I(Volt.A)	Ptot(bar)	Tw(°C)	Tr(°C)
0	52.4	2	24	24
110	62.5	2	100	59
280	70.5,5	8	180	128
∞	70.5,5	20	300	220

Bij V.I= 59.4,5 bereikt Tw= 210°C en Tr= 165°C na t= ∞
De aangegeven temperaturen zijn 8°C hoger dan de werkelijke temperatuur.

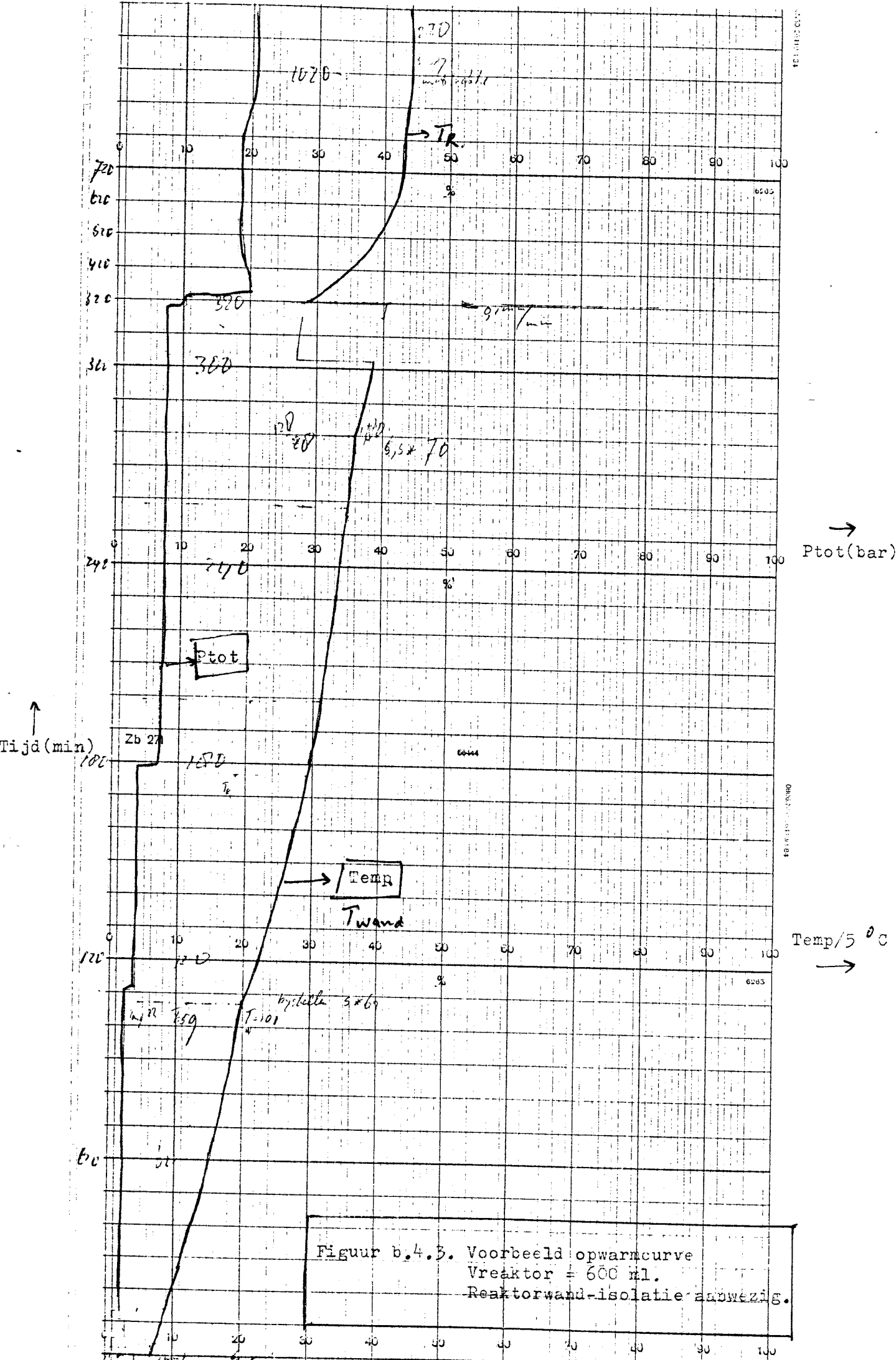
Tabel b.4.3.2. Meetgegevens afkoelcurve met reaktorwand-isolatie.

Tijd(min)	V.I(V.A)	Ptot(bar)	Tw(°C)	Tr(°C)
0	25.2	41	246	212
300	0	20	145	140
400	0	10	100	100
∞	0	2	Omgevingstemperatuur.	

151 110 017

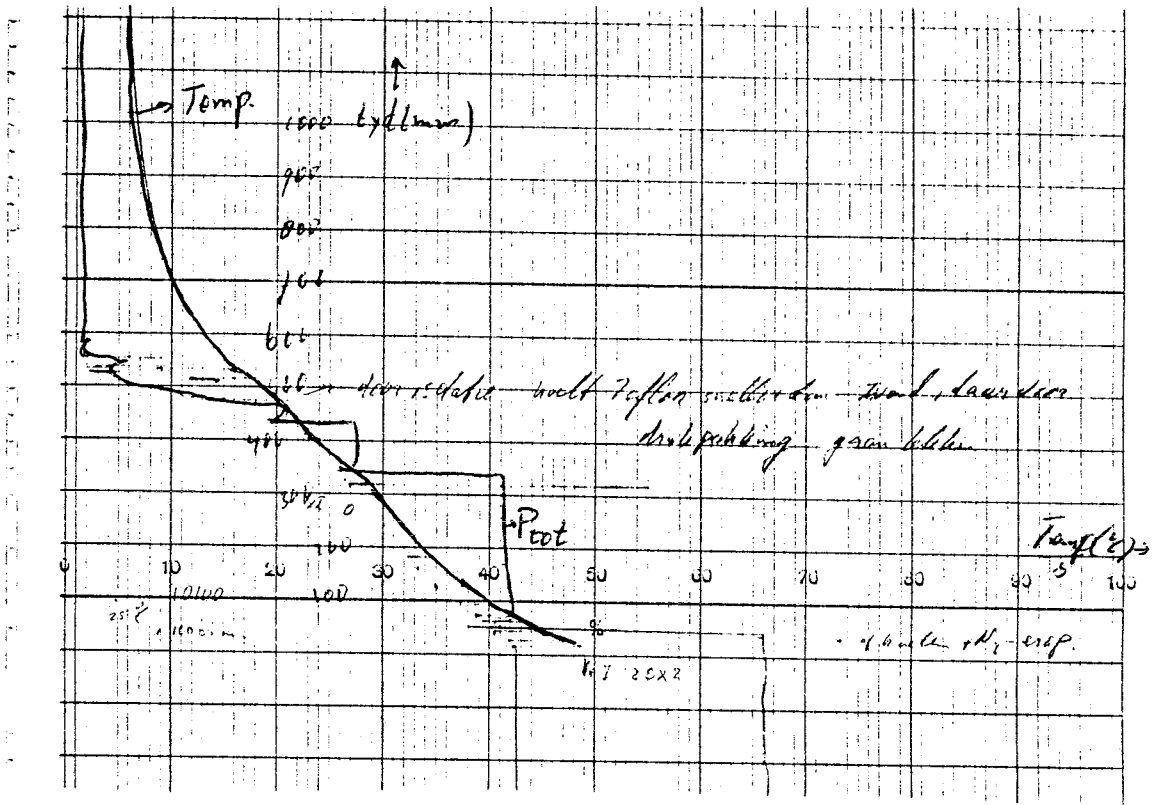
151 110 017

151 110 017

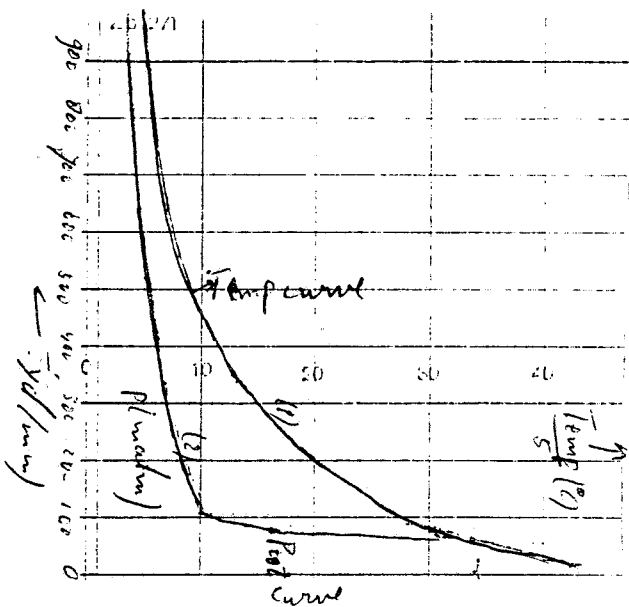


Figuur b.4.3. Voorbeeld opwarmcurve
 Vreaktor = 600 ml.
 Reaktorwand-isolatie aanwezig.

Bijlage 4. Figuren.

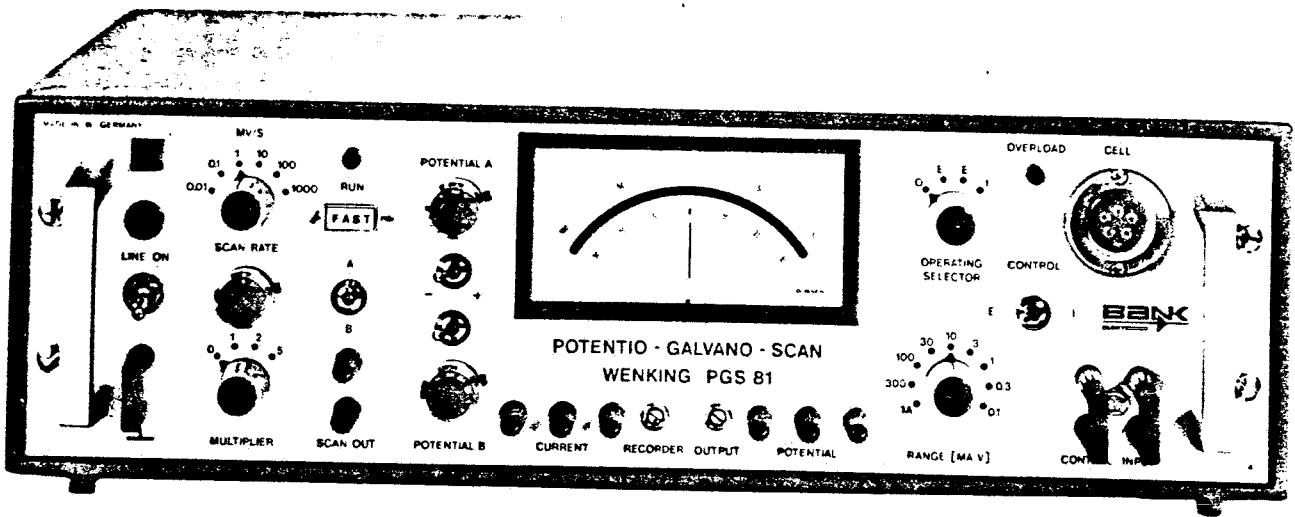


Figuur b.4.4a. Afkoelcurve reaktor met isolatie. Vreaktor=600ml. $T_{omg} = 25^{\circ}C$.

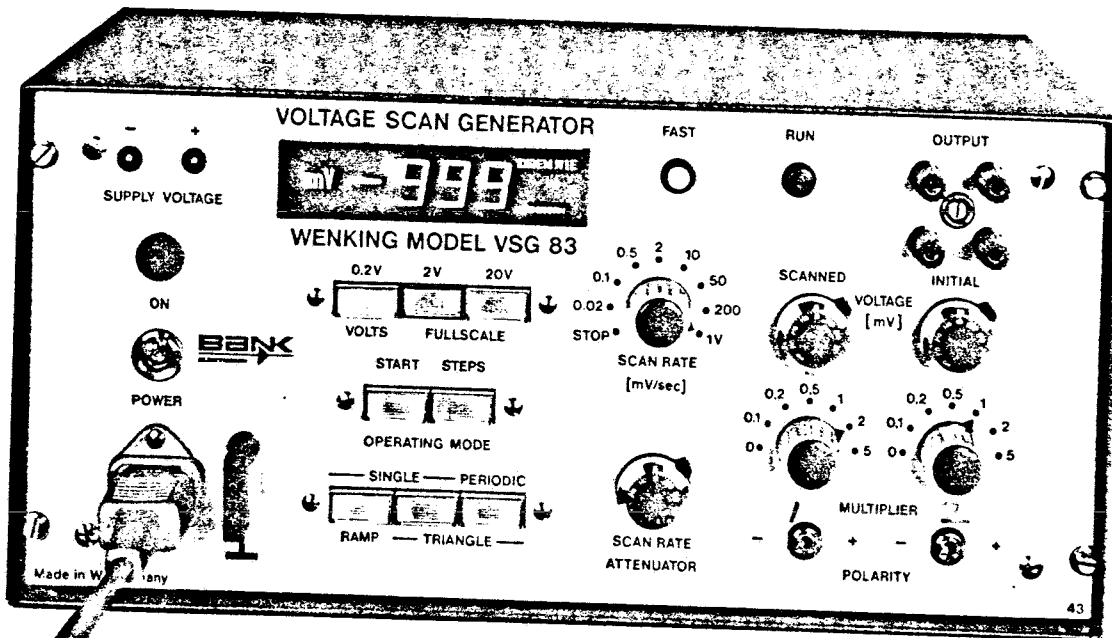


Figuur b.4.4b. Afkoelcurve zonder reaktor-isolatie, waarbij de continue gasaflaat gerealiseerd is door kraan K4 iets te openen en N_2 -cilinder te sluiten.

Bijlage 4. Figuren.



Figuur b.4.5. Potentio-galvano-scan. Wenking PGS81.



Figuur b.4.6. Voltage scan generator. Wenking model VSG 83.
Multiplier 1 vermenigvuldigt zowel scanned voltage als scanrate.

Kipp & Zonen's latest development in X - Y recording resulted in the versatile and extremely reliable general purpose instruments model BD 90 and BD 91.

The special mechanical design in combination with advanced electronics allows high pen response and accurate reading of the given signals.

The units consist of a basic system featuring preamplifier plug-in facilities in order to meet the end-users's as well as the OEM's requirements. A special feature of this design is the revolutionary carriage construction driven by a minimum of moving parts.

Electronic signal limiters protect the recorder from offscale input signal and eliminate mechanical wear and electronic damage. For daily routine, easy paper change is achieved by means of indication leds and carriage 'stand by' position, while the paper hold down has been realised electro-statically.

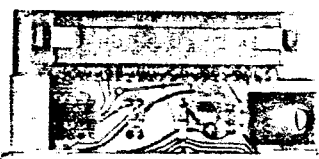
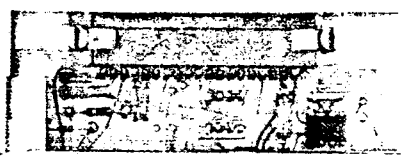
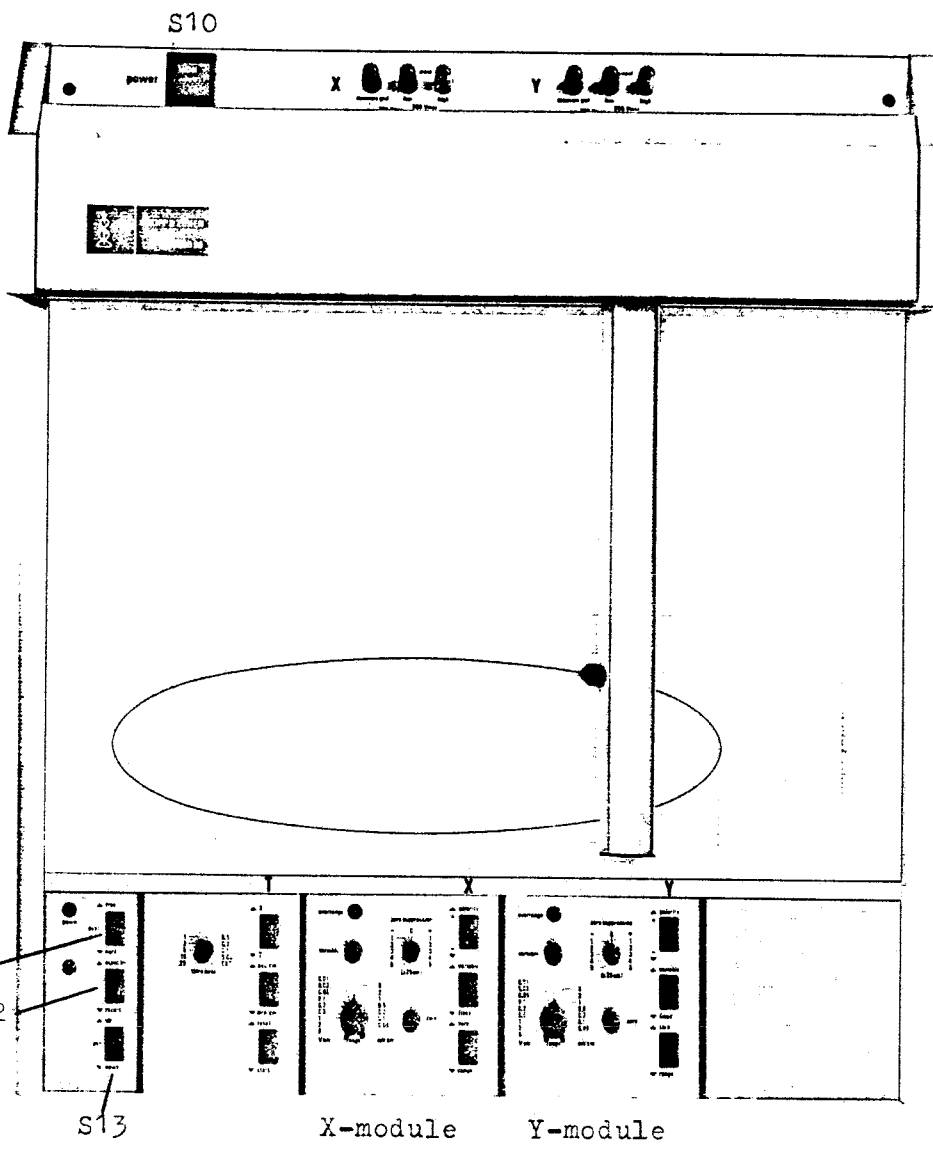
The two identical preamplifiers for the X and Y axes have floating inputs with a constant high impedance of $1\text{ M}\Omega$ on all range settings. Sixteen calibrated input ranges are provided with a maximum sensitivity of $50\ \mu\text{V}/\text{cm}$.

The variable input range mode allows the user to set measuring spans between the fixed ranges upto 40% of the indicated ranges with a maximum sensitivity of $20\ \mu\text{V}/\text{cm}$.

A separate switch allows the user to set the zero point without changing the measuring ranges, while the direction of the pen travel can be reversed easily by means of a polarity switch.

Overrange indication is provided by a flashing LED.

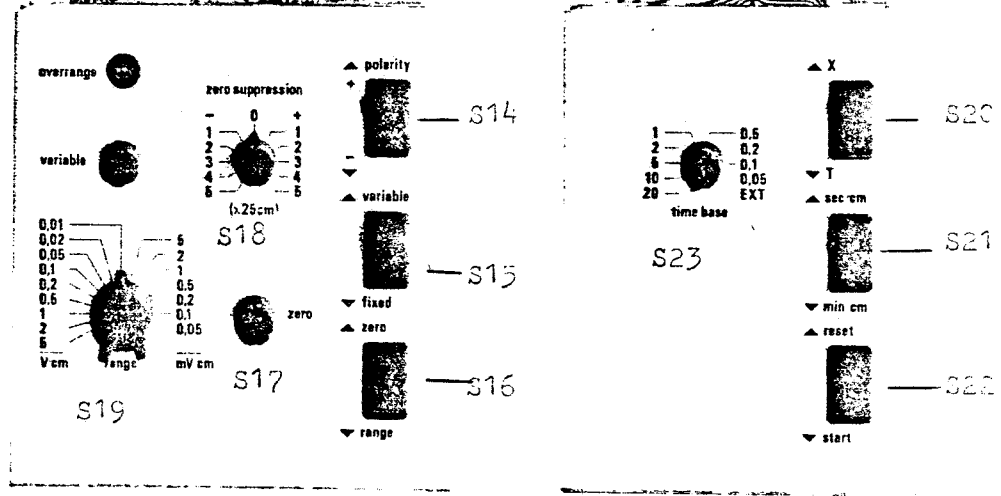
The available options to optimize the XY recorder to a real general purpose instrument are:



zero suppression circuit (factory installed) consisting of 5 fixed zero offsets of plus or minus 5 times 20 cm.

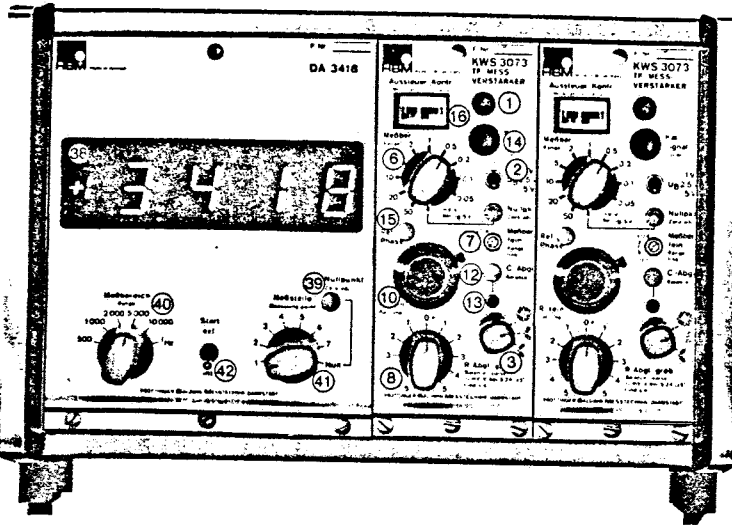
The time base module can be plugged-in into the basic frame to enable to move the X axis in any of the 18 selected speeds. Excellent sweep accuracy is guaranteed by means of a crystal oscillator.

Remote control functions for remote measuring and OEM purposes. (see specification list)

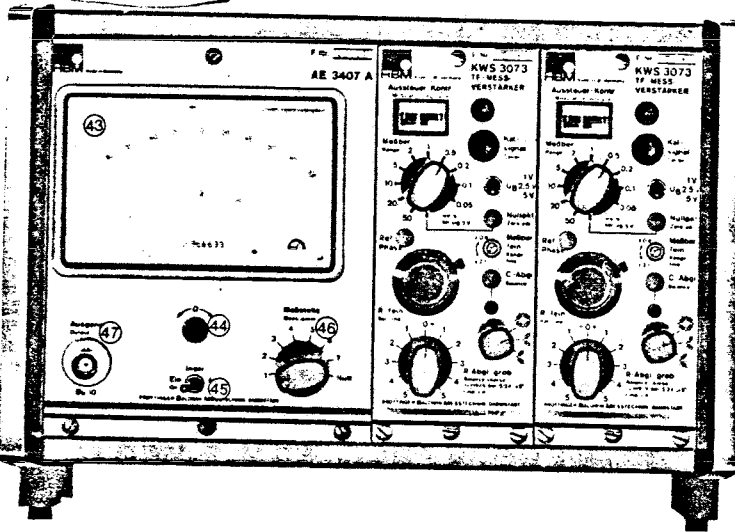


Figur b.4.7. Kipp x-y-recorder BD90.

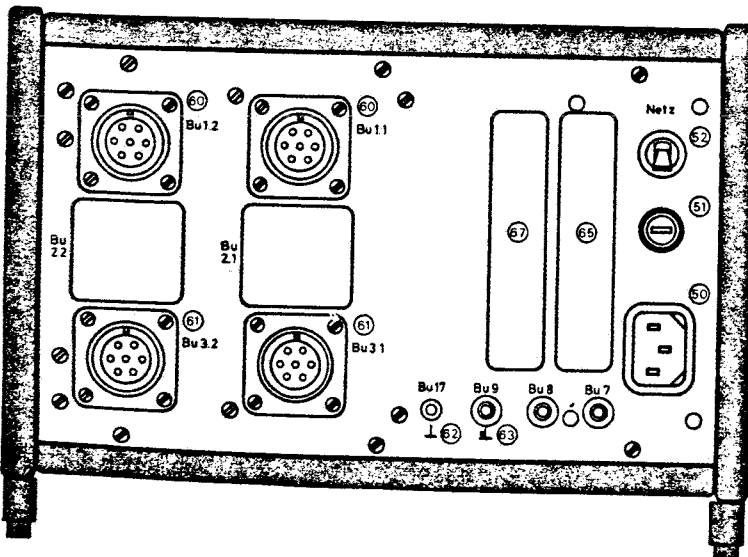
KWS 273.D8



KWS 273.A7



Rückseite der Geräte



Abmessungen: 240x160x380 mm; Breite 4/8 von 19"; Gewicht: ca. 9,5 kg

- ① Betriebskontrolllampe
- ② Brückenspeisung
- ③ Brückenwahl
- ⑥ Meßbereich „grob“
- ⑦ Meßbereich „fein“
- ⑧ R-Abgleich „grob“
- ⑩ R-Abgleich „fein“
- ⑫ Kapazitätsabgleich (C-Abgleich)
- ⑬ Spreizung Aussteuerkontrolle
- ⑭ Kalibriertast
- ⑮ Referenzphasen-Einstellung
- ⑯ Aussteuerkontrolle
- ⑳ Digital-Anzeiger DA 3418
- ㉑ Nullpunkteinstellung für Digital-Anzeiger
- ㉒ Meßbereichswahl
- ㉓ Meßstellenanwahl
- ㉔ Start ext.-int.
- ㉕ Analog-Anzeiger AE 3407 A
- ㉖ Nullpunkteinstellung für Analog-Anzeiger
- ㉗ Instrument „Ein“ - „Aus“
- ㉘ Meßstellenanwahl
- ㉙ Meßsignalausgang Bu 10

- ㉚ Kaltgerätestecker St 1
- ㉛ Sicherung Si 1
- ㉜ Netzschalter S 1
- ㉝ Aufnehmeranschluß Bu 1.1 und Bu 1.2 (Verstärkereingang)
- ㉞ Meßsignalausgang Bu 3.1 und Bu 3.2
- ㉟ Gehäusemasse Bu 17
- ㊱ Betriebsspannungsnull Bu 9
- ㊲ Synchronisierung Bu 8
- ㊳ Platz für 50polige Federleiste des Druckeranschluß Mod 82 Bu 13
- ㊴ Platz für externe Speisung (12 V) mit Mod 83/2 (siehe Versorgungsspannung und Moduln)

Meßverstärker in teileinschaltbaren Modulen

Die Meßverstärker sind in zwei Kommoden erhältlich, die durch verschiedene unterlagerbare

Die Geräte in der Schrankgröße gestapelt werden können, was eine größere Meßleistung ermöglicht.

Diese Kommoden sind die ersten in der Reihe, die jeweils eine andere Meßleistung ermöglichen.

Anschlüsse

Aufnahme für Meßverstärker

Es können Systeme mit einer Kapazität von 40 bis 20 mH angeschlossen werden.

Bei dem Meßverstärker wird eine Kapazität an die Klemmen angeschlossen, die seitig abgelesen werden kann.

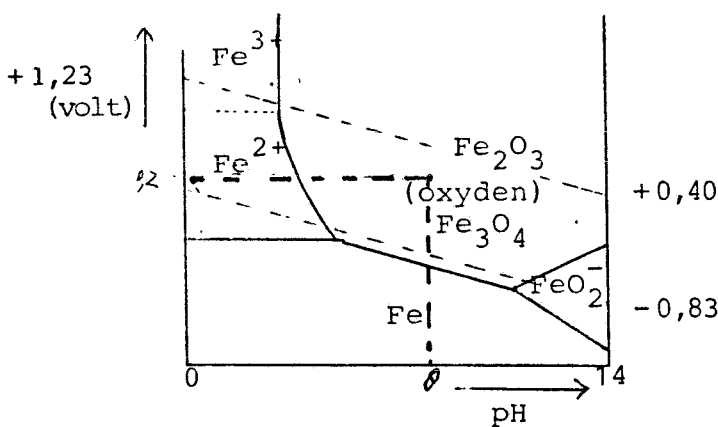
Ein Anschluß für Meßverstärker ist einbaufähig. Es können interne Anschlüsse in der Schrankgröße wiedergegeben werden.

Meßsignalausgang

Das Ausgangssignal wird durch einen Meßverstärker in der Schrankgröße gegeben. Es können verschiedene Meßleistungen gegeben werden.

Bijlage 5. Oxyde samenstelling bepaald uit Pourbaix-diagram

Indien we de absolute potentiaal kennen van een metaal onder gegeven omstandigheden kunnen we met behulp van een Pourbaix-diagram de thermodynamisch stabiele toestand van het metaal bepalen. Pourbaix-diagrammen geven de thermodynamica weer voor metaal-water systemen via een potentiaal-pH diagram, te beschouwen als een elektrochemisch "fasendiagram". Figuur b.5.1 geeft het Pourbaix-diagram weer voor het systeem ijzer-water bij 25°C en 1 atm.



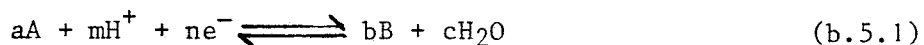
- De lijnen zijn getekend voor ionconcentraties van 10^{-6} M.
- Bij hogere potentiaal neemt de verhouding $Fe^{(III)}/Fe^{(II)}$ in de elektrolyt en in de oxydefase toe.

Figuur b.5.1. Pourbaix-diagram voor het systeem ijzer-water bij 25°C en 1 atm.

De lijnen in figuur b.5.1 zijn getekend voor ionconcentraties van 10^{-6} M. De gestippelde lijnen geven het stabiliteitsgebied van water aan. Uit de figuur blijkt bijvoorbeeld dat ijzer en water geen gemeenschappelijk gebied hebben. Dit betekent dat ijzer en water nooit in thermodynamisch evenwicht zijn onder deze condities.

De gemeten corrosiepotentialen kunnen in een Pourbaix-diagram ingetekend worden. Ijzer bijvoorbeeld in zwak alkalisch milieu (pH=8) levert een potentiaal $E_{corr} = 0,20$ V vs NHE. Uit de figuur lezen we nu af dat er O_2 -reduktie, Fe-oxydatie en dat H_2O stabiel is (geen O_2 of H_2 ontwikkeling).

Een algemene uitdrukking voor de potentiaal-pH-relatie is eenvoudig af te leiden uit de wet van Nernst:



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot 2,30 \cdot \log \frac{C_A^a}{C_B^b} - \frac{RT}{nF} \cdot 2,30 \cdot m \cdot pH \quad (b.5.2)$$

C_A = concentratie van component A in mol/l

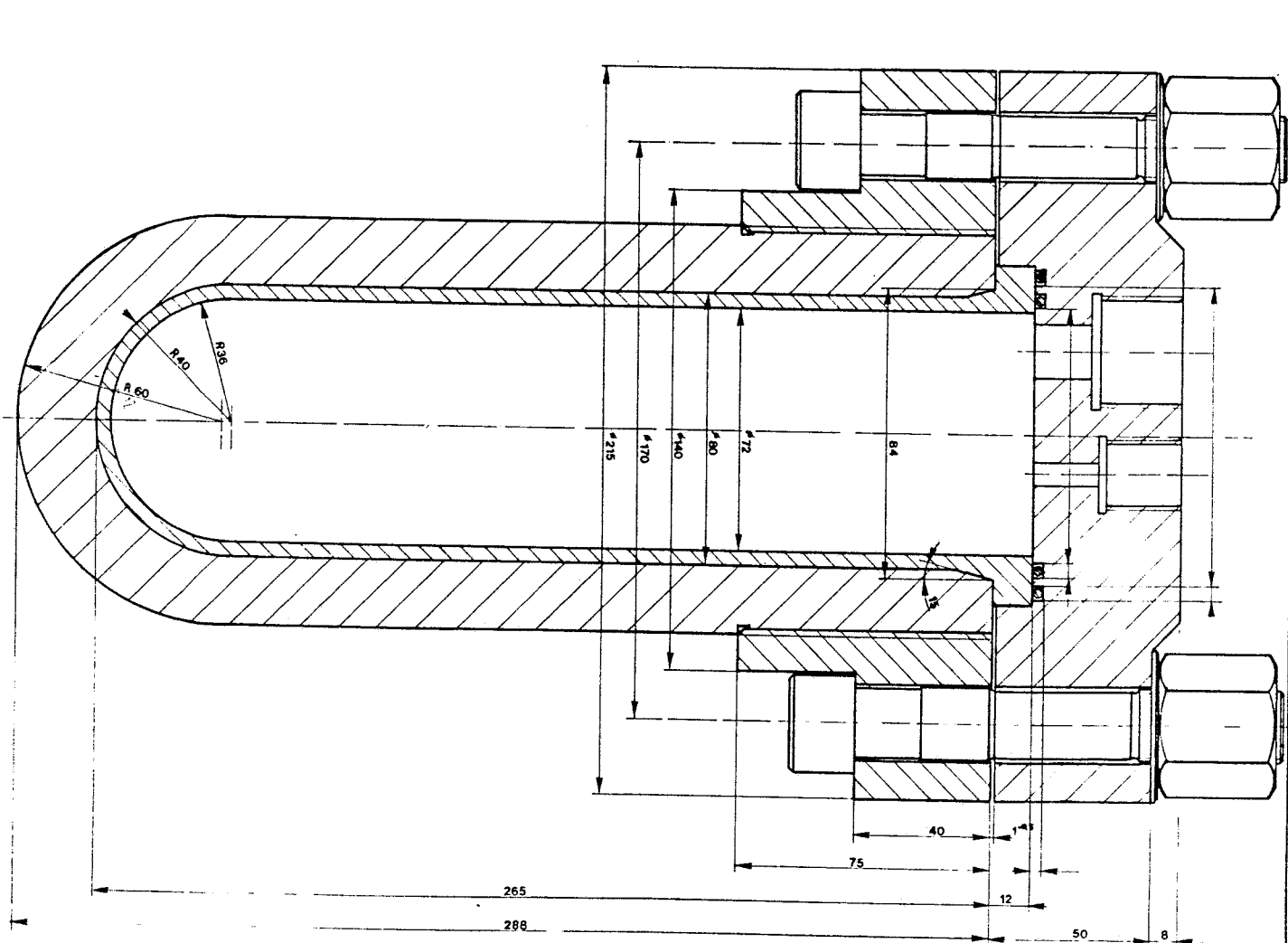
C_B = concentratie van component B in mol/l

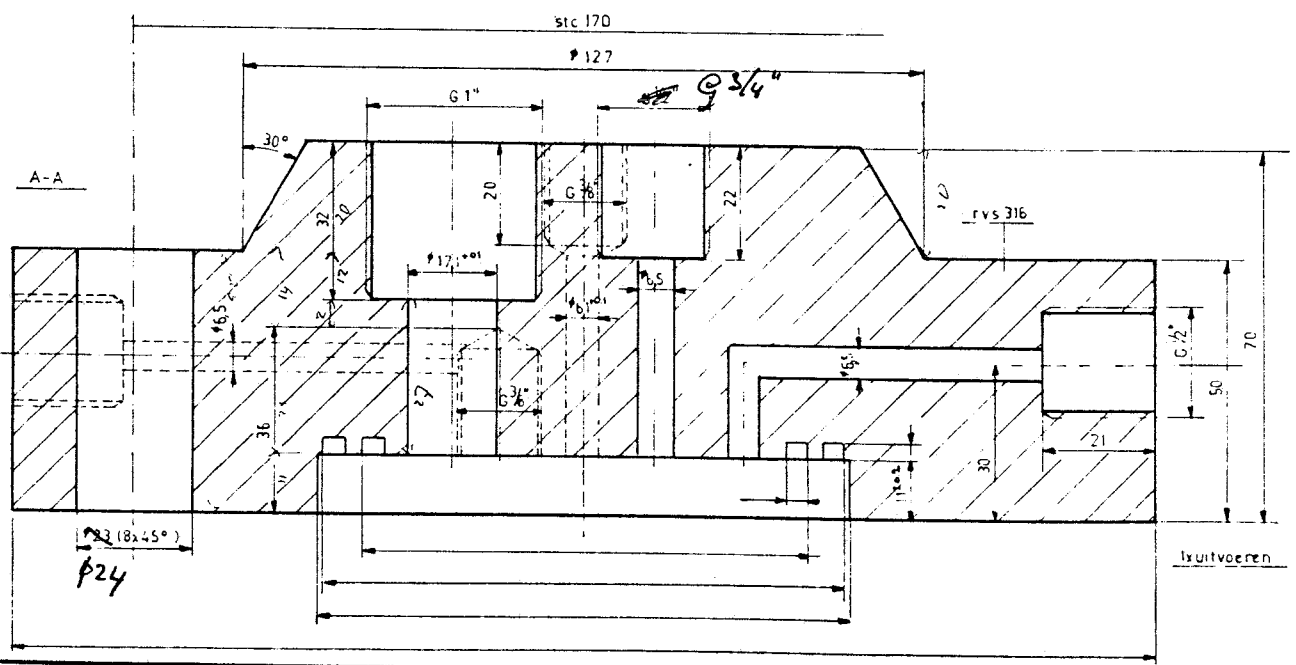
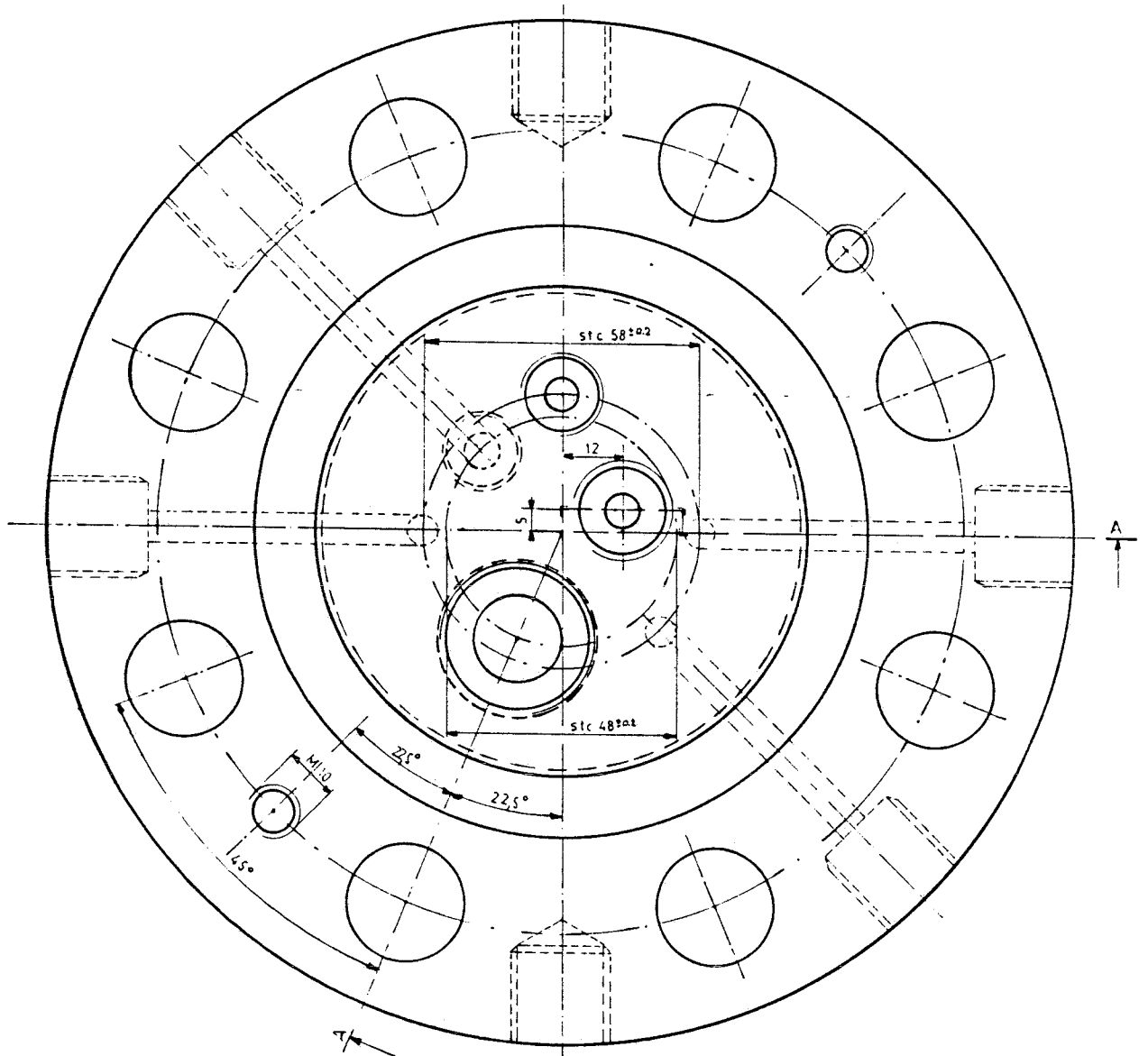
a,b,m,n = stoichiometrische verhoudingsgetallen in de reactievergelijking (b.5.1)

e^- = elektron overgedragen tijdens reactie

Bijlage 6. Bouwtekening reaktor met liner

De flens in onderstaande tekening is niet de in ons onderzoek toegepaste. De tekening daarvan staat in de volgende figuur. De liner is in onderstaande tekening aanliggend getekend.





Bijlage 7. Meetgegevens opwarm- en afkoelmodelleringsexperimenten

Tabel b.7.1. Meetgegevens temperatuurmodelleringsexperimenten $V_{\text{reaktor}}=440\text{ml}$.
Tomg = T1 op t=0 bij opwarmcurven.

Tijd(min.)	V·I T1(°C);40·3	V·I T1(°C);52·4	Afkoelcurve T1(°C);V·I=0	Tomg=27° C
0	30	27,5	97,5	
50	41,8	46	86,7	
100	53,7	65	76,6	
150	64,2	82,5	68,3	
200	72,5	95	61,8	
250	73,6	99,5*	56,4	

*Tijd =220 min.

Tabel b.7.2. Meetgegevens temperatuurmodelleringsexperimenten $V_{\text{reaktor}}=880\text{ml}$.
Tomg=T1 op t=0 bij opwarmcurven.

Tijd (min.)	V·I T1(°C);40·3	V·I T1(°C);52·4	Tomg=27° C
0	26	25,5	
50	36	44	
100	47	61,5	
150	56	77,5	
200	64,5	89,5	
250	71,2	96*	

*Tijd = 230 min.

De gemeten temperaturen zijn 8° C hoger dan de werkelijke temperaturen ten gevolge van lasovergangen bij de thermokoppel aansluitingen.

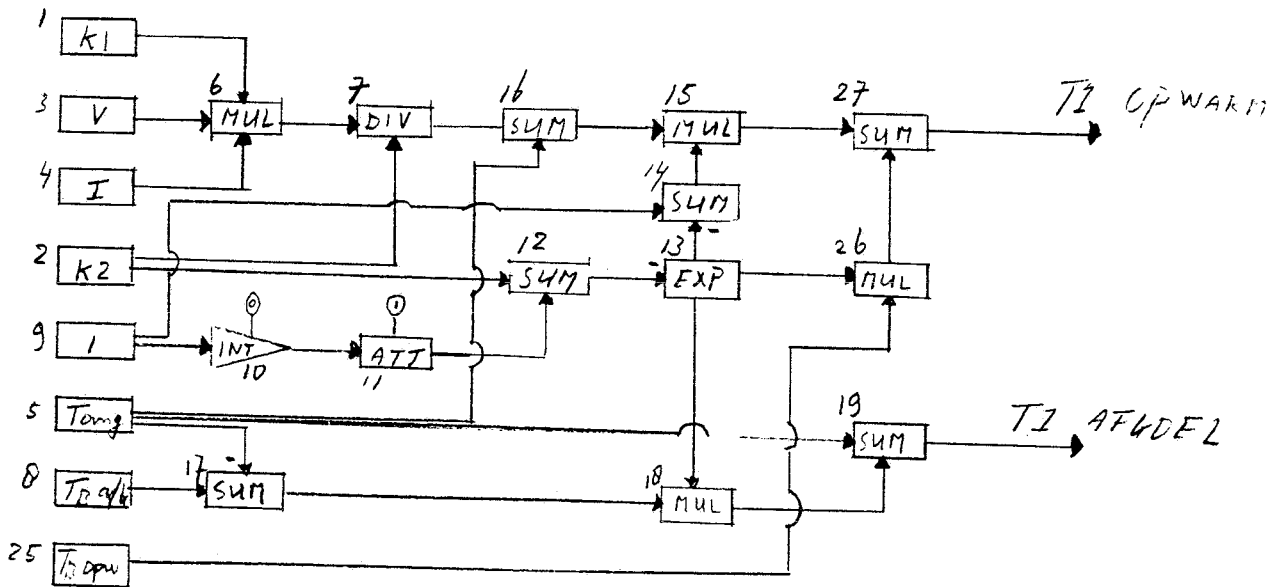
De K2 bij $V_{\text{reaktor}}=880\text{ml}$ is afgeschat aan de hand van $V \rho C_p$ van het gehele systeem en de $V \rho C_p$ toename door verdubbeling van het watervolume. Bij het afkoelen wordt het totale systeem beschouwd als één geheel dat afkoelt in de tijd.

water: $V \rho C_p$ bij $V=880\text{ ml} = 3678\text{ J/}^\circ\text{C}$
 $V \rho C_p$ bij $V=440\text{ ml} = 1839\text{ J/}^\circ\text{C}$
 systeem : $V \rho C_p$ zonder water = $14284\text{ J/}^\circ\text{C}$

$$K2 \text{ bij } V=880\text{ml} = \frac{(14284+1839)}{(14284+3678)} \cdot K2^{V=440\text{ml}} = 0,90 \cdot K2^{V=440\text{ml}}$$

Bijlage 7. blad 2

Ter bepaling van de K1 en K2- waarden is gebruik gemaakt van een computerprogramma genaamd TUTSIM. Hiermee kunnen de resultaten alsmede de berekende curven grafisch weergegeven worden. Onderstaand schema geeft het programma weer, gebruikt binnen TUTSIM.

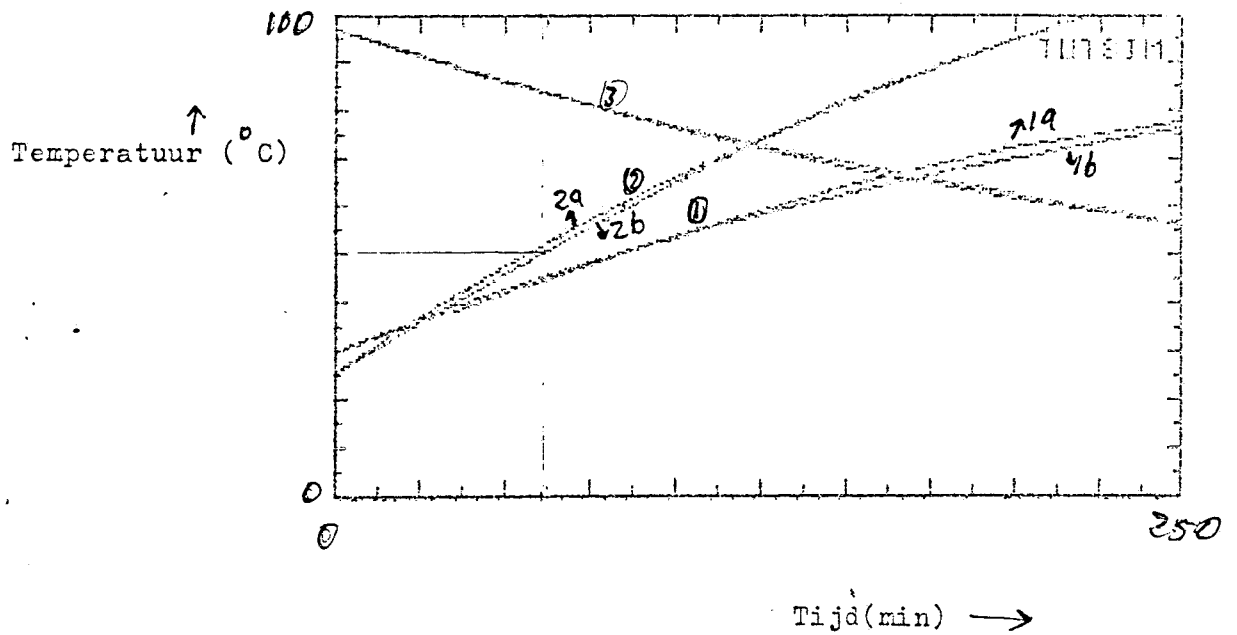


Tb afk = begintemperatuur afkoelcurve op t=0
 Tb opw = begintemperatuur opwarmcurve op t=0

Programma

- | | |
|----------------|---------------------------------|
| 1,con (K1) | 16,SUM,5,7 |
| 2,con (K2) | 17,SUM,8,-5 |
| 3,con (V) | 18,MUL,13,17 |
| 4,con (I) | 19,SUM,5,18 |
| 5,con (Tomg) | 20,FNC,11,6 (T1 V=880ml;40.3) |
| 6,MUL,1,3,4 | 21,FNC,11,6 (T1 V=880ml;52.4) |
| 7,DIV,6,2 | 22,FNC,11,6 (T1 V=440ml;afkoel) |
| 8,con (Tb afk) | 23,FNC,11,6 (T1 V=440ml;52.4) |
| 9,con (1) | 24,FNC,11,6 (T1 V=440ml;40.3) |
| 10,INT,9 (0) | 25,con (Tb opw) |
| 11,ATT,10 (1) | 26,MUL,13,25 |
| 12,MUL,2,11 | 27,SUM,15,26 |
| 13,EXP,-12 | |
| 14,SUM,-13,9 | |
| 15,MUL,16,14 | |

Bijlage 7. Blad 3.



Figuur b.7.1. Computerfit temperatuursmodelleringsexperimenten.
1) 40*3 Tomg= 31°C (440ml) (a) experimenteel
(b) mathematisch
2) 52*4 Tomg= 26,5°C (440ml) (a) experimenteel
(b) mathematisch
3) Afkoelcurve V*I=0 Tomg= 27°C (a) experimenteel
(b) mathematisch

Bijlage 8. Meetgegevens geometrie-experimenten

De geometrie-experimenten zijn allen onder identieke condities uitgevoerd, zoals weergegeven in tabel b.8.1. De meetresultaten zijn weergegeven in tabel b.8.2 en b.8.3, die gebaseerd zijn op de polarisatiecurven weergegeven in de figuren b.8.1 t/m b.8.5.

Tabel b.8.1. Condities geometrie-experimenten.

Parameter	waarde
Temperatuur	20 °C
Materiaal	RVS 316
Druk	1 atm.
Milieu	gedes. H ₂ O met 1,15 M CH ₃ COOH 0,1 M CH ₃ COONa
pH	3,7

Tabel b.8.2. Meetgegevens geometrie-experimenten platenconfiguratie.
Oppervlak= 1,74 cm².

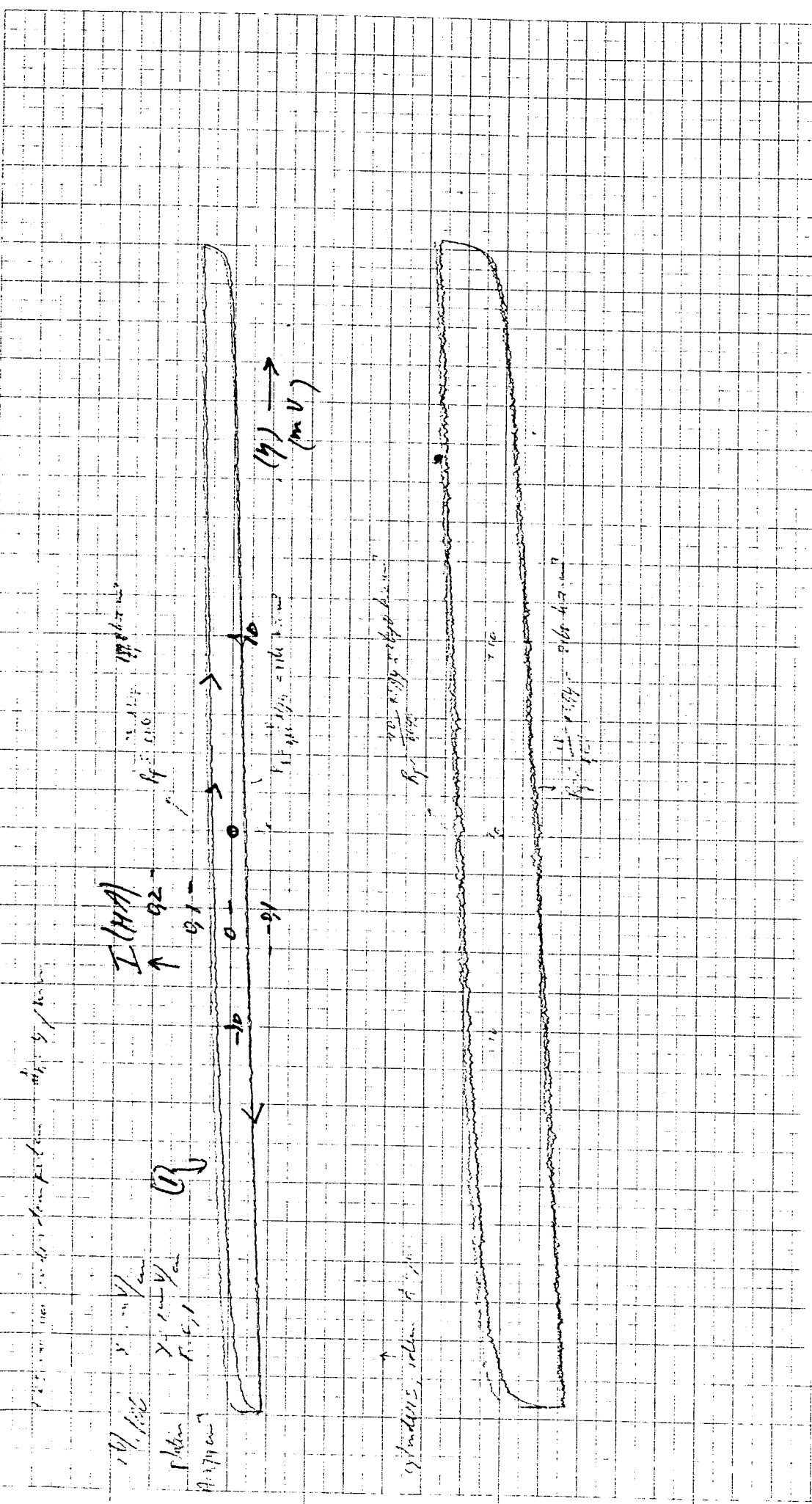
Expnr.	Afstand platen in mm.	Experimentduur in uren	Polarisatieweerstand in k Ω .cm ²
1	47	-	1450 \pm 300
2	21	18	1740 \pm 300
3	5	18	1450 \pm 300

Tabel b.8.3. Meetgegevens geometrie-experimenten cylinderconfiguratie.
Oppervlak= 5,94 cm²

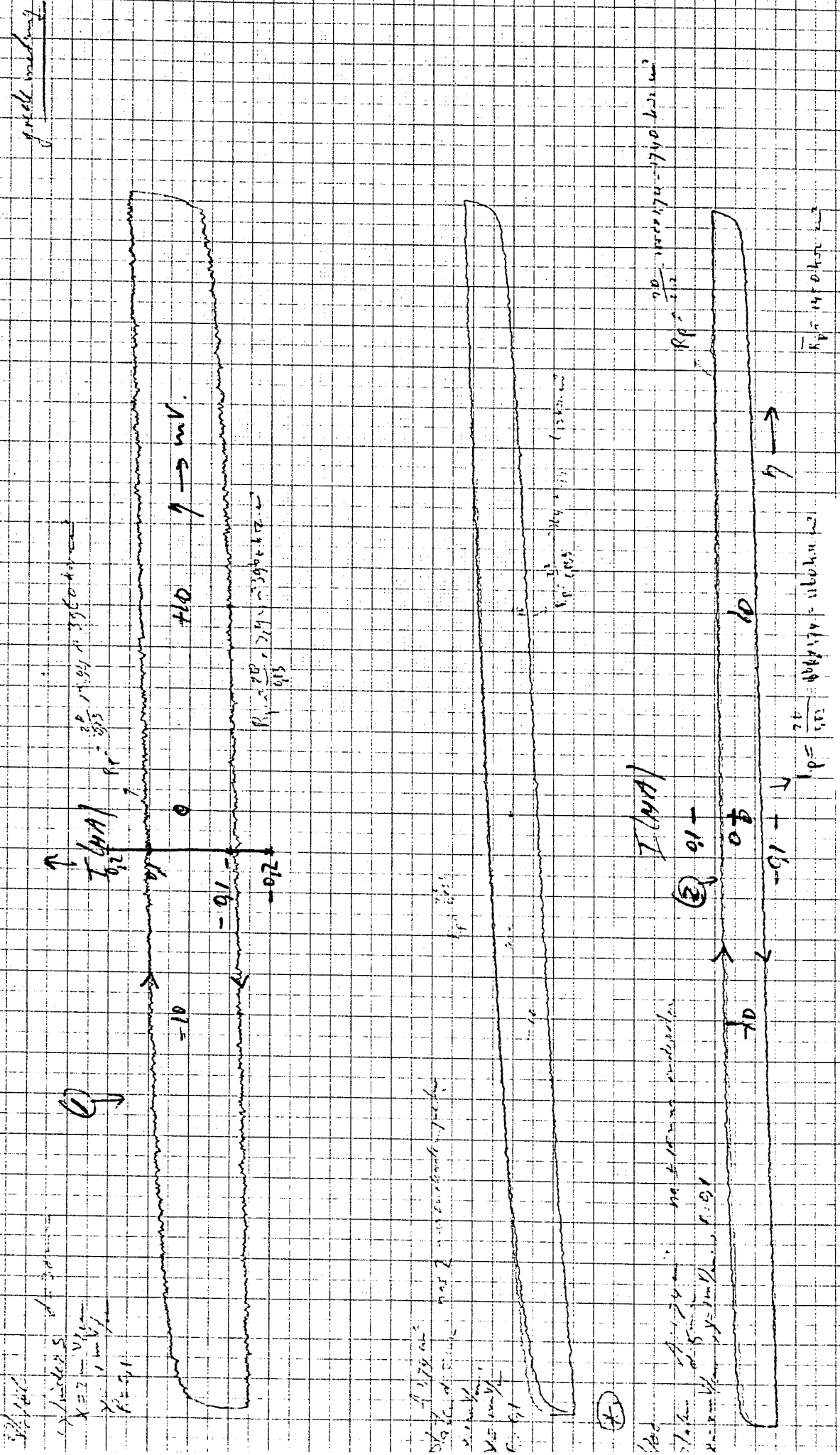
Expnr.	Afstand cylinders in mm.	Experimentduur in uren	Polarisatieweerstand in k Ω .cm ²
1	38	20	3960 \pm 1000
2	27	5	5940 \pm 2000
3	8	30	5940 \pm 2000

Het cylinderoppervlak bevat zowel het oppervlak in de lengterichting als één zijkant (onderkant).

$$A = \pi d^2 + \frac{\pi}{4} d \cdot l \quad \text{waarbij} \quad \begin{array}{l} d = \text{diameter cylinder} \\ l = \text{lengte cylinder} \end{array}$$

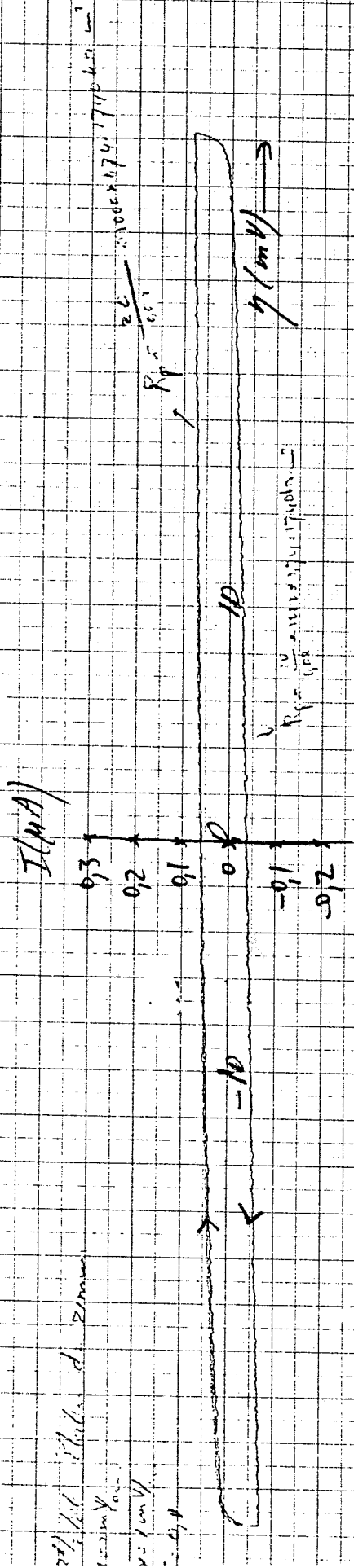


Figur b.C.1. Polarisationcurve geometric-experimenten
 1) Platin expnr. 1

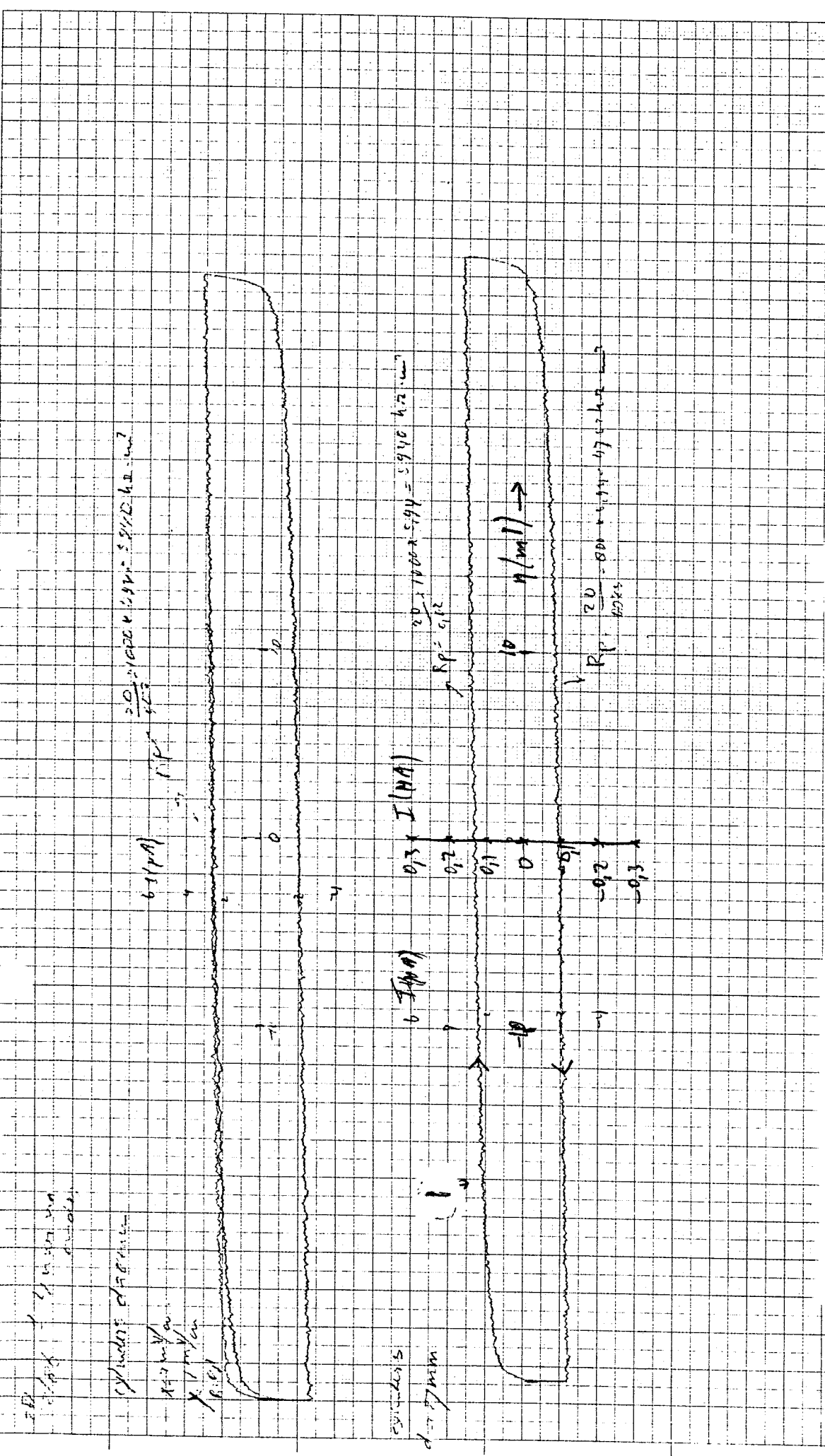


Figur b.3.2 . Polarisationskurven geometrie-experimenten

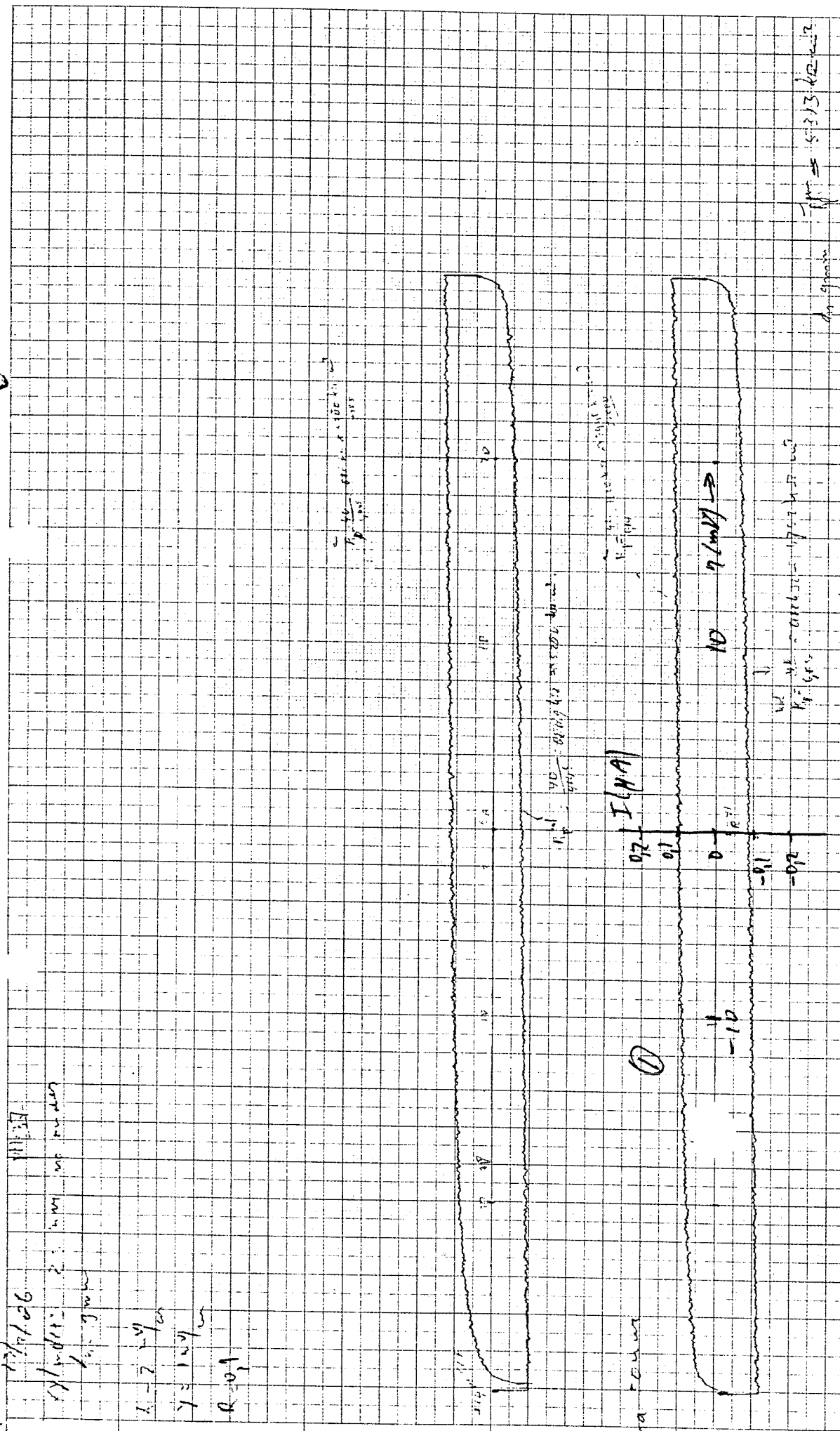
- 1) Cylinders expnr. 1
- 2) Platen expnr. 2



Figur b.8.3. Polarisationcurve geometrie-experimenten
 Platen expnr. 2.



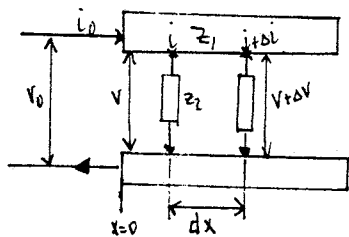
Figur b.8.4. Polarisationscurve geometrie-experimenten
 1) Cylinders expnr. 2.



Figuur b.8.5.5. Polarisationcurve geometrie-experimenten 1) cylinders expnr. 3.

Bijlage 9. Afleiding van de transmissielijn formule

Model:



$$Z_1 \text{ ohm/cm}^2$$

$$Z_2 \text{ ohm.cm}^2$$

In de stationaire toestand geldt:

$$Z_1 = \frac{-dV}{\pi d \cdot dx} \cdot \frac{1}{i} \quad (\text{b.9.1})$$

$$Z_2 = \frac{-V}{\frac{di}{dx}} \cdot \pi d \quad (\text{b.9.2})$$

Uit b.9.1 en b.9.2 volgt:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \pi d^2 \cdot \frac{Z_1}{Z_2} \cdot V \quad (\text{b.9.3})$$

Stel $\pi d \sqrt{\frac{Z_1}{Z_2}} = \gamma$ dan geldt voor b.9.3:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \gamma^2 \cdot V \quad (\text{b.9.4})$$

Hiervan luidt de algemene oplossing:

$$V = A \sinh \gamma x + B \cosh \gamma x \quad (\text{b.9.5})$$

Met de randvoorwaarden zijn de constanten A en B te bepalen:

$$x=0, V=V_0, \quad i=i_0 \quad (\text{b.9.6a})$$

$$x=1, i=0 \quad (\text{b.9.6b})$$

Uit deze randvoorwaarden volgt meteen $B = V_0$ (b.9.7)

Differentiatie van b.9.5 naar x levert $i=f(x)$

$$i(x) = -(A \cosh \gamma x + B \sinh \gamma x) \left(\frac{1}{Z_1 \cdot Z_2} \right)^{1/2} \quad (\text{b.9.8})$$

Met b.9.6b levert dit A:

$$A = -V_0 \tanh \gamma l \quad (\text{b.9.9})$$

Bijlage 9. Blad 2

Substitutie van b.9.9 , b.9.7, b.9.6a in b.9.8 levert een uitdrukking voor i_o :

$$i_o = \frac{V_o \tanh \gamma l}{(Z_1 Z_2)^{0,5}} \quad (\text{b.9.10})$$

De gemeten weerstand Z is gelijk aan:

$$Z = \frac{V_o}{i_o} = (Z_1 Z_2)^{0,5} \cotanh \gamma l = (Z_1 Z_2)^{0,5} \cotanh \left(\frac{Z_1}{Z_2} \right)^{0,5} \pi d.1 \quad (\text{b.9.11})$$

$Z_1 = R_s$ bij de spleet en te verwaarlozen bij de elektrode (geleider)
 $Z_2 = R_p$

Bijlage 10. Meetgegevens spleetcorrosie-experimenten

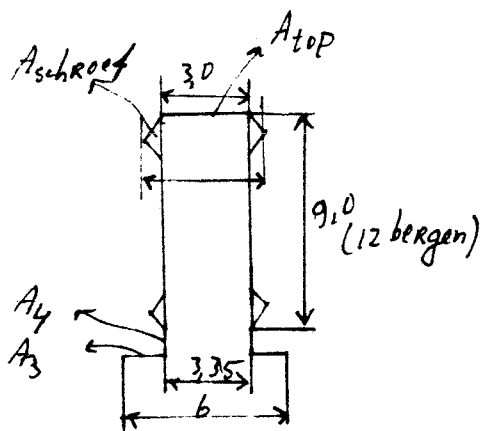
De polarisatiecurven waarop de R^t gebaseerd is staan weergegeven in de bijgevoegde figuren b.10.4 t/m b.10.8. We hebben R^t gemeten als functie van het elektroden oppervlak en de zuurstofconcentratie. De resultaten staan in tabel b.10.1.

Tabel b.10.1. Meetgegevens spleetcorrosie-experimenten.
Materiaal : Hastelloy C-276.

Oppervlak(A1) (cm ²)	Temperatuur (°C)	P _{tot} (bar)	P _{O₂} (bar)	(O ₂) (mol/m ³)	R ^t (kΩ)
9,70	165	81	16	15,5	2,57±0,31
	165	41	7,5	7,5	5,71±1,63
6,79	165	81	16	15,5	2,25±0,25
	165	41	7,5	7,5	3,33±0,56
4,05	165	81	16	15,5	5,2±1,3
	165	41	7,5	7,5	6,67±2,22

Het spleetoppervlak is als volgt uitgerekend:

$A_{\text{spleet}} (=A_2)$ is de som van de volgende oppervlakken, zoals weergegeven in figuur b.10.1:



$$A_2 = A_{\text{schroef}} + A_{\text{top}} + A_3 + A_4$$

$$A_{\text{top}} = \pi/4(3^2) = 7,07 \text{ mm}^2$$

$$A_3 = \pi/4(6^2 - 3_{\text{fr}}^2) = 19,46 \text{ mm}^2$$

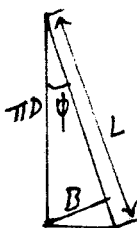
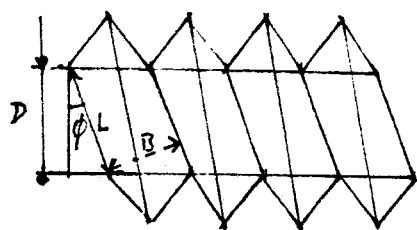
$$A_4 = \pi \cdot 3,35 \cdot 1 = 10,52 \text{ mm}^2$$

A_{schroef} bepalen we door middel van afwikkeling van de schroefberg.

Figuur B.10.1. Geometrische gegevens van de schroef bevestiging van de elektroden.

Figuren b.10.2 en b.10.3 geven de schroefberg en het benodigde oppervlak schematisch weer. We berekenen achtereenvolgens het basis oppervlak van de schroefberg en het benodigde oppervlak per wikkeling van de schroef.

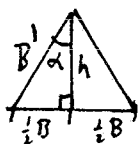
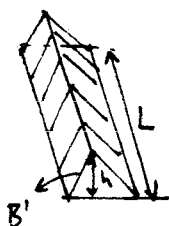
Bijlage 10. Blad 2



$$L = \pi D \cos \phi$$

$$B = \pi D \sin \phi$$

Figuur b.10.2. Schematische weergave van het afwikkelen van de schroefberg.



$$B' = h / \cos \phi$$

$$\alpha = \arctan(\frac{1}{2}B/h)$$

Figuur b.10.3. Schematische weergave van het schroefberg-oppervlak.

Per wikkeling is het basis oppervlak van de schroefberg:

$$A_{\text{basis}} = (\pi D)^2 \cos \phi \cdot \sin \phi \quad (\text{b.10.1})$$

$$A_{\text{enkele schroef}} = 2 \cdot B' \cdot L \quad (\text{b.10.2})$$

Substitutie van de meetgegevens levert:

$$\phi = \arctan \frac{9/12}{\pi \cdot 3} = 4,55^\circ \quad (\text{b.10.3})$$

$$B = \pi \cdot 3 \cdot \sin 4,55^\circ = 0,7477 \text{ mm} \quad (\text{b.10.4})$$

$$\alpha = \arctan(0,374/0,35) = 46,9^\circ \quad (\text{b.10.5})$$

$$B' = 0,35 / \cos 46,9^\circ = 0,512 \text{ mm} \quad (\text{b.10.6})$$

$$A_{\text{enkele schroef}} = 2 \cdot 0,512 \cdot \pi \cdot 3 \cdot \cos 4,55^\circ = 9,625 \text{ mm}^2 \quad (\text{b.10.7})$$

$$A_{\text{schroef}} = \text{aantal wikkelingen} \cdot A_{\text{enkele schroef}} = 12 \cdot 9,625 = 115,5 \text{ mm}^2 \quad (\text{b.10.8})$$

$$A_{\text{spleet}} = 7,07 + 19,46 + 10,52 + 115,5 = 1,53 \text{ mm}^2 \quad (\text{b.10.9})$$

3/10/6

x 5 mV
x 10 mA
x 1



1.9.10.6

Mas C 276 41000-70

Fulb's Polars
x 10 mV
x 10 mA
R=1

I (mA)

10
5
0
-5
-10

①

-2L
-10

10 (mA)
7

10 (mA)
7

10 (mA)
7

10 (mA)
7

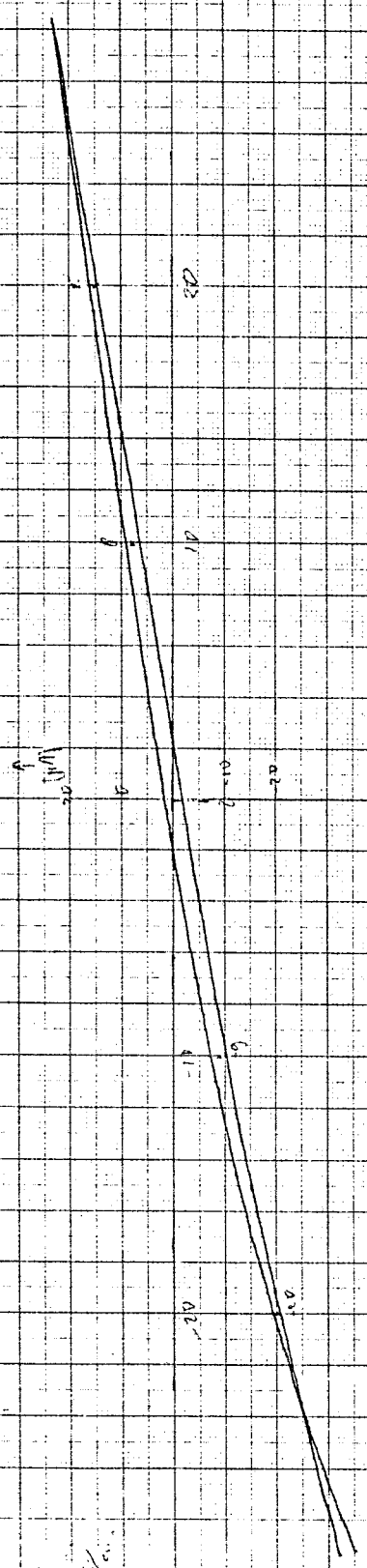
Figuur b.10.4. Polarisatiecurve spleetcorrosie-experimenten
1) Ptot=81 bar, A1= 9,70 cm²

10 (mA)
7

~~1. 10. 1975~~
~~1. 10. 1975~~

A: 9,70 bar

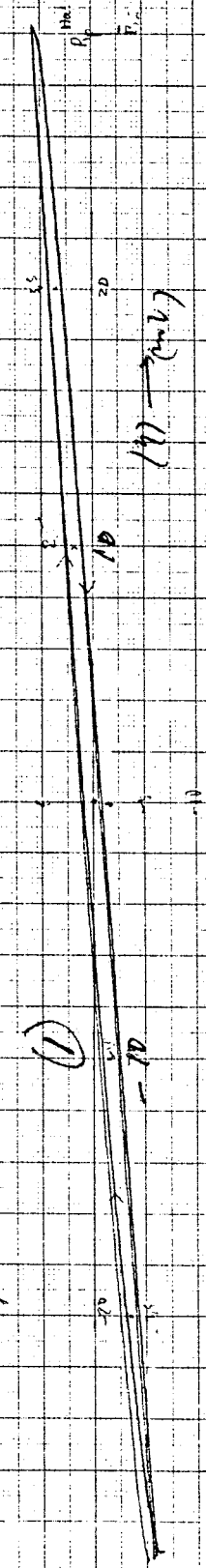
1. 10. 1975
1. 10. 1975
1. 10. 1975



1. 10. 1975
1. 10. 1975
1. 10. 1975

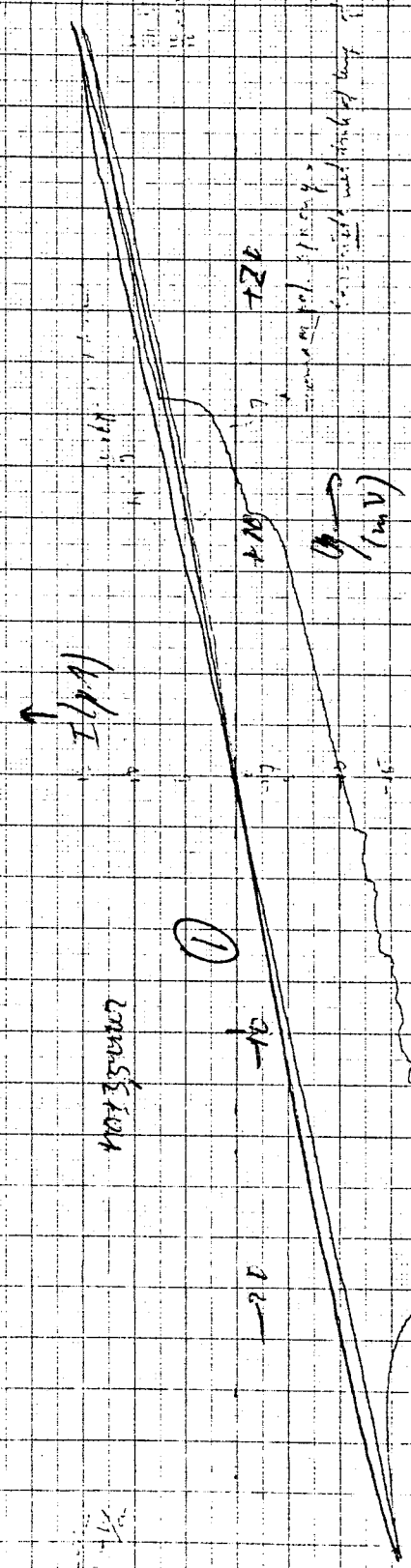
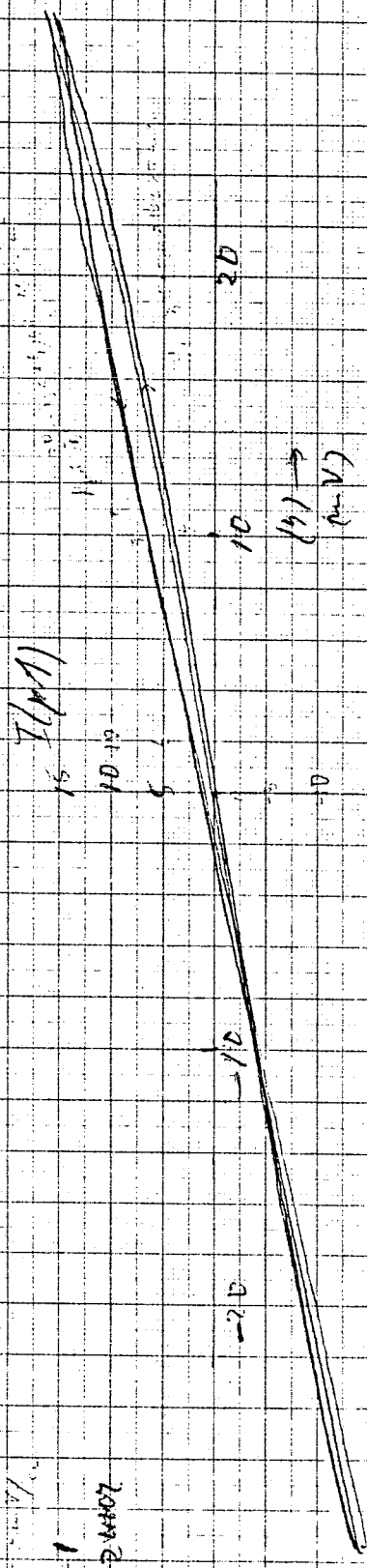
A: 9,70 bar

I (mA)



Figuur b.10.5. Polarisatiecurve spleetcorrosie-experimenten
1) Ptot = 41 bar, A1 = 9,70 cm²

Hasc-274 $A = 6,79 \text{ cm}^2$
 $\gamma = 16,5$ $P = 11,1$
 $R = 1$
 Hasc-274



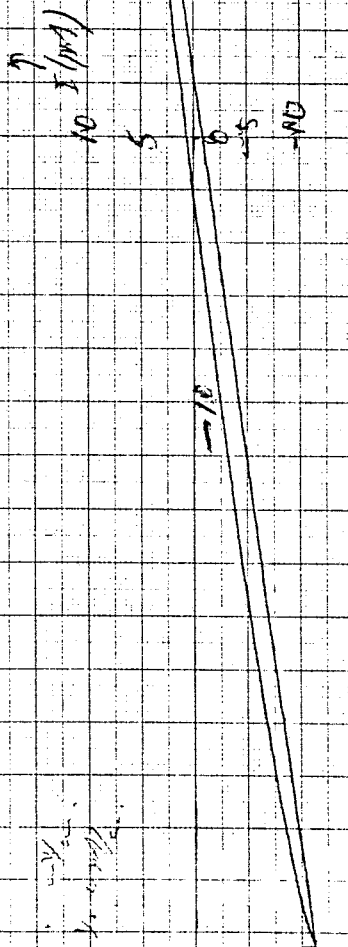
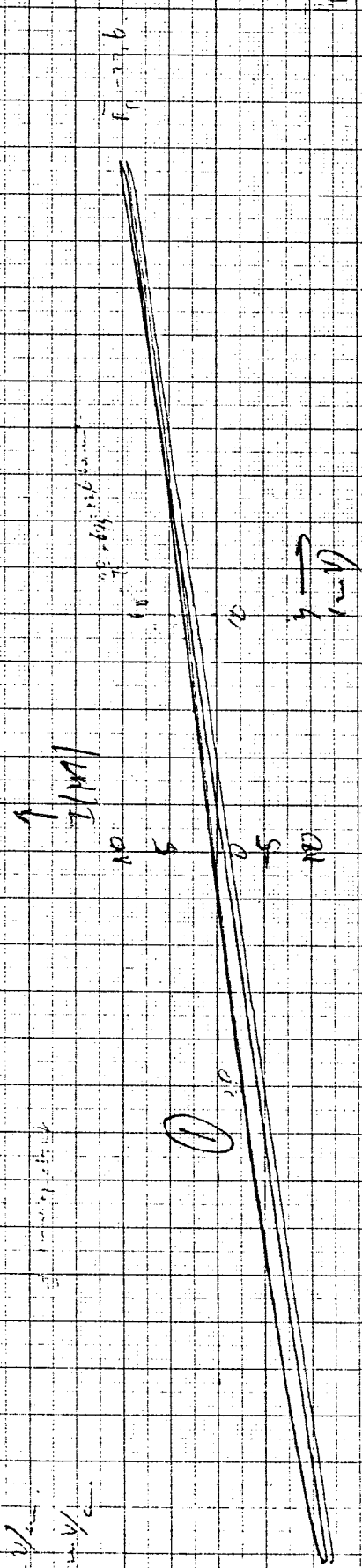
Hasc-274 $A = 6,79 \text{ cm}^2$
 $\gamma = 16,5$ $P = 11,1$
 $R = 1$
 Hasc-274

Schmelze
 Lösung an X

Figur b.10.6. Polarisationcurve splectcorrosie-experimenten
 1) Ptot-21 bar, $A = 6,79 \text{ cm}^2$

$A = 6,79 \text{ cm}^2$
 $P_{tot} = 41 \text{ bar}$

$R = 1$
 $\gamma = 5 \text{ mV/cm}$



Figuur b.10.7. Polarisationcurve spleetcorrosie-experimenten
 1) $P_{tot} = 41 \text{ bar}$, $A = 6,79 \text{ cm}^2$

11/1/76

Proc C-576 (A 405 einr)

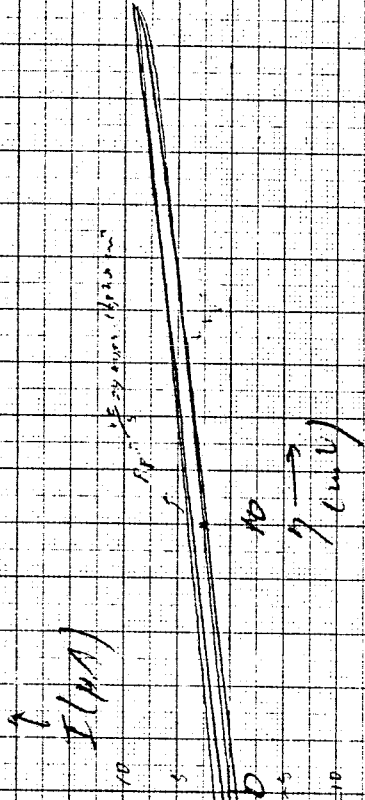
T = 300 K, 41 bar

$\lambda = 5 \mu\text{m}$

$\gamma = 5 \text{ mV}$

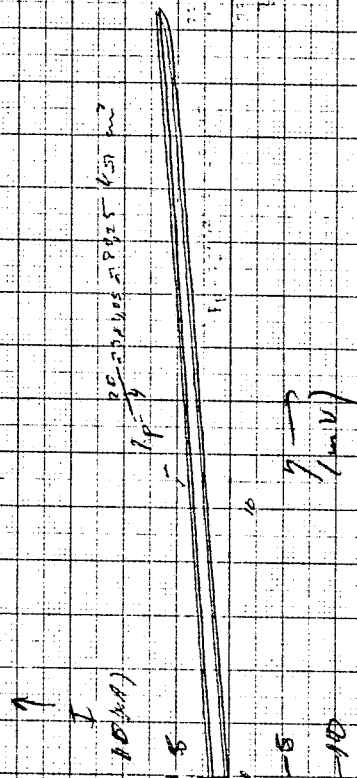
$R = 1$

Weg: 1,5 mm



$\lambda = 5 \mu\text{m}$
 $R = 1$
 $\gamma = 5 \text{ mV}$

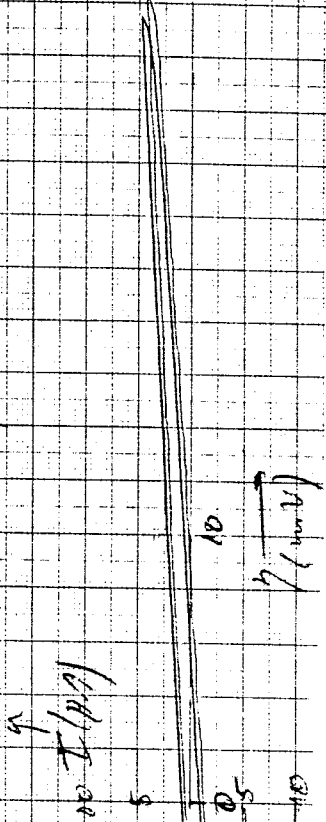
①



$\lambda = 5 \mu\text{m}$
 $R = 1$
 $\gamma = 5 \text{ mV}$

Plot = 41 bar

②



Figur b.10.8. Polarisationskurven spleetcorrosie-experimenten

- 1) Plot = 41 bar, $A_1 = 1,05 \text{ cm}^2$
- 2) Plot = 41 bar, $A_1 = 1,05 \text{ cm}^2$

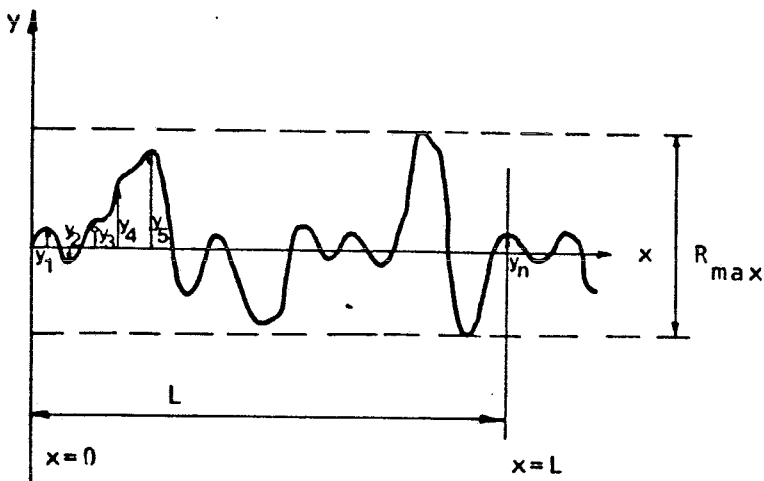
Bijlage 11. Oppervlaktekarakterisering der legeringen

Ter karakterisering van het oppervlak der elektroden hebben we van elke legering een ruheidswaarde, uitgedrukt in R_a , bepaald. Deze R_a is het gemiddelde van de absolute waarden van de afstanden van het oppervlakte profiel tot de middenlijn (zie figuur b.11.1). In formule vorm:

$$R_a := \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx = \frac{\sum y_i}{n} \quad (\text{b.11.1})$$

L = meetlengte

y_i = de afwijking van het oppervlak op de plaats i van de middenlijn (μm)



Figuur b.11.1. Oppervlakteruheidscurve.

De oppervlakteruheidscurve wordt geregistreerd met een Perto-ruheidsmeter. Deze tast het oppervlak met een fijne diamantpunt af over een ingestelde meetlengte en registreert de oppervlakte oneffenheden. Tabel b.11.1 geeft de R_a -waarden in μm van onze legeringen. Tabel b.11.2 bevat ruheidswaarden van vergelijkingsmonsters bij verschillende bewerkingen volgens NEN 3636. Tabel b.11.3 geeft het verband aan tussen de ruheidsklassennummers en R_a -waarden. Een monster is voldoende gekarakteriseerd indien de volgende gegevens beschikbaar zijn:

- 1) De nominale waarde van de ruheid (R_a) en de basislengte in mm waarop deze berust of een ruheidsklassennummer.
- 2) De bewerking, die het monster heeft ondergaan, zoals "gedraaid", "geslepen", enz.

Tabel b.11.1. R_a -waarden in μm van diverse legeringen

Legering	R_a (μm)
RVS 303	0,22
RVS 304	0,26
RVS 316	0,28
RVS 430F	0,30
Hastelloy C-276	0,30
Hastelloy C-4	0,20-0,30
Hastelloy B-2	0,21
Inconel 600	0,27
Inconel 625	0,19
Nikkel 400	0,20
Titaan	0,34
Zirkoon	0,5-0,9
Monel 400	0,4-0,6

De meetlengte $L = 250$ mm

De uitvoering van het monster opper vlak is bol-cylindrisch.

Tabel b.11.2. Reeksen van ruheidswaarden voor vergelijkingsmonsters bij verschillende bewerkingen. De verschillende R_a -waarden kunnen met het oog

ruheid R_a in μm						
schaven en steken	stralen	draaien en kotten	frezen	vonk-verspanen	slijpen	polijsten
25	25					
12,5	12,5	12,5	12,5	12,5		
6,3	6,3	6,3	6,3	6,3		
3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	
0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4*	
	0,2				0,2*	0,2
					0,1	0,1
					0,05	0,05
					0,025	0,025
						0,012

* Hier zitten onze monsters.

Tabel b.11.3. Verband tussen ruheidsklassennummer en nominale R_a -waarde.

ruheidsklassennummer ¹⁾	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
nominale R_a -waarde in μm	0,025	0,05	0,1	0,2*	0,4*	0,8	1,6	3,2	6,3	12,5	25	50

¹⁾ volgens ISO 1302

* In deze klassen zitten onze monsters.

Bijlage 12. Meetgegevens corrosiesnelheidsexperimenten

De tabellen b.12.1 t/m b.12.7 bevatten de meetgegevens van de experimenten 1 t/m 6 uit tabel 7.3.1 gebaseerd op de bijgevoegde polarisatiediagrammen (figuren b.12.1 t/m b.12.8).

Tabel b.12.1. Experimentnr.1. $T=165^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}= 96 \text{ bar}$, $0,1 \text{ M NaAc}$, $\text{pH}=7$, $\text{C}_{\text{O}_2}=18 \text{ mol/m}^3$
 $A =9,70 \text{ cm}^2$.

$\eta(\text{mV})$	$I(\mu\text{A})$ RVS 304	$I(\mu\text{A})$ RVS 316	
-30	-18,3		$R_p \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ bepaald door lineaire regressie door meetpunten $ \eta \leq 10 \text{ mV}$ RVS 304 : $R_p = 19,6 \pm 4$ $B = 16 \pm 4 \text{ mV}$ RVS 316 : $R_p = 21,7 \pm 1,6$ $B = 25 \pm 7 \text{ mV}$
-25	-14,5		
-20	-12,0	-10,0	
-15	-8,5	-7,3	
-10	-5,5	-4,7	
-5	-2,8	-2,2	
5	2,5	2,2	
10	4,2	4,3	
15	6,6	6,4	
20	8,5	8,3	
25	10,5		B -waarde bepaald via de vier-puntsmethode uit 3.3. Polarisatiediagram : Figuur b.12.1.

Tabel b.12.2. Experimentnr. 2. $T= 210^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}= 96 \text{ bar}$, $0,1 \text{ m NaAc}$, $\text{pH}=7$, $\text{C}_{\text{O}_2}=24,6 \text{ mol/m}^3$
 $A=9,70 \text{ cm}^2$.

$\eta(\text{mV})$	$I(\mu\text{A})$ RVS 304	$I(\mu\text{A})$ RVS 316	
-20	-113	-161	$R_p \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ bepaald via lineaire regressie door meetpunten $ \eta \leq 10 \text{ mV}$ RVS 304 : $R_p = 1,95 \pm 0,03$ $B = 21 \pm 6 \text{ mV}$ RVS 316 : $R_p = 1,31 \pm 0,09$ $B = 35 \pm 10 \text{ mV}$
-10	-51	-76	
-8	-40	-60	
-6	-30	-45	
-4	-19	-30	
-2	-10	-15	
2	10	15	
4	20	29	
6	29	41	
8	40	52	
10	49	68	Polarisatiediagram : Figuur b.12.2.
20	95	130	

Bijlage 12. Blad 2

Tabel b.12.3. Experimentnr. 3. $T = 165^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 82 \text{ bar}$, $0,1 \text{ M NaAc}$, $\text{pH}=7$, $C_{\text{O}_2} = 15,5 \text{ mol/m}^3$

η (mV)	I (μA) RVS 316	I (μA) HAS C-276	
-20	-11	-14	RVS 316 : $R_p = 20 \pm 0,8$; $B = 25 \pm 8 \text{ mV}$ Has C-276: $R_p = 14,5 \pm 0,7$; $B = 26 \pm 7 \text{ mV}$ R_p in $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Polarisatiediagram : Figuur b.12.4.
-15	-7,8	-10	
-10	-5,0	-7	
-5	-2,4	-3,5	
5	2,4	3	
10	4,7	6,5	
15	6,7	10	
20	8,9	13,5	

Tabel b.12.4. Experimentnr. 4. $T = 165^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 81 \text{ bar}$, $0,1 \text{ M NaAc}$, $\text{pH}=7$,
 $C_{\text{O}_2} = 15,5 \text{ mol/m}^3\text{H}_2\text{O}$.

η (mV)	I (μA) RVS 316	I (μA) Has C-276	
-20	-10,4	-10,6	RVS 316 : $R_p = 21,5 \pm 2,1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$; $B = 18 \pm 6 \text{ mV}$ HAS C-276 : $R_p = 19,2 \pm 0,4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$; $B = 31 \pm 8 \text{ mV}$
-15	-7,3	-5,0	
-10	-4,8	-3,8	
-8		-2,9	
-6		-2,0	
-5	-2,4	-1,0	
-4		1,0	
-2		2,2	
2		3,1	
4		4,1	
5	2,3	5,2	Polarisatiediagram : Figuur b.12.5 en b.12.6. Has C-276 gewichtsverlies : $2,8 \pm 0,4 \text{ mg}$; $t_{\text{exp}} = 159 \text{ uur}$ RVS 316 " : $0,8 \pm 0,8 \text{ mg}$; $t_{\text{exp}} = 159 \text{ uur}$ Gewichtsverlies als functie van de tijd tijdens de verwijdering van de corrosieproducten: Figuur b.12.7. $V_{\text{corr}}^{\text{Has}} = 0,70 \pm 0,10 \text{ mpy}$; $V_{\text{corr}}^{\text{RVS 316}} = 0,22 \pm 0,22 \text{ mpy}$
6			
8			
10	4,1		
15	6,1		
20	8,2	10,0	

Bijlage 12. Blad 3

Tabel b.12.5. Experimentnr. 5₃, T= 210⁰C, P_{tot}= 68 bar; 0,1 m NaAc, pH=7,
C_{O2}= 15,7 mol/m³H₂O.

Legering	Gewichtsverlies (mg)	t ^{exp} (uren)	V _{corr} (mpy)	
Hastelloy C-276	1,5	167	0,36 ± 0,04	Zie figuur b.12.8.
RVS 304	1,7-5,1	167	0,95 ± 0,4	
RVS 316	2,8-4,3	167	0,95 ± 0,2	

Tabel b.12.6. Experimentnr. 6 T= 165⁰C, Hastelloy C-276, A= 9,70 cm², 0,1 M NaAc
pH=7.

η(mV)	I (μA) P _{tot} =41 bar	I (μA) P _{tot} = 81 bar	R _p in kΩcm ²
-20	-3,5	-9	
-10	-1,5	-4,0	P _{tot} = 41 bar R _p = 55 ± 16 B= 12 ± 5 mV
10	1,5	4,5	P _{tot} = 81 bar R _p = 25 ± 3 B= 25 ± 3 mV
20	3,0	9,0	

C_{O2} = 7,5 mol/m³ bij P_{tot} = 41 bar

C_{O2} = 15,5 mol/ m³ bij P_{tot} = 81 bar

Het polarisatiedigram bevindt zich in bijlage 10 bij de meetgegevens van de spleetcorrosie experimenten.

Na afloop van de experimenten kunnen de monsters niet zonder meer gewogen worden. De aangehechte corrosieproducten moeten nog van het materiaaloppervlak verwijderd worden. Dit gebeurt langs chemische weg door het oplossen van de metaaloxiden. Er zal echter altijd goed metaal in oplossing gaan. Om toch het correcte gewichtsverlies te meten, meten we het gewichtsverlies van het materiaal tijdens de chemische verwijdering van de oxyden. We verkrijgen dan curven zoals figuur b.12.8. weergeeft. Aanvankelijk zien we een steil stuk. Dat is het gewichtsverlies veroorzaakt door het oplossen van de corrosieproducten. Na lange tijd zien we een vlakke curve. Dat is het gewichtsverlies veroorzaakt door het oplossen van het metaal. Het snijpunt van het steile en het vlakke stuk levert ons het benodigde gewichtsverlies.

De experimentele gegevens van de verwijdering der corrosieproducten staan weer-gegeven in tabel b.12.7.

Bijlage 12. Blad 4.

Tabel b.12.7. Experimentele parameters tijdens de verwijdering van de corrosieprodukten gebaseerd op ASTM G1 (1982).

Legering	Oplosmiddel	Conditie
Hastelloy (Ni-Cr)	Geconcentreerd HCl 1 maal verdund met gedes. H ₂ O	Temp: 20 ^o C P = 1 atm.
Roestvaste staalsoorten	Geconcentreerd HNO ₃ 10 maal verdund met gedes. H ₂ O	Temp= 20-50 ^o C P= 1 atm.

Het oplosmiddel gebruikt bij de roestvaste staalsoorten voldeed slecht. Zelfs na zeer lange tijd (uren) konden we optisch nog steeds corrosieprodukten waarnemen. De totale verwijdering der corrosieprodukten bereikten we pas na licht schuren van het metaal-oppervlak.

Tabel b.12.8. Getabelleerde waarde t voor bepaald aantal vrijheidsgraden n-1 en voor een gewenste betrouwbaarheid (21).

n - 1	t voor 90 % waarschijnlijkheid	t voor 95 % waarschijnlijkheid	t voor 99 % waarschijnlijkheid
1	6.3	12.7	63.7
2	2.9	4.3	9.9
3	2.35	3.2	5.8
4	2.13	2.78	4.6
5	2.02	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.90	2.36	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17
20	1.72	2.09	2.84
30	1.70	2.04	2.75
∞	1.64	1.96	2.58

Betrouwbaarheidsgrenzen :

$$x \pm \frac{t \cdot s}{n^{0,5}}$$

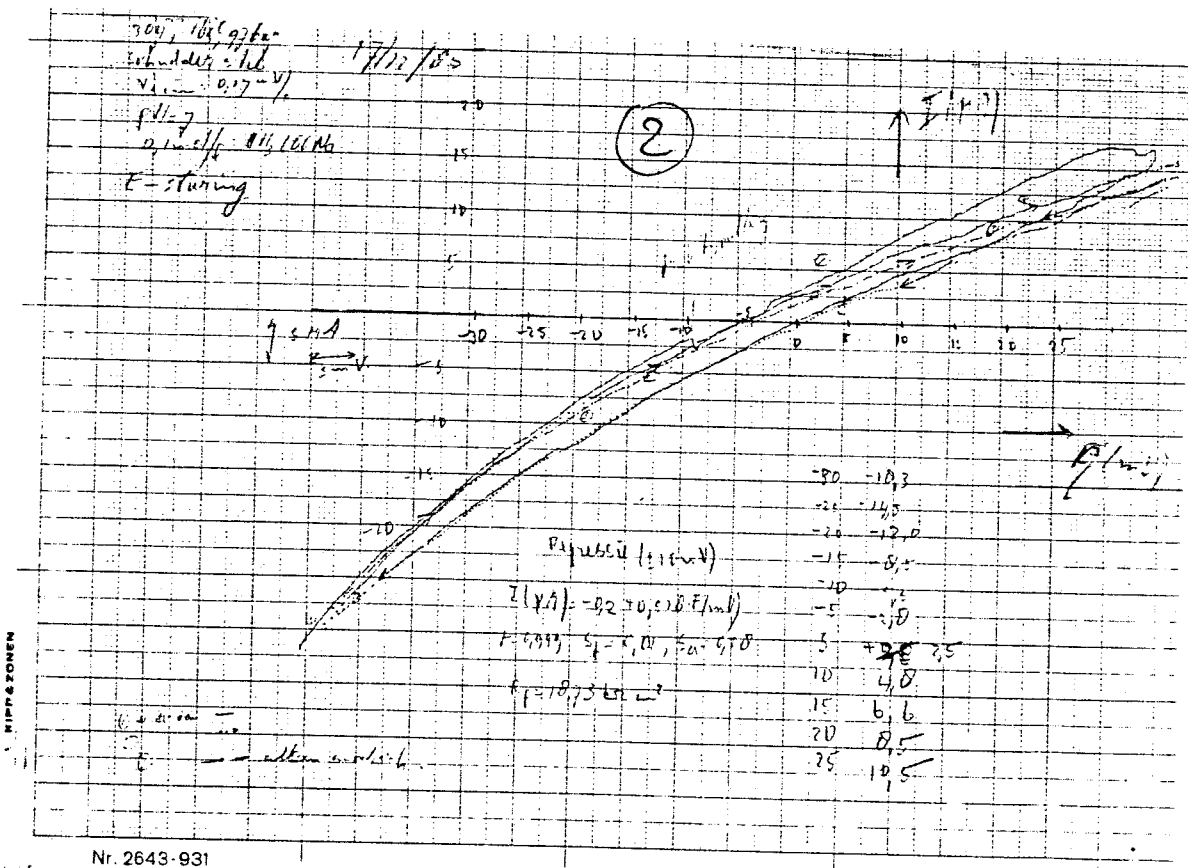
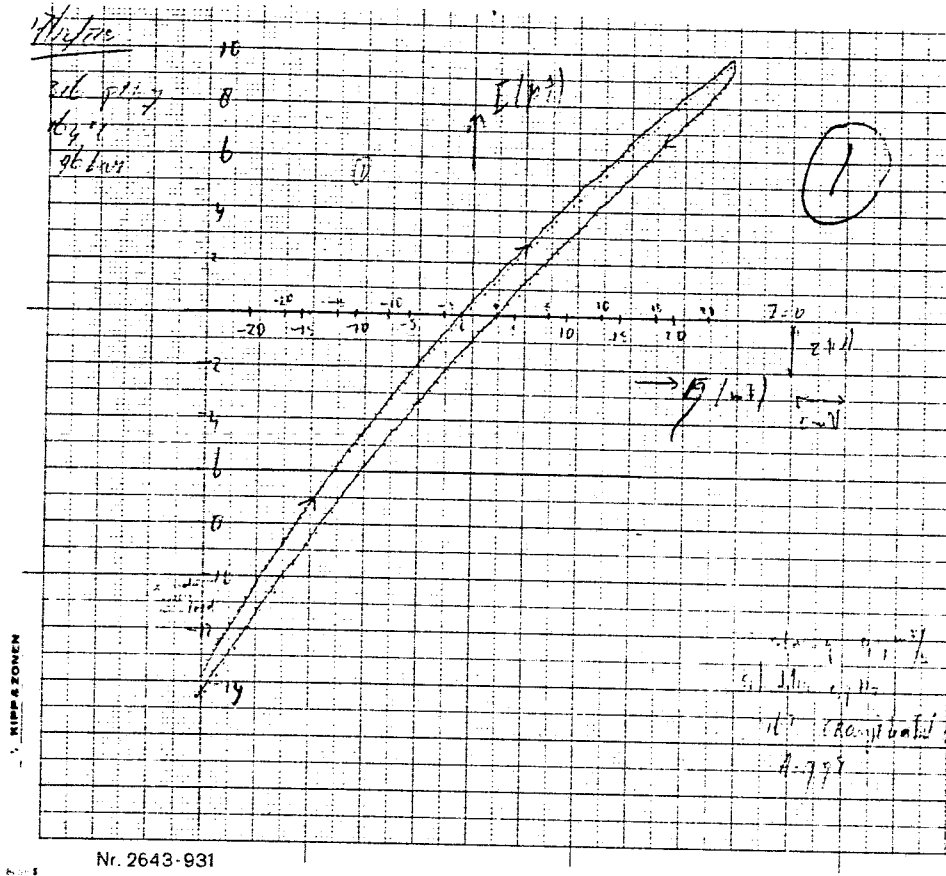
(b.12.1)

s= standaardafwijking

x= gemiddelde meetwaarde

n= aantal meetpunten.

Bijlage 12. Figuren.



Figuur b.12.1. Polarisatiecurve experimentnr. 1
1) RVS 316
2) RVS 304

Figure B10.2 Experiment ΔH_{10}^{20} 304, 200°C, 95 bar.

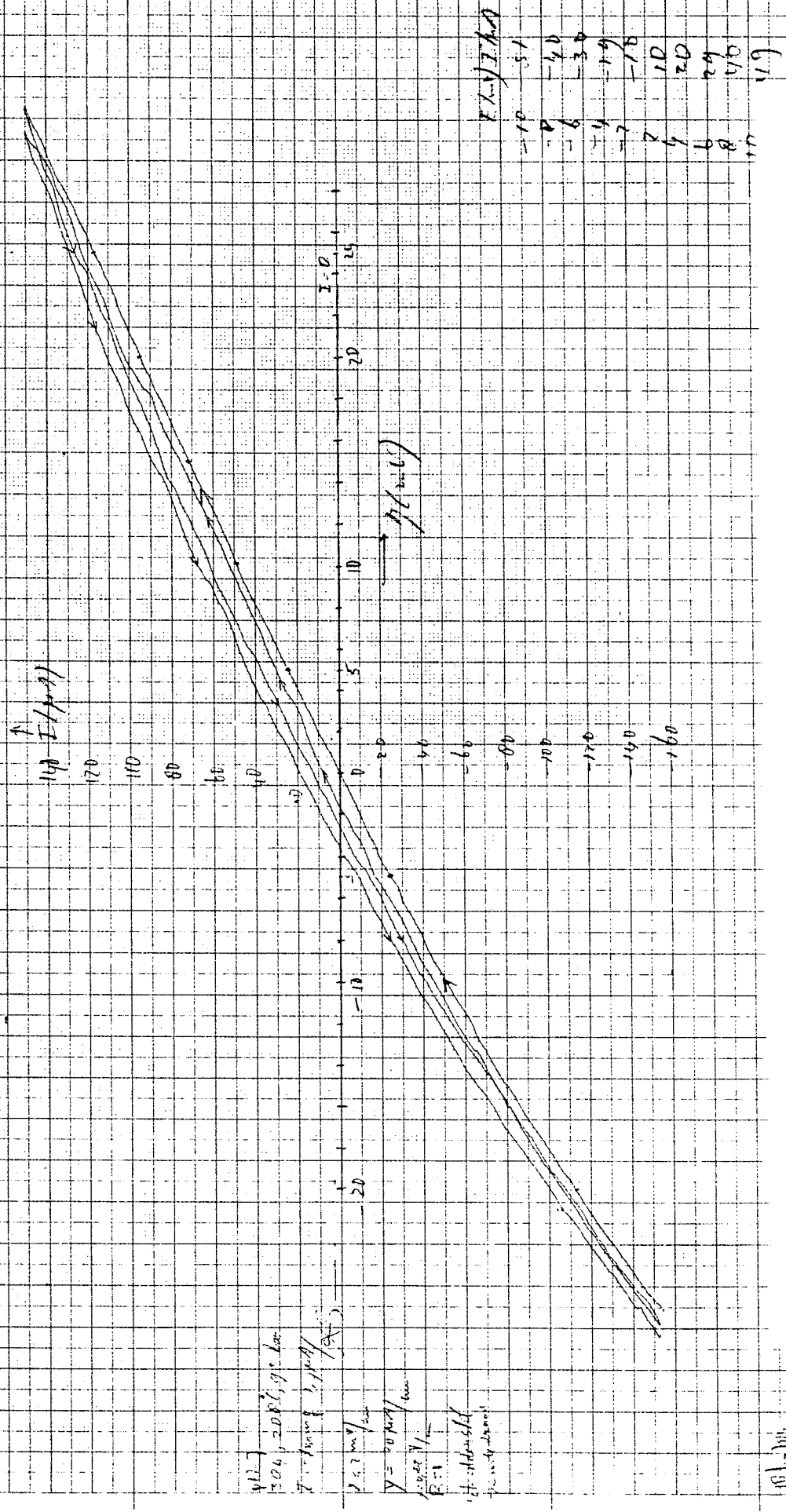
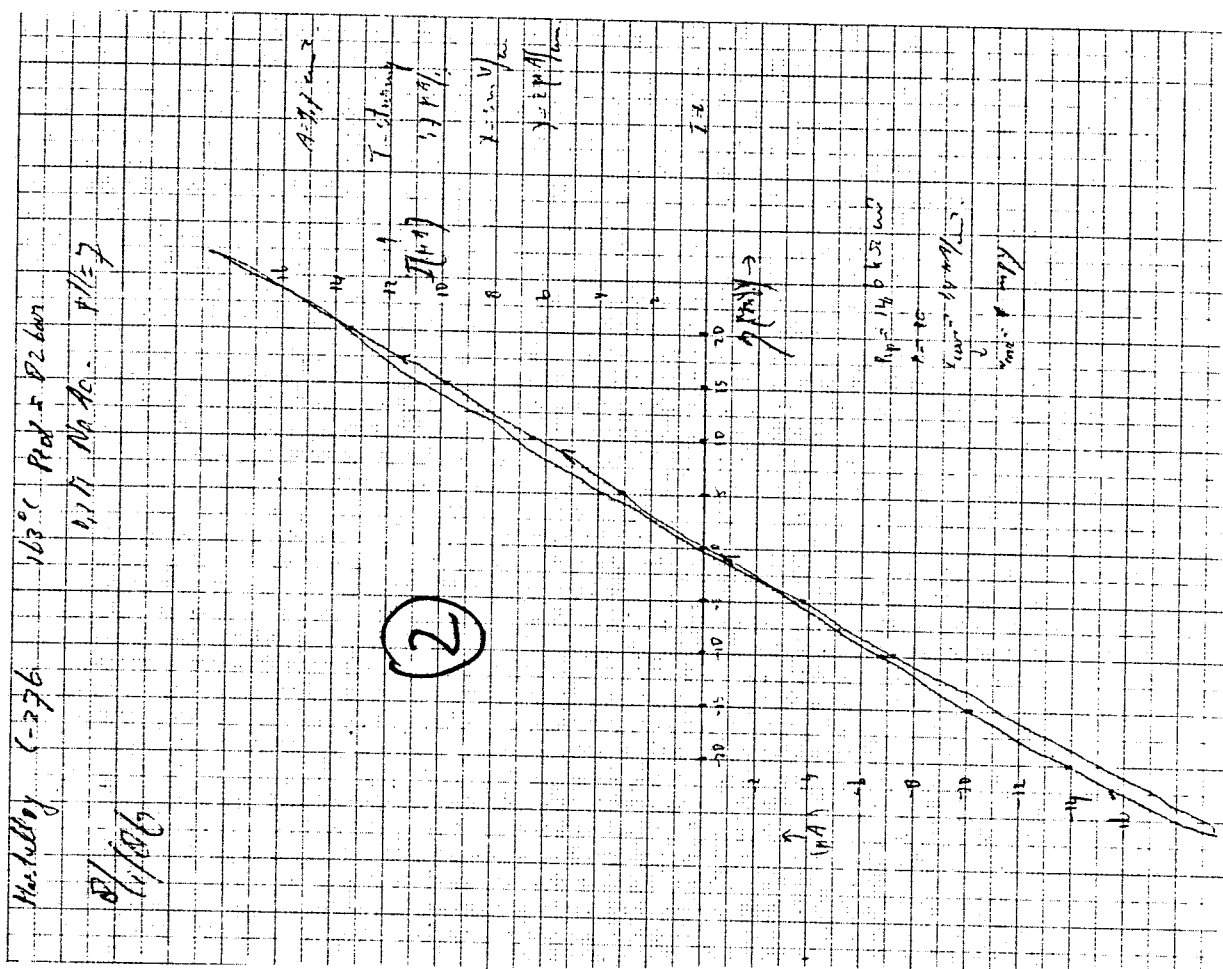
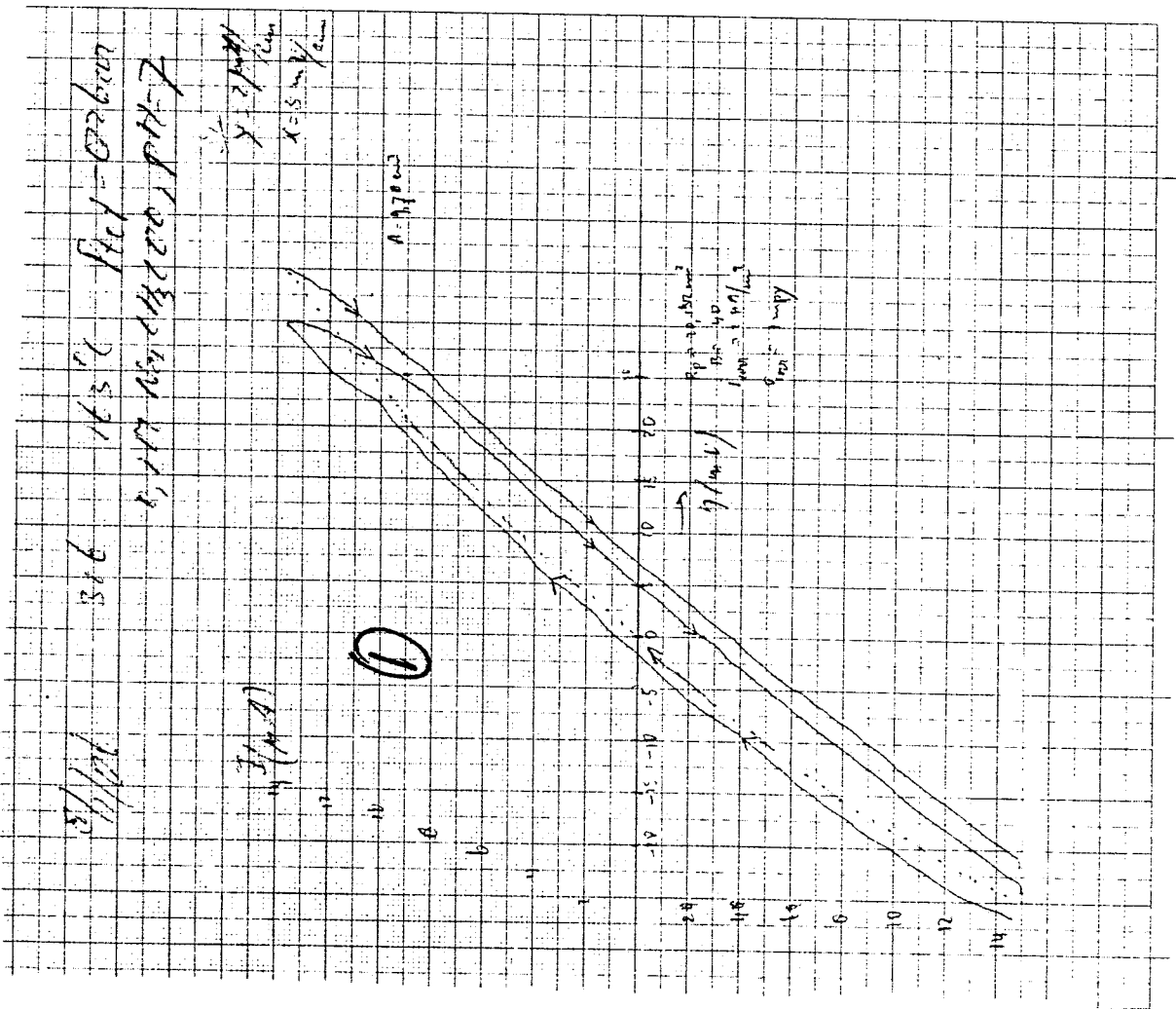


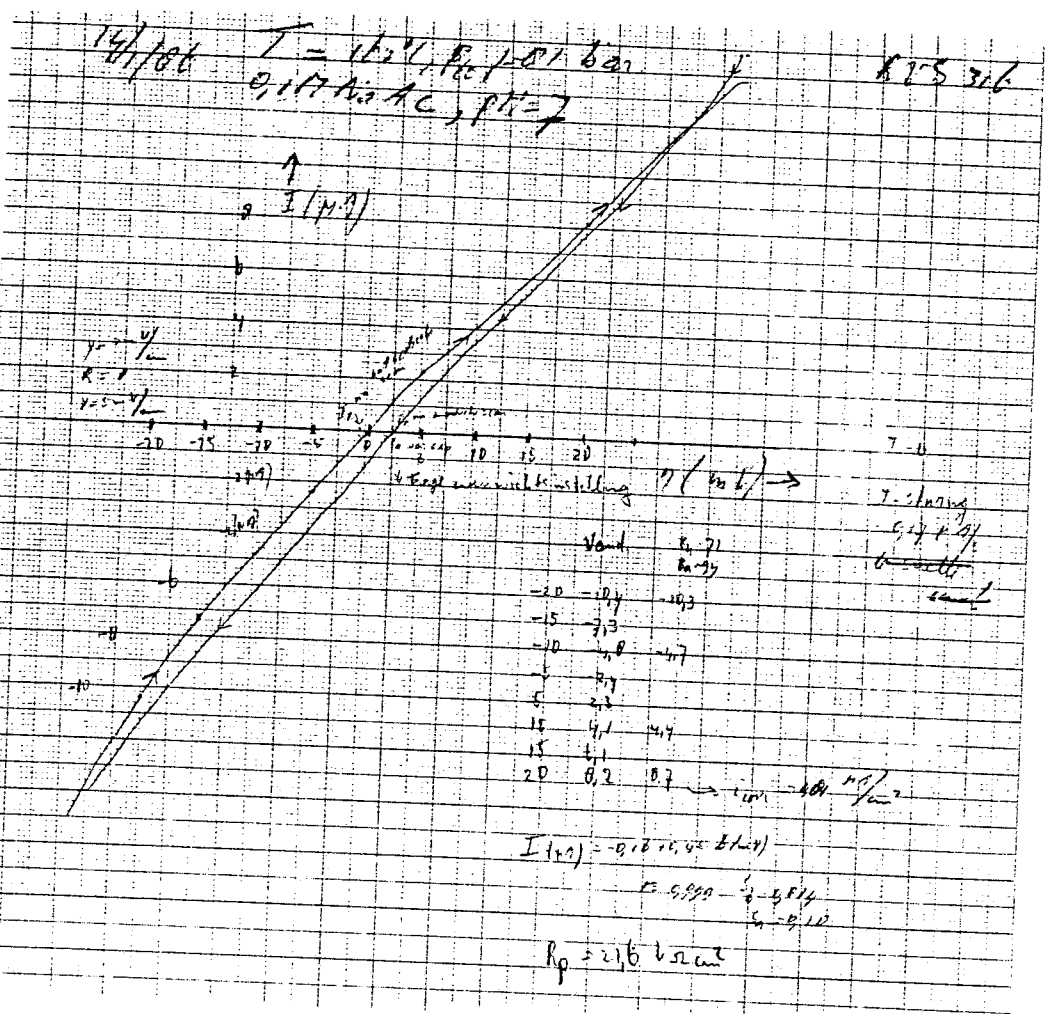
Figure B.12.2. Polarizationcurve experimentnr.2
RVS 304



Figur b.12.7. Polarisatiecurve experimentnr. 2
R/S 316



Figur b.12.4. Polarisationscurven Experimentnr. 3.
 1) RVS 316
 2) Hastelloy C-276



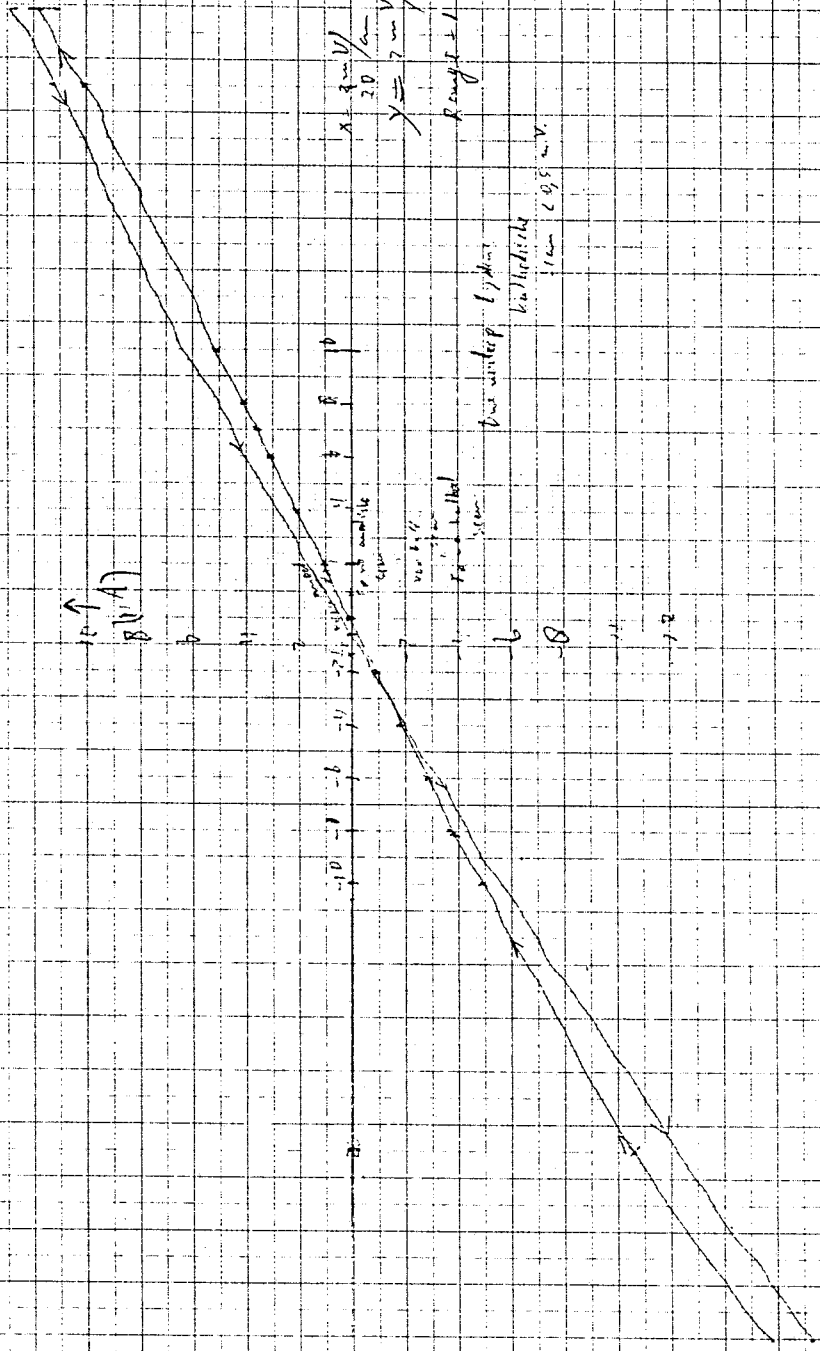
Figuur b.12.5. Polarisatiecurve Experimentnr. 4
 R75316

19/1/26

162.01, 0.2 km.

Hastelloy 376

19/1/26



$x = \frac{20 \text{ mA}}{20 \text{ mA/cm}}$
 $y = \frac{20 \text{ mA}}{20 \text{ mA/cm}}$
 Range ± 1

E (mV)	I (mA)
-10	-50
-8	-40
-6	-30
-4	-20
-2	-10
0	0
2	10
4	20
6	30
8	40
10	50

$\Sigma E = 100$
 $\Sigma I = 100$
 $\bar{E} = 10$
 $\bar{I} = 10$

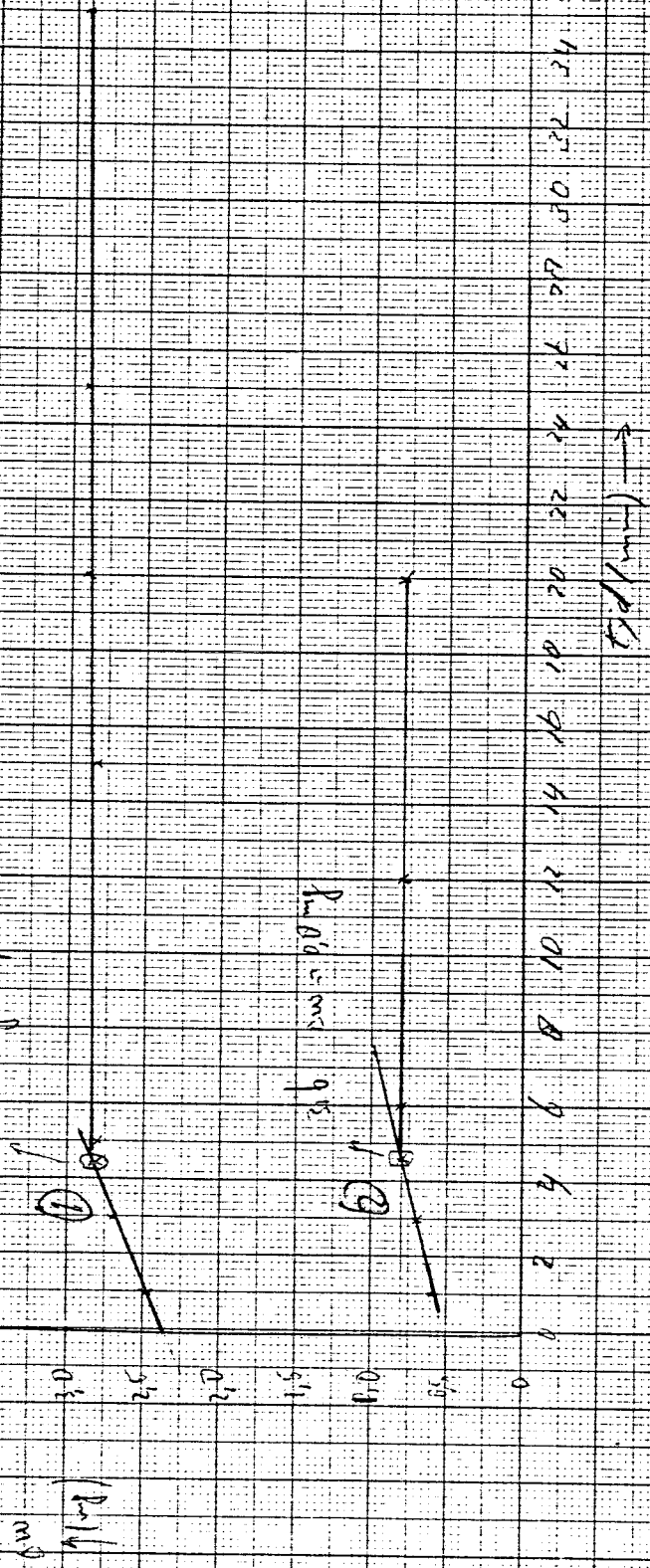
Figur b.12.6. Polarisationskurve experimentnr. 4. Hastelloy-C-276.

11/00

Experimentduur: 9550 min
11-7, Temp: 162°C
Med: 0,1 bar

$\Delta W = 3,8 \text{ mg}$

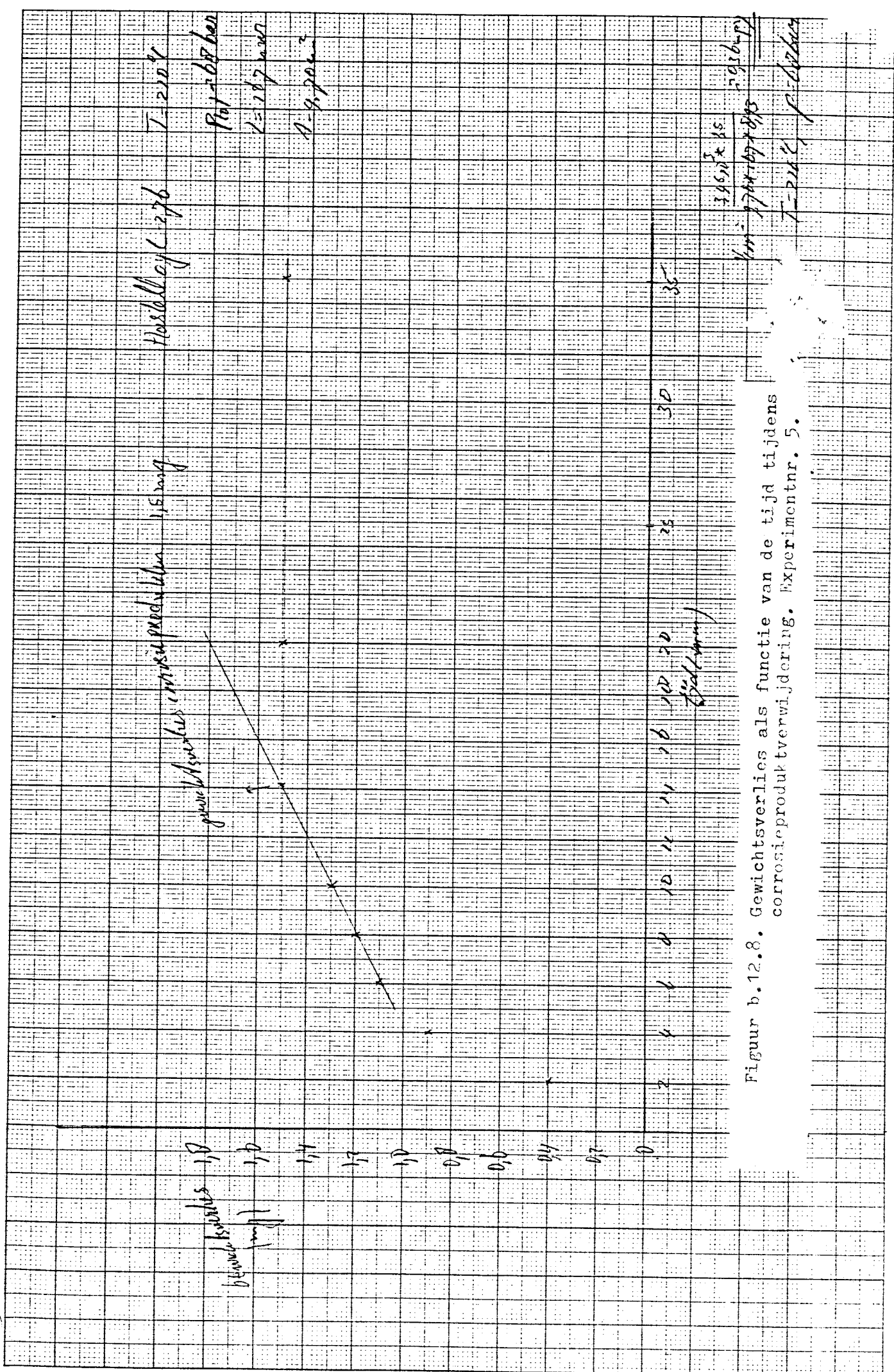
Hastelloy C-276



$\Delta W = 3,8 \text{ mg}$

Figuur b.12.7. Gewichtsverlies als functie van de tijd tijdens
corrosieproductverwijdering. Experimentnr. 4.
1) Hastelloy C-276
2) RV3 316

12/10/66
 17 Na Al
 100-0000
 100-1000
 Hasselhoff C-276



Figuur b.12.8. Gewichtsverlies als functie van de tijd tijdens corrosieproductverwijdering. Experimentnr. 5.