

Rapport LR-527 I

Corrosie van vliegtuigconstructies

Deel I: Tekst
(Collegediktaat)

Juni 1986

H.F. de Jong

Corrosie van vliegtuigconstructies

Deel I: Tekst
(Collegediktaat)

H.F. de Jong

Dit rapport is door Ir. H.F. de Jong opgesteld als een collegedictaat. Omdat hij plotseling op de leeftijd van 43 jaar overleed heeft hij het dictaat niet kunnen afronden. Er zouden nog drie hoofdstukken aan toegevoegd worden, nl. over corrosie onder deklagen, spanningscorrosie en bijzondere vormen van corrosie.

De beschikbare tekst, nog door Ir. de Jong gecorrigeerd, is zeer instructief voor vliegtuigbouwkundige studenten, afgestudeerden en allen die zich met corrosie van vliegtuigconstructies bezig houden. Derhalve is besloten dit dictaat in zijn helaas niet volledige vorm te publiceren.

Inhoudsopgave

	Pagina	
I	INLEIDING	1
	I-1 Historisch overzicht	1
	I-2 Relatie tussen de vliegtuigfabrikant en de vliegtuiggebruiker met betrekking tot corrosie	4
	I-3 Economische aspecten van corrosie	8
	I-4 Corrosie en veiligheid	12
	I-5 Literatuur	18
II	ELEMANTAIRE CORROSIE THEORIE	20
	II-1 Inleiding	20
	II-2 Thermodynamica van corrosiereacties	23
	II-3 Elektrochemische corrosie	26
	II-4 De electrochemische cel	29
	II-5 Vergelijking van Nernst voor de electrode potentiaal	32
	II-6 Redoxreacties	34
	II-7 De electrochemische spanningsreeks	36
III	ELECTRODE KINETICA	40
	III-1 Inleiding	40
	III-2 Stroomlevering door electrochemische cel	42
	III-3 Polarisatie	43
	III-4 De doorgangsreactie	45
	III-5 Transportprocessen	46
	III-6 Passiviteit	48
	III-7 De meervoudige electrode	50
	III-8 Passiviteit bij de meervoudige electrode	53
IV	CORROSIE VAN METALEN EN LEGERINGEN	55
	IV-1 Inleiding	55
	IV-2 Corrosie in zure milieus	56
	IV-3 Corrosie in neutrale milieus	59
	IV-4 Corrosie in sterk alkalische milieus	61
	IV-5 Potentiaal-pH diagrammen	62
	IV-6 De praktische betekenis van potentiaal-pH diagrammen	67
	IV-7 Potentiaal-pH diagrammen van een aantal metalen	69
	IV-8 Literatuur	71
V	DE VERSCHILLENDE VORMEN VAN CORROSIE	72
	V-1 Inleiding	72
	V-2 Vormen van corrosie in een vliegtuigconstructie	73
	V-3 Literatuur	74
VI	ALGEMENE EN ATMOSFERISCHE CORROSIE	75
	VI-1 Algemene corrosie	75
	VI-2 Atmosferische corrosie	79
	VI-3 Literatuur	
VII	VORMEN VAN LOKALE CORROSIE	87
	VII-1 Galvanische corrosie	87
	VII-2 Corrosie door verschil in milieu	95
	VII-3 Spleetcorrosie	99
	VII-4 Putcorrosie	104
	VII-5 Literatuur	118

CORROSIE VAN VLIEGTUIGCONSTRUCTIES

=====

I INLEIDING

I.1 Historisch overzicht

Met het in gebruik nemen van metalen als constructiemateriaal voor vliegtuigen deed ook het verschijnsel corrosie zijn intrede in de luchtvaart. Na de eerste vliegtuigen, die hoofdzakelijk waren geconstrueerd uit hout en linnen, kwamen al vrij spoedig vliegtuigen met een gemengde constructie. Bij deze vliegtuigen waren de vleugels en staartvlakken vaak nog opgebouwd uit hout, triplex en linnen, maar de romp was veelal een vakwerkconstructie bestaande uit talloze door middel van lassen aan elkaar verbonden stalen buizen (figuur 1.1). De romphuid bestond uit linnen en/of triplex, en had geen belastingdragende functie. De corrosieproblemen waarmee men bij deze stalen vakwerkconstructies te maken kreeg waren dezelfde die men reeds kende van andere staalconstructies. De theoretische kennis van het aantasten van metalen door de omgeving stond in die tijd nog in de kinderschoenen en de vakwerkconstructies van vliegtuigen werden dan ook niet anders behandeld dan de overige in gebruik zijnde staalconstructies: ontroesten en vervolgens beschermen met verf. De buizen werden soms aan de binnenkant nog behandeld met lijnzaadolie. Trouwens, in die begintijd kende de betrouwbaarheid en veiligheid van vliegtuigen wel grotere vijanden dan corrosie!

Al vrij spoedig deed echter het geheel uit metaal opgebouwde vliegtuig zijn intrede. Een van de meest bekende representanten van deze vliegtuigen in de civiele luchtvaart is de in de dertiger jaren door de Douglas-fabrieken ontwikkelde DC-3. Van dit type vliegtuig zijn, vooral tijdens de Tweede Wereldoorlog, duizenden exemplaren gebouwd, waarvan er heden ten dage nog steeds enkele honderden in gebruik zijn over de gehele wereld.

Bij deze vliegtuigen was de romp niet meer opgebouwd uit een vakwerkconstructie van stalen buizen, maar bestond uit een schaalconstructie bestaande uit spanten, langsverstijvers en een huidplaat. Bij een schaalconstructie is ook de huidplaat een belastingdragend deel van de constructie geworden (figuur 1.2).

De belangrijkste constructiematerialen zijn bij deze vliegtuigen niet langer staal, hout en linnen, maar diverse aluminium-legeringen. Met het op grote schaal toepassen van aluminium-legeringen namen ook de corrosieproblemen toe. Hoewel zuiver aluminium een vrij onedel materiaal is met een grote affiniteit tot zuurstof, is het in de praktijk zeer goed bruikbaar doordat het bij blootstelling aan de omgeving zeer snel een dunne, maar zeer hechte, oxydehuid vormt die het materiaal beschermt tegen verdere aantasting. Deze natuurlijke oxydehuid heeft een dikte van slechts 0,002 tot 0,01 μm . De mechanische eigenschappen van zuiver aluminium zijn echter niet voldoende om het als constructiemateriaal te kunnen gebruiken. Door het toevoegen van legeringselementen kunnen de mechanische eigenschappen aanzienlijk worden verbeterd, maar de kwaliteit van de natuurlijke oxydehuid neemt hierdoor sterk af. Dit geldt in het bijzonder voor de in de vliegtuigbouw meestal toegepaste legeringen uit de 2000-serie (aluminium met als belangrijkste legeringselementen koper en magnesium) en de 7000-serie (aluminium met zink, magnesium en koper als legeringselementen). Om de weerstand tegen corrosie van deze legeringen te vergroten wordt bij plaatmateriaal vaak een laagje zuiver, of laag gelegeerd aluminium aangebracht. Het aldus ontstane materiaal is bekend geworden als Alclad.

Dat ook een vliegtuig als de DC-3 reeds te kampen had met corrosieproblemen is geïllustreerd in de figuren 1.3 en 1.4. Figuur 1.3 laat een gedeelte zien van de zeer belangrijke verbinding tussen de centersectie en de buitenvleugel. Bij de DC-3 zijn deze vleugeldelen aan elkaar verbonden door middel van twee uitwendig aangebrachte extrusieprofielen waarbij ruim 200 bouten zorgen voor het doorleiden van de belastingen (figuur 1.5). Deze extrusieprofielen bleken zeer gevoelig te zijn voor zg. exfoliation- (of bladder-) corrosie, een bij extrusies veel voorkomend corrosieverschijnsel. Dit type corrosie is ook verantwoordelijk voor de beschadiging die in figuur 1.4 is te zien. Het betreft hier een gedeelte van een vloerbalk van een DC-3, eveneens een extrusieprofiel, die door corrosie ernstig is aangetast. Deze vloerbalk bevond zich onder het toilet, een uit corrosie oogpunt bekeken zeer beruchte plaats.

Met het gecompliceerder worden van de vliegtuigconstructies zijn ook de corrosieproblemen steeds groter geworden. Nieuwe, sterkere materialen hebben hun intrede gedaan in de vliegtuigbouw, maar vaak blijken deze nieuwe materialen corrosieproblemen op te roepen. Ook nieuwe productietechnieken, zoals bijvoorbeeld het lijmen, hebben nieuwe corrosievormen geïntroduceerd. Daarnaast betekenen het steeds intensievere gebruik en de aanzienlijk verlengde economische levensduur (een modern verkeersvliegtuig moet minstens 20 jaar dienst doen) dat aan het voorkomen en het bestrijden van corrosie steeds meer aandacht moet worden besteed. Hierbij is een belangrijke taak weggelegd voor zowel de vliegtuigproducent als voor de vliegtuiggebruiker. Op de verschillende aspecten hiervan zal in het volgende wat dieper worden ingegaan.

I.2 Relatie tussen de vliegtuigfabrikant en de vliegtuiggebruiker met betrekking tot corrosie

Sterk vereenvoudigd kan worden gesteld dat het de taak is van een vliegtuigproducent om een produkt af te leveren dat optimaal beschermd is tegen corrosie en dat het de taak van de vliegtuiggebruiker is om dat produkt in die staat te houden. Het zal duidelijk zijn dat in de praktijk de zaak minder eenvoudig is dan hier is voorgesteld.

De fabrikant heeft te maken met verschillende materialen, die alle meer of minder gevoelig zijn voor corrosie. In veel gevallen zullen de eisen die aan de mechanische eigenschappen of aan de produktiemethode (smeden, extruderen, lijmen etc.) worden gesteld, in belangrijke mate bepalen uit welk materiaal een bepaald onderdeel wordt vervaardigd. De corrosie-eigenschappen van dat materiaal spelen dan een minder belangrijke rol. Dit kan er toe leiden dat materialen die zeer ongunstige corrosie-eigenschappen hebben, toch in de vliegtuigconstructie worden toegepast. Ook het streven van de fabrikant naar het verminderen van het gewicht van het vliegtuig kan er toe leiden dat mogelijke gewenste maatregelen ter voorkoming van corrosie niet worden toegepast, of dat lichtere maar corrosiegevoelige materialen, zoals magnesium-legeringen, worden gebruikt. Ook het streven naar een beperking van de produktiekosten heeft vaak een ongunstige invloed op de mogelijke preventieve maatregelen om de corrosie te beperken. Het gevolg hiervan kan zijn dat de corrosieproblemen worden doorgeschoven naar de vliegtuiggebruiker. Dat neemt niet weg dat het corrosieprobleem bij de vliegtuigfabrikant steeds meer in de belangstelling komt te staan. De "corrosion prevention manuals" bijvoorbeeld, die door de fabrikant aan de gebruiker worden verstrekt, zijn in de loop der jaren uitgegroeid van een vrij eenvoudige bijlage bij het "maintenance manual" tot omvangrijke boekwerken. Daarnaast beleggen sommige vliegtuigfabrieken regelmatig bijeenkomsten met de vliegtuiggebruikers om ervaringen op het gebied van het voorkomen en bestrijden van corrosie uit te wisselen.

Die grotere aandacht van de producenten voor corrosieproblemen is zeker gedeeltelijk afgedwongen door de vliegtuiggebruikers. Deze werden (en worden) steeds vaker geconfronteerd met lastige en vaak zeer kostbare corrosieproblemen bij de door hen gebruikte vliegtuigen. Zij gaven daarvan voor

een groot deel deschuld aan de vliegtuigfabrikanten, die volgens hen een, voor wat betreft de corrosiegevoeligheid, vaak inferieur produkt afleverden en te weinig aandacht gaven aan corrosiebescherming. Typerend voor deze houding van de vliegtuiggebruikers is de lezing die door Stevens van Qantas Airways in 1974 werd gehouden op een corrosie-symposium van luchtvaartmaatschappijen en een vliegtuigfabrikant. De titel van deze lezing was: "Corrosion control - How serious are we?". Hij vervolgde met de volgende aanklacht:

"Dit lijkt een overbodige vraag te zijn. Zowel de vliegtuigfabrikant als de gebruiker zullen zeggen dat we erg serieus bezig zijn en veel geld en tijd besteden aan het beperken van corrosie. Nader onderzoek zou echter onthullen dat de fabrikant, hoewel hij veel onderzoek doet naar betere beschermingsmethoden tegen corrosie, datgene wat men geleerd heeft vaak niet toepast bij de produktie omdat dit produktieproblemen zou veroorzaken. Aan de andere kant is de vliegtuiggebruiker, die probeert zo economisch mogelijk te opereren door een maximale benutting van het vliegtuig en zijn uiterste best doet de corrosie te bestrijden, vaak beperkt in zijn mogelijkheden door stringente vluchtschema's en beperkte mankracht. Constructieve ideeën moeten naar voren worden gebracht en toegepast om het huidige niveau van corrosie te verlagen. In 1965 stelde Lockheed: - Om te spreken over het elimineren van corrosie is zich overgeven aan fantasie, maar in de meeste gevallen kan het optreden van corrosie worden gereduceerd tot een acceptabel niveau - .

In 1966 stelde Boeing: - De ervaringen in de praktijk hebben aangetoond dat verbeteringen in corrosiebescherming noodzakelijk zijn. Als resultaat van deze ervaringen zijn nieuwe, beschermende coatings en processen ontwikkeld en opgenomen in de specificaties - " .

Stevens stelt vervolgens de retorische vraag:

"Het is nu 1974 en we hebben meer corrosieproblemen dan ooit te voren; wat is er mis gegaan?" (lit. 1.1).

Wat er allemaal is misgegaan wordt geïllustreerd in figuur 1.6. Hierin wordt getoond wat enkele van de oorzaken zijn van het bedroevende corrosiegedrag van vliegtuigconstructies in de praktijk, ondanks de hoog ontwikkelde kennis

van de oorzaken en de gevolgen van corrosie. Het niet aan het uiteindelijke doel beantwoorden van de resultaten van praktijkervaring, onderzoek en ontwikkeling wordt in deze figuur liefdevol overgoten met LPS-3, een vocht verdrijvende vloeistof die na verdamping een dunne beschermende laag vormt. LPS-3, en vele andere soortgelijke produkten kunnen worden gezien als een laatste middel om de gevolgen van de te kort schietende inspanningen van zowel de fabrikant als de gebruiker om corrosie te voorkomen, nog enigszins te beperken.

Wie zou denken dat er na de kritische geluiden in 1974 iets moois zou opbloeien in de samenwerking op het gebied van de corrosiebescherming tussen de producent en de gebruiker, komt helaas bedrogen uit. Na afloop van een corrosie-symposium in 1979, georganiseerd door dezelfde vliegtuigfabriek als in 1974, gaven de deelnemende luchtvaartmaatschappijen gezamenlijk de volgende verklaring uit: (lit. 1.2)

"Wij onderkennen volledig de inspanningen die Uw fabriek *) heeft gemaakt om de chronische corrosieschade, waaraan de door U geproduceerde vliegtuigen *) lijden, te verbeteren. Uit Uw uiteenzettingen gedurende de afgelopen drie dagen is het duidelijk geworden dat Uw fabriek een grote stap in de goede richting heeft gedaan; die stap is echter genomen vanuit een zeer ver achtergebleven positie.

De hier aanwezige luchtvaartmaatschappijen vormen een representatieve doorsnede van onze industrietak - zowel wat betreft het klimaat waarin zij opereren, als wat betreft hun grootte en typen vliegtuigen. Er is een schat aan ervaring met betrekking tot de gevolgen van te kort schietende corrosie bescherming. Uw fabriek moet onderkennen wat die corrosieproblemen voor ons betekenen met betrekking tot onze onderhoudsinspanningen en -kosten, zoals wij de vele uitstekende aspecten van Uw fabriek onderkennen. Tijdens de gisteravond gehouden bijeenkomst van de vliegtuiggebruikers was men algemeen van mening dat Uw fabriek zijn inspanningen om te komen tot een verdere verbetering van de fabrikage voorschriften, moet uitbreiden. Wij, als Uw afnemers, staan er op dat deze voorschriften al de principes

*) De naam van de vliegtuigfabriek en de typen vliegtuigen die in de verklaring worden genoemd, zijn weggelaten. De kritiek die in deze verklaring wordt gegeven is van toepassing op alle vliegtuigfabrikanten en alle vliegtuigtypen. Het feit dat de betreffende fabrikant sinds 1974 deze symposia heeft georganiseerd bewijst dat zij het corrosieprobleem serieus neemt en een confrontatie met de gebruikers niet uit de weg gaat.

van corrosiebescherming bevatten, die zijn opgenomen in de IATA **) specificatie voor nieuwe vliegtuigen en nieuwe versies van bestaande vliegtuigen".

Tot zover deze verklaring van de luchtvaartmaatschappijen waaruit duidelijk hun ongenoegen spreekt met betrekking tot de stand van zaken op dat moment.

Nu is het natuurlijk niet zo dat de vliegtuigfabrikanten alleen schuld hebben aan het feit dat de corrosie is uitgegroeid tot een groot probleem. Ook de luchtvaartmaatschappijen zijn hier, direkt en indirekt schuldig aan. Direkt, doordat onder druk van het reeds eerder genoemde streven naar maximale benutting van de vliegtuigen, noodzakelijk preventief onderhoud soms wordt uitgesteld of niet voldoende wordt uitgevoerd. Ook is de kennis van de oorzaken en de mogelijke gevolgen van corrosie in sommige gevallen niet, of niet in voldoende mate aanwezig, zowel bij het verantwoordelijk personeel op hoger niveau als bij het onderhoudspersoneel. Dit kan er toe leiden dat noodzakelijke reparaties niet, of ondeugdelijk worden uitgevoerd, of soms zo lang worden uitgesteld dat een veel ingrijpender reparatie dan eerst nodig was, moet worden uitgevoerd.

Indirekt zijn de luchtvaartmaatschappijen schuldig aan de huidige corrosieproblemen omdat zij te lang genoeg hebben genomen met de vliegtuigen zoals die door de vliegtuigfabrikanten werden geleverd.

Uit het voorgaande blijkt dat aan deze volgzame houding van de luchtvaartmaatschappijen nu wel een einde is gekomen. In 1978 hebben de in de IATA verenigde luchtvaartmaatschappijen een rapport uitgebracht waarin richtlijnen voor de vliegtuigfabrikanten worden gegeven met betrekking tot het voorkomen van corrosie in nieuwe vliegtuigtypen. Aan de luchtvaartmaatschappijen worden richtlijnen gegeven voor het opstellen van aankoop-specificaties (lit. 1.3). Op dit rapport, getiteld "Guidance material on design and maintenance against corrosion" zal bij het behandelen van de maatregelen die genomen kunnen worden ter voorkoming van corrosie uitvoerig worden teruggekomen.

**) International Air Transport Association. Een vereniging waarin vele (Westerse) luchtvaartmaatschappijen zijn verenigd en die de belangen van de aangesloten leden op uiteenlopende gebieden behartigt.

1.3 Economische aspecten van corrosie

Het is bijzonder moeilijk om met enige nauwkeurigheid vast te stellen wat de door corrosie veroorzaakte kosten in werkelijkheid zijn. Er zijn in de loop der jaren verschillende onderzoeken verricht om de kosten van corrosie in het algemeen te kwantificeren. Hieruit kwamen vaak onderling vrij sterk verschillende bedragen te voorschijn.

Het grote probleem bij het kwantificeren van de aan corrosie verbonden kosten is het ontbreken van een bruikbare definitie welke kosten beschouwd moeten worden als te zijn veroorzaakt door corrosie. Hierbij speelt de vraag of deze kosten al of niet te vermijden zouden zijn geweest, ook een belangrijke rol. Vallen bijvoorbeeld de kosten die reeds in het ontwerpstadium moeten worden gemaakt om corrosie te voorkomen ook onder de kosten van corrosie, of moeten deze worden gezien als een integraal deel van de totale kosten? Hetzelfde geldt voor de kosten die tijdens de produktie van het vliegtuig worden gemaakt om dit te beschermen tegen corrosie.

Zoals reeds eerder is opgemerkt zijn de materialen waaruit de moderne vliegtuigen zijn vervaardigd, alle in meer of mindere mate gevoelig voor corrosie. Zonder deze materialen zou het echter niet mogelijk zijn een efficiënt vliegtuig te bouwen, met de door de gebruiker verlangde produktiviteit. Het treffen van maatregelen om corrosie te voorkomen is dan ook inherent aan het gebruik van deze materialen, en de kosten die hiervoor gemaakt moeten worden behoren volgens Staehle dan ook niet gerekend te worden tot de kosten van corrosie (lit. 1.4). Ook voor de onderhoudskosten geldt dat het moeilijk is om vast te stellen welk gedeelte daarvan corrosiegebonden is. Een niet onaanzienlijk deel van de onderhoudskosten wordt bijvoorbeeld gevormd door de kosten van periodieke inspecties van het vliegtuig. Het is bijzonder moeilijk om vast te stellen welk deel van deze inspectiekosten toegeschreven moet worden aan de inspectie op corrosieschade. Vormen voor een luchtvaartmaatschappij (of luchtmacht) alleen de kosten die gepaard gaan met het bestrijden en/of repareren van corrosieschade de werkelijke kosten van corrosie, of moeten hierbij ook de indirecte kosten gerekend worden van het tijdelijk niet beschikbaar zijn van een vliegtuig? Het gedurende enige tijd niet beschikbaar zijn van een vliegtuig door onderhoud met betrekking tot corrosie kan betekenen dat meer vliegtuigen moeten worden aangeschaft om

toch de vereiste operationaliteit van de gehele vloot te waarborgen. Men zou met enig recht kunnen stellen dat de kosten die verbonden zijn aan het aanschaffen van deze vliegtuigen opgevoerd kunnen worden als kosten van corrosie.

Volgens de definitie die Staehle geeft zijn de enige werkelijke kosten van corrosie die kosten die veroorzaakt worden door het niet beschikbaar zijn van een vliegtuig ten gevolge van corrosie, voorzover deze kosten uitgaan boven het bedrag dat het in de ontwerpfase en tijdens de bouw van het vliegtuig zou hebben gekost om die corrosie te voorkomen (lit. 1.3).

Dit is ongetwijfeld een interessante definitie, die echter zeker voor discussie vatbaar is. Bovendien is deze definitie in de praktijk zeer moeilijk, of eigenlijk in het geheel niet, te hanteren. De kosten van het voorkomen van corrosie in de ontwerpfase zijn zeer moeilijk met een redelijke nauwkeurigheid te bepalen. Hetzelfde geldt, in iets mindere mate, voor de extra kosten die tijdens de produktie moeten worden gemaakt om een goede corrosiebescherming te krijgen. Helemaal moeilijk gaat het worden als het gaat om het bepalen van de kosten van maatregelen die tijdens het ontwerpen en de productie van het vliegtuig niet zijn genomen en daardoor de oorzaak zijn van de corrosie. Dit is immers de strekking van de definitie van Staehle. En gesteld dat het wel mogelijk zou zijn die kosten te bepalen, wat dan te doen met de kosten die deze maatregelen tijdens het gebruik van het vliegtuig veroorzaken, bijvoorbeeld de kosten van extra brandstofgebruik door gewichtsvermeerdering? etc., etc.

Het zal waarschijnlijk nooit lukken om een definitie van de kosten van corrosie vast te stellen die werkelijk recht doet aan alle aspecten die een rol spelen in dit probleem, en daarbij nog zo eenvoudig hanteerbaar is dat de kosten van het vaststellen van de kosten van corrosie deze kosten niet te boven gaan!

Laten we volstaan met te constateren dat de kosten van corrosie zeer hoog zijn en dat alle inspanning er op gericht moet zijn om deze kosten in de toekomst omlaag te brengen.

Wallace noemt als voorbeeld een bedrag van 1 miljard dollar dat door de luchtmacht van de USA in de jaren '70 jaarlijks werd uitgegeven aan het opsporen en repareren van corrosieschade (lit. 1.5). Dit zelfde bedrag wordt ook genoemd door Thompson (lit. 1.6).

De IATA heeft de volgende analyse gegeven van de kosten die door de aangesloten luchtvaartmaatschappijen zijn besteed aan corrosie, op basis van gepland onderhoud, modificaties en vervanging van onderdelen:

- a) uitgedrukt als direkte kosten per vliegtuig bedragen de corrosiekosten 5 tot 12 dollar, afhankelijk van het vliegtuigtype en de luchtvaartmaatschappij. Hierbij is geen rekening gehouden met overhead kosten voor onderhoud
- b) uitgedrukt als percentage van de direkte onderhoudskosten van het vliegtuig (exclusief motoren, uitrusting en systemen) zijn de corrosiekosten ca 6 - 8 %
- c) het totale bedrag dat door de leden van IATA in 1976 is uitgegeven aan corrosiekosten is ca. 100 miljoen dollar.

In de hier genoemde kosten zijn niet de bijkomende kosten van het niet-beschikbaar zijn van het vliegtuig verdisconteerd (lit. 1.3).

Hierbij moet worden opgemerkt dat de IATA voor een groot deel wordt gevormd door de grotere luchtvaartmaatschappijen, die in het algemeen met relatief modern materiaal vliegen en goed uitgeruste onderhoudsdiensten hebben. Zelfs als dit in rekening wordt gebracht lijkt de in punt a) gegeven schatting van de IATA dat de direkte kosten van corrosie per vliegtuig 5 tot 12 dollar bedragen, aan de lage kant. In figuur 1.7 is een overzicht gegeven van de samenstelling van de direkte kosten per blokkuur voor een tweemotorig straalvliegtuig voor de middellange afstand (de blokkijd is de tijd die verloopt tussen het ogenblik dat de motoren worden gestart en, na afloop van de vlucht, weer worden gestopt. De blokkijd is dus iets langer dan de vliegtijd). De kosten voor onderhoud van het vliegtuig (exclusief de motoren) zijn volgens deze berekening ca. 300 dollar per uur (lit. 1.7). Wordt het door de IATA in punt b) gegeven percentage van 6 tot 8 % aangehouden, dan betekent dit dat voor dit type vliegtuigen de kosten van corrosie ca. 18 tot 24 dollar per vliegtuig bedragen. Voor de veel grotere breedrompvliegtuigen zullen de kosten evenredig hoger zijn.

Er zijn vele factoren die de corrosiekosten van een vliegtuig kunnen beïnvloeden. Bij vergelijkbare vliegtuigen van verschillende typen kan er al een groot verschil zijn in de manier waarop bij het ontwerpen rekening is gehouden met corrosie, de materiaalkeuze, de produktiemethode etc. Per vliegtuig van hetzelfde type kunnen er grote verschillen in gebruiksomgeving en de kwaliteit van het onderhoud zijn.

In het algemeen kan gesteld worden dat de kosten van corrosie van een vliegtuig worden bepaald door de volgende factoren:

- a) De afmetingen van het vliegtuig; het is duidelijk dat bij een groot vliegtuig meer corrosie (in kwantitatieve zin) kan voorkomen. Bovendien is een groot vliegtuig meestal gecompliceerder dan een klein vliegtuig en is het ontdekken van corrosie in een vroeg stadium vaak moeilijker.
- b) De leeftijd van een vliegtuig; corrosie is een tijdsafhankelijk proces. In de loop der jaren kunnen beschermende lagen beschadigd worden of hun effectiviteit verliezen
- c) De gebruiksomgeving; een vliegtuig dat altijd in een droog klimaat vliegt zal veel minder last van corrosie hebben dan een vliegtuig dat voornamelijk gebruikt wordt in een vochtig zeeklimaat.
- d) De constructie van het vliegtuig; is er bij het ontwerp en de bouw van het vliegtuig aandacht gegeven aan het voorkomen van corrosie. Zijn er corrosie gevoelige materialen gebruikt, etc.
- e) De kwaliteit van het preventieve en correctieve onderhoud; goed preventief onderhoud kan veel corrosie-schade voorkomen, hetzelfde geldt voor goed uitgevoerde reparaties.

In figuur 1.8 is een vergelijking gegeven van de relatieve kosten van onderhoud met betrekking tot corrosie voor een aantal vliegtuigtypen die bij de Royal Air Force in gebruik zijn (lit. 1.8).

Hieruit blijkt duidelijk de grote invloed die de afmetingen en de gebruiksomgeving op de corrosiekosten hebben. De verdeling van de totale reparatiekosten over de verschillende delen van een bepaald type vliegtuig laat zien dat het grootste gedeelte van kosten wordt veroorzaakt door de corrosie van de romp, vleugels en staartvlakken, nl. ca. 77 % van de totale reparatiekosten (figuur 1.9, lit. 1.8).

I.4 Corrosie en veiligheid

Corrosie is niet alleen een hinderlijk en kostbaar verschijnsel, het vormt ook een reële bedreiging van de veiligheid van het vliegtuig. Elk onderdeel van een vliegtuigconstructie is in principe geoptimaliseerd voor zijn specifieke taak in het geheel. Het is nauwkeurig berekend en gedimensioneerd om de statische of wisselende belastingen die het gedurende het gebruik van het vliegtuig ondervindt, te doorstaan. Bij deze berekeningen is echter geen rekening gehouden met een eventuele afname van de sterkte door corrosie. Bij werktuigbouwkundige constructies wordt dit soms wel gedaan en wordt eventueel een corrosietoeslag gegeven op de afmetingen van een constructie, of onderdeel van een constructie, die aan corrosie wordt blootgesteld. Bij een vliegtuigconstructie is dit in verband met de daardoor veroorzaakte gewichtstoename niet mogelijk. Elke aantasting van een vliegtuigonderdeel betekent dan ook in principe een aantasting van de structurele integriteit van het gehele vliegtuig, met mogelijk fatale gevolgen.

In de afgelopen 20 jaar zijn een drietal fatale ongevallen met passagiersvliegtuigen bewijsbaar door corrosie veroorzaakt. Hierbij verloren in totaal 181 passagiers en bemanningsleden het leven. Veel groter is waarschijnlijk het aantal ongevallen dat dan niet met fatale afloop, waarin corrosie een rol heeft gespeeld, maar niet als hoofdoorzaak werd beschouwd of waarvan de werkelijke oorzaak van het ongeval niet met zekerheid kon worden vastgesteld. Daarnaast moesten onderdelen van een aantal vliegtuigen wegens onherstelbare corrosieschade worden afgeschreven (fig. 1.12). De drie fatale ongevallen worden hieronder nader beschreven.

In maart 1965 verongelukte in Canada een Handley Page Herald 202, een tweemotorig passagiersvliegtuig voor korte afstanden, met aan boord drie bemanningsleden en vijf passagiers. Volgens oorgetuigen was het vliegtuig in de lucht ontploft op een hoogte van ca. 3800 meter. Na onderzoek van de wrakstukken en andere gegevens kwam de onderzoekcommissie tot de conclusie dat het ongeval was veroorzaakt door het bezwijken van de bodem van het rompvoorstuk tussen de cockpit en de vleugel. De bodem bleek over een groot gebied aan de binnenkant van de romp sterk gecorrodeert te zijn. De Herald was uitgerust met een drukcabine. De hierdoor veroorzaakte trekspanningen in de romphuid deden in de door corrosie ernstig verzwakte bodem een scheur van minstens twee meter ontstaan, hetgeen een explosieve

decompressie van de drukcabine met fatale afloop tot gevolg had. De verongelukte Herald was slechts drie jaar oud en had 4135 vliegingen. De onderzoekcommissie stelde dat het door de constructie van de rompbodem vrijwel onmogelijk was om de corrosie tijdens een normale onderhouds-inspectie te ontdekken.

Bij nader onderzoek van andere vliegtuigen bleek dat het mogelijk was dat aanzienlijke hoeveelheden condensatievocht zich in de bodem van de romp konden verzamelen. De afwateringsmogelijkheden waren duidelijk onvoldoende. Zodra dit was vastgesteld werden de gebruikers van het vliegtuig gewaarschuwd voor dit potentiële gevaar. Constructieve wijzigingen werden aanbevolen en uitgevoerd, o.a. bestaande uit het overgaan van puntlassen naar klinkverbindingen en een betere beschermende behandeling van de betreffende constructie.

De waarschuwing van de fabrikant aan de gebruikers om de vliegtuigen te inspecteren op corrosie kwam echter waarschijnlijk te laat om een ander ongeval te voorkomen. Een maand later, in april 1965, verongelukte in Syrië een Herald van een Jordaanse luchtvaartmaatschappij tijdens een vlucht van Beirut naar Amman. Ook dit toestel ontplofte in de lucht op een hoogte van ca. 3000 meter. De onderzoekcommissie kwam in dit geval tot de conclusie dat het ongeval waarschijnlijk was veroorzaakt door het ontstaan van een grote scheur in de romp, tussen de cockpit en het voorste gedeelte van de passagierscabine. Doordat de wrakstukken op de grond vrijwel geheel vernietigd werden door brand, kon de juiste oorzaak van deze scheur niet worden vastgesteld (lit. 1.9). Het is echter, gezien de overeenkomsten met het ongeval in Canada een maand eerder, niet onmogelijk dat ook hier de werkelijke oorzaak van de scheur het bezwijken van de huid ten gevolge van corrosie is geweest.

Het tweede ongeval waarbij corrosie als hoofdoorzaak kon worden aangewezen betrof een Vickers Vanguard, een viermotorig passagiersvliegtuig. Het toestel verongelukte in oktober 1971 tijdens een vlucht boven België met 63 personen aan boord, die allen omkwamen. Het toestel was tien jaar oud en had 20.000 vliegingen gemaakt. Het onderzoek wees uit dat het achterste drukschot tussen de passagierscabine en de staart van het toestel tijdens de vlucht was bezweken, waardoor de staartsectie afbrak. Het drukschot bleek ernstig te zijn aangetast door corrosie (lit. 1.10). Hierdoor kon in korte tijd een

fatale vermoeiingsscheur ontstaan. In figuur 1.9 is het principe van de verbinding van het drukschot met de omliggende constructie geschetst. Het drukschot is ter plaatse van de verbinding met de romphuid en het rompspant versterkt met een opgelijmde strip. Door de plaatsing van de strip aan de binnenkant van het drukschot, kon aan de bovenkant van deze strip (bij A) condensatievocht blijven staan, waardoor corrosie kon optreden. Deze corrosie drong via de lijm door tussen de strip en het drukschot, waardoor ook loslating van de lijm optrad. In de zo ontstane spleet kon de corrosie ongehinderd verder gaan. De betreffende plaats is zeer moeilijk toegankelijk voor inspectie. Na onderzoek bleek dat in het drukschot een scheur van ca. 0,5 meter was ontstaan (lit. 1.11).

Uit figuur 1.9 blijkt dat de constructeur zich er wel rekenschap van had gegeven dat zich in de omgeving van het drukschot condensatievocht kon verzamelen. Sommige naden waren afgedicht met een afdichtpasta en achter het drukschot was een afwateringsgat aangebracht. Toch bleken deze maatregelen niet voldoende om corrosie te voorkomen, omdat men niet met alle mogelijkheden rekening had gehouden. In ieder geval had de bovenkant van de strip (bij A) ook afgedicht moeten zijn. Een andere mogelijkheid zou zijn geweest om de versterkingsstrip aan de andere kant van het drukschot te plaatsen, waardoor de kans op het verzamelen van condensatievocht aan de bovenkant van de strip veel kleiner zou zijn geweest. Ook in dat geval zou het wenselijk geweest zijn om de bovenkant van de strip af te dichten om penetratie van vocht in de lijmnaad te voorkomen. Het drukschot was bovendien vervaardigd van de sterke aluminiumlegering Al-7075, die echter vrij gevoelig is voor corrosie en vermoeiing. Vervanging van dit materiaal door het minder sterke, maar ook veel minder vermoeiingsgevoelige Al-2024, had het ongeval mogelijk kunnen voorkomen (lit. 1.12). Ook had de constructeur maatregelen kunnen nemen om de toegankelijkheid voor inspectie te verbeteren. Interessant in fig. 1.9 is verder de plaatsing van het afwateringsgat in de ruimte achter het drukschot. Omdat niet de gehele ruimte tussen het drukschot en het afwateringsgat is opgevuld met afdichtpasta, kan zich op deze plaats nog een grote hoeveelheid vocht verzamelen, mede door de schuin weglappende stand van de romphuid.

Het derde fatale ongeval waarvan wordt aangenomen dat corrosie mede de oorzaak is geweest, betreft een Boeing 737-200, een tweemotorig straalpassagiersvliegtuig voor de korte en middellange afstand. Dit toestel, van een Taiwanese luchtvaartmaatschappij, verongelukte in augustus 1981 nabij Taipei. Hierbij kwamen alle 110 inzittenden om het leven. Het toestel ontplofte in de lucht kort nadat het van Taipei was opgestegen. Het toestel was al eerder op die dag van Taipei vertrokken, maar kort daarna weer teruggekeerd omdat er problemen waren met het drukkabinesysteem. Na controle hiervan op de grond vertrok het vliegtuig weer om kort daarna te verongelukken (lit. 1.13).

Bij onderzoek van de wrakstukken bleek ernstige corrosie te zijn opgetreden aan de binnenkant van de huidplaten aan de onderkant van de romp. Hoewel het niet met zekerheid vast is komen te staan dat deze corrosie de ramp heeft veroorzaakt, lijkt het toch zeer waarschijnlijk dat de corrosie, of de hoofdoorzaak is geweest, of in belangrijke mate heeft bijgedragen tot het ongeval. De bodemhuidplaten van de 737 bestaan uit een massieve huidplaat met een dikte van 0.9 mm waarop een verdubbelingsplaat is gelijmd, die eveneens een dikte van 0.9 mm heeft. Deze verdubbelingsplaat is niet massief en bevindt zich vooral onder de spanten en verstijvers (figuur 1.11), lit. 1.14). Door lijmnaad corrosie is de lijmverbinding tussen de huidplaat en de verdubbelingsplaat losgegaan. Lijmnaad corrosie is een bij lijmverbindingen veelvuldig voorkomend corrosietype waarop bij de behandeling van de corrosietypen nog nader zal worden ingegaan. Een voorbeeld van lijmnaad corrosie is gegeven in figuur 1.12 waar de buitenhuid van een vrachtdeur van een Boeing 737 is afgebeeld. De constructie van deze deur komt overeen met de constructie van de onderhuid van de romp van de 737. De gelijmde verdubbelingsplaat heeft geheel losgelaten van de huidplaat. Doordat de verstijvers en spanten niet gelijmd zijn maar geklonken, is de structurele integriteit van het geheel niet in belangrijke mate afgenomen (afgezien van een eventuele aantasting van het metaal door corrosie). De verdubbelingsplaat heeft echter niet alleen als taak het verstijven en versterken van de huidplaat, hij heeft ook een functie als scheurstopper. Als er een vermoeiingsscheur in de huidplaat ontstaat zal de scheurgroeisnelheid bij het bereiken van de gelijmde verdubbelingsplaat afnemen. Ook bij het ontstaan van een scheur door overbelasting zal deze mogelijk stoppen bij het bereiken van de verdubbelingsplaat. Nog afgezien van de eventuele verzwakking van de huidplaat door corrosie van het metaal, betekent het loslaten van de lijmverbinding een ernstige aantasting van de fail-safe eigenschappen van de constructie.

Bij latere uitvoeringen van de 737 zijn de gelijmde huidpanelen vervangen door massieve panelen met een plaatdikte van 1.5 mm, waarbij de plaatselijke verstijving is aangebracht door middel van chemisch frezen.

Bij nadere beschouwing van de drie (of vier indien de Herald die in Syrië verongelukte wordt meegerekend) fatale ongevallen waarbij corrosie een hoofdrol speelde, valt op dat in alle gevallen het bezwijken van de drukcabine door corrosie de oorzaak is geweest. Hierbij spelen verschillende factoren een rol. In de eerste plaats is het maatgevende belastingsgeval voor een drukromp de inwendige overdruk, die ten behoeve van het comfort van de passagiers in de cabine wordt gehandhaafd. De uit de maximaal toelaatbare inwendige overdruk berekende spanningen worden vermenigvuldigd met een veiligheidsfactor van twee ($1,33 \times 1,5$) om de benodigde materiaalafmetingen vast te leggen.

Bij een drukromp treedt het maatgevende belastingsgeval veelvuldig op, in principe kan dit bij iedere vlucht zijn. Hierin onderscheidt de romp zich wezenlijk van de meeste andere delen van het vliegtuig, waarvan de afmetingen worden berekend uit extreme belastingsgevallen die zeer zelden zullen optreden. Bij een vleugelligger kan bijvoorbeeld aanzienlijke corrosieschade aanwezig zijn, terwijl de sterkte bij de normale gebruiksbelasting nog ruim voldoende is.

Daarnaast is de rompbodem aan de binnenkant vaak zeer moeilijk toegankelijk voor inspectie, waardoor corrosie zeer lang onontdekt kan blijven (i.h.a. tot de eerstvolgende grote inspectie), met mogelijk fatale gevolgen. Bij de behandeling van de corrosiegevoelige plaatsen in een vliegtuigconstructie zal hier nader op worden ingegaan.

Een derde factor die een rol speelt is het vaak bijzonder agressieve milieu dat aanwezig is op de rompbodem en dat bestaat uit een vaak zeer grote verscheidenheid van vloeistoffen van verschillende herkomst. Dit aspect zal in het hoofdstuk over de gebruiksomgeving worden besproken.

Het is geenszins de bedoeling om door het bespreken van deze fatale ongevallen, een gevoel van onveiligheid op te roepen. Het aantal ongevallen dat door corrosie is veroorzaakt, hoe ernstig ze op zich ook zijn, vormt maar een gering percentage van het totale aantal ongevallen in de afgelopen twintig jaar. Dat kan ongetwijfeld worden beschouwd als een compliment voor de onderhoudsafdelingen van de luchtvaartmaatschappijen en ook, zij het in mindere mate, voor de vliegtuigproducenten (en dan in het bijzonder voor

de afdelingen die aan de luchtvaartmaatschappijen adviezen geven bij opgetreden corrosieproblemen en trachten erger te voorkomen).

Dat neemt echter niet weg dat het, ook uit veiligheidsoverwegingen, noodzakelijk is (en zeer zeker oof mogelijk) om de door corrosie van de vliegtuigconstructie veroorzaakte aantasting van de veiligheid, aanzienlijk te beperken.

Dit laatste kan worden bereikt door het op alle niveau's (van werkvloer tot management) en in alle stadia van het leven van het vliegtuig (vanaf de tekenplant tot aan de schroothoop) toepassen van de aanwezige theoretische en praktische kennis van corrosie en bescherming tegen corrosie.

I.5 Literatuur

- 1.1 R.H. Stevens : Corrosion Control - How serious are we.
Presentation of Quantas Airways Ltd. at the Boeing
Symposium of Aircraft Corrosion and Structural Bonding
in 1974.
- 1.2 an. : Airline Statement. Aircraft Corrosion Symposium 1979.
- 1.3 IATA : Guidance Material on Design and Maintenance against
Corrosion. Doc. Gen. 2637; 1978.
- 1.4 R.W. Staehle : Economics of Corrosion.
AGARD Lectures Series no. 84 "The Theory,
Significance and Prevention of Corrosion in Aircraft"
1976.
- 1.5 W. Wallace : Preface to "Aircraft Corrosion".
AGARD Conference Proceedings CP-315, 1981.
- 1.6 W.A. Thompson : Corrosion, A Billion Dollar Waste.
Aerospace Safety, Febr. 1975.
- 1.7 an. : Common DOC-method for short/medium range aircraft.
Association for European Airlines (AEA) Doc. No. G(T)
Ext. 2419; Brussels, 1978.
- 1.8 C.R. Pye : Detection and Prevention of Corrosion in Royal
Air Force Aircraft.
AGARD Conference Proceedings CP-315,
"Aircraft Corrosion", 1981.
- 1.9 an. : Aeroplane and Commercial Aviation News, Vol. 111,
nr. 2832 (Jan. 1966) pp. 18/19.
- 1.10 an. : Flight International, Vol. 100, nr. 3266, p. 597 and
nr. 3267, p. 628.
- 1.11 J. Schijve : Lecture notes "Aircraft Materials Part I" sheet no.
7039 "Corrosion", Delft University of Technology,
Dep. of Aerospace Eng., Oct. 1975 (in Dutch).

- 1.12 J. Schijve : Lecture notes on fatigue, static tensile strength and stress corrosion of aircraft materials and structures. Report LR-360, Delft Univ. of Techn., Dep. of Aerospace Eng., Oct. 1982.
- 1.13 an. : Av. Week and Space Techn., Vol. 115, no. 9, Aug. 31, 1981, p. 25.
- 1.14 an. : Boeing Corrosion Conference 1982.

II ELEMENTAIRE CORROSIE THEORIE

II-1 Inleiding

De meeste metalen komen op aarde niet voor in hun zuivere vorm, maar als verbindingen met o.a. zuurstof, zwavel of koolzuur, dus resp. als metaaloxiden - sulfiden of -carbonaten. Ten koste van vaak veel energie kunnen uit deze verbindingen de zuivere metalen worden gewonnen. Slechts de z.g. edele metalen (zilver, goud en metalen uit de platina groep) kunnen in zuivere toestand worden aangetroffen. Dit duidt er al op dat voor de meeste metalen de metallieke toestand geen stabiele toestand is. Het is dan ook te verwachten dat de ten koste van veel energie gewonnen metalen bij blootstelling aan de omgeving weer naar hun evenwichtstoestand terug willen keren. Hierbij komt dan de energie die nodig was voor de bereiding van het zuivere metaal weer vrij. Dit proces van het terugkeren van een metaal naar de uitgangstoestand wordt corrosie genoemd. Daar deze uitgangstoestand meestal een voor de mens niet bruikbare metaalverbinding is, zal het duidelijk zijn dat het corrosieproces in de meeste gevallen als ongewenst wordt beschouwd en dat getracht wordt dit proces tegen te gaan. Ook kan het voorkomen dat een slechts zeer geringe aantasting door corrosie een materiaal ongeschikt maakt voor het doel waarvoor men het zou willen gebruiken. Hierbij kan men bv. denken aan verpakkingen voor voedsel of dranken, aan materialen die worden gebruikt in de chemische industrie waar sporen van bepaalde materialen grote invloed kunnen hebben op het verloop van bepaalde chemische reacties, maar ook aan materialen waarbij hoge eisen worden gesteld aan bepaalde eigenschappen, bv. de reflectie eigenschappen.

Er zijn vele definities van het verschijnsel corrosie in gebruik die, elk in andere bewoordingen, hetzelfde tot uitdrukking proberen te brengen: corrosie is een ongewenste aantasting van een materiaal door de omgeving. De definitie van corrosie die hier zal worden gebruikt is die welke is voorgesteld door de European Federation of Corrosion (EFC). Deze luidt: "Corrosion: attack on a material by reaction with the environment with a consequent deterioration of properties. When no reference is made to the material it is normally understood that a metal is involved, and that the

valency of the metal is increased; an exception is the dissolution of a metal in a liquid metal or in a fused salt. The term corrosion may refer either to the process or to the damage caused. Implicit in the concept of corrosion as a process is the rate per unit area of the corrosion reaction; implicit in the damage caused is the extent and nature of the damage in relation to the function of the component concerned" [1.1].

Onder deze definitie van corrosie valt ook de aantasting van niet metallieke materialen door de omgeving, mits de aard van het materiaal wordt vermeld. Hierbij kan worden gedacht aan de aantasting van rubber, kunststoffen of verf door bv. zonlicht en chemicaliën, maar ook aan de aantasting van de in de luchtvaart steeds meer gebruikte vezelversterkte materialen. De aantasting van materialen door puur mechanische oorzaken, zoals vermoeiing, slijtage, erosie en cavitatie, valt niet onder deze definitie. Deze vormen van aantasting zullen dan ook niet worden behandeld. Wel behandeld zullen worden die gevallen van aantasting waarbij omgevingsinvloeden en mechanische invloeden gecombineerd optreden, zoals het geval is bij ondermeer spanningscorrosie, corrosievermoeiing en wrijvingscorrosie.

Een gebruikelijke onderverdeling van corrosieprocessen is die in:

- a - natte corrosieprocessen
- b - droge corrosieprocessen.

Men spreekt van natte corrosie wanneer er bij het corrosieproces een vloeistof, meestal water of een waterige oplossing, is betrokken. Deze vloeistof fungeert als elektrolyt, d.w.z. hij draagt zorg voor het transport van elektrische lading van de ene plaats naar de andere. Het begrip vloeistof dient men ruim op te vatten: een waterlaag met een dikte van enkele moleculen is al voldoende om natte corrosie plaats te laten vinden. Men spreekt van droge corrosie wanneer er bij het corrosieproces geen vloeibare fase aanwezig is. Bij droge corrosie is meestal een gas- of dampvormige stof betrokken. Droge corrosie vindt meestal plaats bij hoge temperaturen, hoewel dit niet een noodzakelijke voorwaarde is. Een voorbeeld van droge corrosie is de oxydatie van een metaal door zuurstof uit de atmosfeer. Dit corrosieproces vindt reeds bij lage temperaturen plaats.

De meeste corrosieprocessen die we in een vliegtuigconstructie tegen komen vallen onder de natte corrosieprocessen. Droge corrosie (naast de reeds genoemde oxydatie van metalen door zuurstof) kunnen we verwachten in onderdelen

die bloot staan aan hoge temperaturen, zoals bv. in de straalmotor, uitlaten en omringende constructiedelen.

Zowel de natte als de droge corrosieprocessen zijn electrochemische processen. Electrochemische processen zijn chemische processen waarbij overdracht van elektrische lading plaats vindt.

Een geheel andere vorm van corrosie is de aantasting van een metaal door contact met een vloeibaar metaal. Deze vorm van aantasting wordt ook genoemd in de hiervoor gegeven definitie van corrosie. Deze vorm van corrosie vindt meestal plaats bij hoge tot zeer hoge temperaturen, waarbij een van de betrokken metalen in de vloeibare fase voorkomt. Een uitzondering hierop vormt echter kwik, dat ook bij kamertemperatuur in de vloeibare fase is. Kwik is een metaal dat we in een vliegtuigconstructie tegen kunnen komen, hetzij in de instrumenten, hetzij als lading. De aantasting van een metaal door een vloeibaar metaal is geen electrochemisch proces, maar een fysisch proces.

II-2 Thermodynamica van corrosiereacties

In de inleiding is reeds gezegd dat de zuivere toestand voor de meeste metalen geen stabiele toestand is. De vraag die nu gesteld kan worden is hoe we kunnen bepalen of een materiaal zich in een bepaalde omgeving al dan niet in een stabiele toestand bevindt.

Uit de thermodynamica weten we dat elk systeem of proces, dus ook een corrosieproces, streeft naar een toestand waarbij de inwendige energie U minimaal is. Voor een proces dat plaats vindt bij een constante druk, wat bij de meeste corrosieprocessen het geval is, spreken we in de thermodynamica van de enthalpie H , inplaats van de inwendige energie U . Voor de enthalpie H geldt:

$$H = U + pV \quad (2.1) \quad (p = \text{druk}, V = \text{volume})$$

Een stabiele toestand van een systeem wordt dus gekenmerkt door een minimumwaarde van H . Daarnaast bestaat er in de natuur een streven naar maximale wanorde. Deze wanorde wordt de entropie S genoemd en is gekoppeld aan de absolute temperatuur T . De wanorde is maximaal voor een maximale waarde van TS .

De gecombineerde invloed van de enthalpie H en de entropie S op een proces wordt beschreven door de toestandsgrrootheid G , die de vrije enthalpie wordt genoemd:

$$G = H - TS \quad (2.2)$$

Voor een verandering van G geldt:

$$dG_{(p)} = dH - TdS - SdT \quad (2.3a)$$

Indien we veronderstellen dat het proces plaatsvindt bij constante temperatuur T kan vergelijking 2.3a worden gereduceerd tot

$$dG_{(p,T)} = dH - TdS \quad (2.3b)$$

Voor een evenwichtstoestand moet gelden dat de vrije enthalpie G minimaal is. Dit betekent dat de afgeleide dG dan gelijk is aan nul:

$$\text{evenwicht: } dG_{(p,T)} = 0 \quad (2.4)$$

Voor een spontaan verlopende reactie, dus zonder toevoer van uitwendige energie, moet de vrije enthalpie afnemen. Dit betekent dat in dat geval de afgeleide dG negatief moet zijn:

$$\text{spontane reactie: } dG_{(p,T)} < 0 \quad (2.5)$$

Door de verandering van de vrije enthalpie van een bepaald proces te berekenen is het dus mogelijk te bepalen of een toestandsverandering mogelijk is en in welke richting die verandering plaats zal vinden.

Hoe kunnen we de verandering van de vrije enthalpie bepalen?

Volgens de eerste hoofdwet van de thermodynamica geldt voor elke toestandsverandering:

$$dQ = dU + dA \quad (2.6)$$

waarin: Q = de aan het systeem toegevoerde warmte

U = inwendige energie van het systeem

A = de door het systeem verrichte arbeid.

Uit de tweede hoofdwet van de thermodynamica volgt dat voor een omkeerbaar proces geldt:

$$dQ_{rev} = TdS \quad (2.7)$$

waarin: T = absolute temperatuur

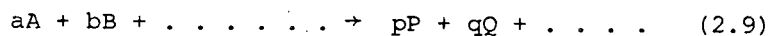
S = entropie.

Uit de twee hoofdwetten, en met gebruikmaking van de door verg. (2.1)

gegeven relatie tussen de enthalpie H en de inwendige energie U, volgt dat voor een omkeerbaar proces dat plaats vindt bij een constante temperatuur en druk voor de verandering van de vrije enthalpie G geldt:

$$dG_{(p,T, rev)} = -dA + pdV \quad (2.8)$$

Voor een chemisch proces met de algemene reactievergelijking:



kan worden aangetoond dat de verandering van de vrije enthalpie wordt gegeven door de vergelijking:

$$dG_{(p,T)} = dG^{\circ} + RT \ln \frac{[P]^p \cdot [Q]^q \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots} \quad (2.10)$$

waarin: dG° = standaard verandering van G bij een bepaalde standaard temperatuur en een standaard concentratie van de aan de reactie deelnemende stoffen van 1 grammol/liter.

R = gasconstante (= 8.314 J/grammol ($^{\circ}$ C)

T = absolute temperatuur

[X] = concentraties van de aan de reactie deelnemende stoffen in grammol/liter.

Voor zuivere vaste stoffen is de concentratie [S] per definitie constant. Voor gassen is de concentratie [G] evenredig met de partiële dampdruk. Door de constanten op te nemen in dG° kunnen we schrijven [S] = [G] = 1.

Als de reactie (2.9) in evenwicht is, volgt uit (2.4) en (2.10) dat in dat geval

$$dG^{\circ} = - RT \ln \frac{[P]^p \cdot [Q]^q \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots} \quad (2.11)$$

Deze vergelijking kan ook worden geschreven als

$$dG^{\circ} = - RT \ln K \quad (2.12)$$

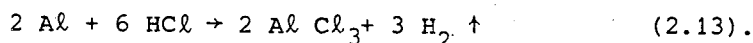
waarin K de evenwichtsconstante van de reactie (2.9) wordt genoemd. Noodzakelijke randvoorwaarden zijn dat de reactie moet plaatsvinden bij constante temperatuur en druk.

II-3 Elektrochemische corrosie

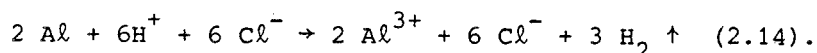
a. Oxydatie en reductie

Wanneer we een stuk aluminium in een oplossing van een sterk zuur plaatsen, bijvoorbeeld zoutzuur, zien we dat het aluminium oplost en dat er aan het oppervlak van het aluminium een sterke gasontwikkeling optreedt.

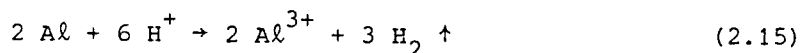
De reactie die plaats vindt is:



Omdat zowel het zoutzuur als het aluminium-chloride in ionvorm in de oplossing aanwezig zijn kunnen we de reactievergelijking (2.13) ook schrijven als:



De chloorionen nemen kennelijk niet deel aan de reactie, zodat we de reactievergelijking kunnen vereenvoudigen tot:



Deze reactie kunnen we splitsen in de twee deelreacties:



We zien dat bij reactie (2.16) electronen vrijkomen en dat bij reactie (2.17) electronen worden opgenomen.

Per definitie wordt een reactie waarbij electronen vrijkomen een Oxydatie genoemd, en een reactie waarbij electronen worden opgenomen een reductie.

In het gegeven voorbeeld worden dus de aluminium-atomen geoxydeerd tot aluminium-ionen, terwijl de waterstof-ionen worden gereduceerd tot waterstof-atomen.

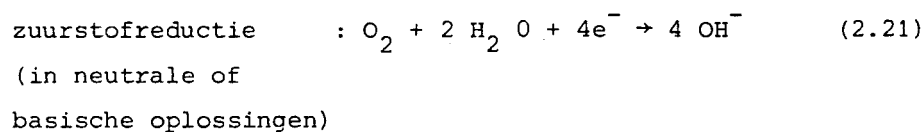
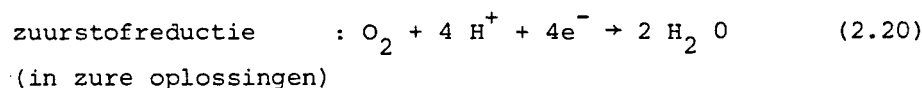
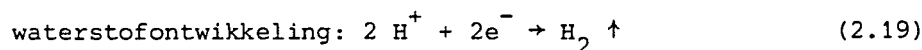
De oxidatie reactie wordt ook wel de anodische reactie genoemd, en de reductie reactie de kathodische reactie.

Bij corrosieprocessen is de oxydatie van metaal-atomen tot metaal-
ionen de anodische reactie. In algemene vorm kunnen we deze reactie als
volgt weergeven:



In het gegeven voorbeeld is de reductie van waterstof-ionen tot waterstof
gas de kathodische reactie. Er zijn, afhankelijk van de aard van het milieu,
meerdere kathodische reacties mogelijk.

De meest voorkomende zijn:



Minder vaak voorkomende kathodische reacties zijn de reductie van metaal-
ionen volgens de reactie



of het neerslaan van metaal-atomen volgens de reactie

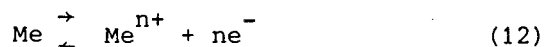


Zoals we later zullen zien zijn de anodische en de kathodische reactie van
elkaar afhankelijk. Dit geeft de mogelijkheid om door het beïnvloeden van
bijvoorbeeld de kathodische reactie, ook de anodische reactie te beïnvloeden
(en omgekeerd). Deze onderlinge afhankelijkheid is van groot belang bij
de bestrijding van corrosie.

b. Electrode potentiaal

Plaatsen we een stuk metaal, de electrode, in een waterige oplossing die ionen van dat zelfde metaal bevat, dan zullen metaal-atomen uit de electrode als ionen in oplossing gaan, terwijl anderzijds ionen uit de oplossing zullen neerslaan op de electrode. Op de oorzaken van dit verschijnsel zullen we hier niet verder ingaan.

De reactie vergelijking van dit proces wordt gegeven door:



In het algemeen zullen de beide reacties, d.w.z. het oplossen van atomen en het neerslaan van ionen, niet met elkaar in evenwicht zijn. Veronderstellen we dat bv. het oplossen van het metaal sneller verloopt dan het neerslaan van ionen uit de oplossing.

De metaal-atomen die als ionen in oplossing gaan, laten electronen achter in de electrode die hierdoor een negatief ladingsoverschot krijgt. Aan de andere kant zal de oplossing door de metaal-ionen een positief ladingsoverschot krijgen. Door dit potentiaalverschil tussen electrode en oplossing zal het voor de metaal-atomen steeds moeilijker worden om in oplossing te gaan, terwijl het voor de ionen in de oplossing steeds gemakkelijker wordt om op de electrode neer te slaan. Bij een bepaalde waarde van het potentiaalverschil zal er een evenwicht ontstaan: per tijdseenheid gaan er evenveel atomen in oplossing als er ionen uit de oplossing neerslaan op de electrode.

De reactie (12) is nu in dynamisch evenwicht. De absolute waarde van het potentiaalverschil waarbij dit het geval is, de ware electrode-potentiaal ($e_w \text{ Me/Me}^{n+}$) is niet te meten.

II-4 De electrochemische cel

Wat we wel kunnen meten is het potentiaalverschil dat bestaat tussen twee electroden van verschillende metalen die elk zijn geplaatst in een waterige oplossing die ionen van dat metaal bevat.

Als voorbeeld nemen we een magnesium electrode die is geplaatst in een magnesiumsulfaat ($MgSO_4$) oplossing en een koper electrode die is geplaatst in een oplossing van kopersulfaat ($CuSO_4$). De oplossingen staan met elkaar in verbinding door een zg. anion membraan, dat wel de negatief geladen SO_4^{2-} -ionen doorlaat, maar niet de positief geladen metaal-ionen. Een dergelijke opstelling wordt een electrochemische cel genoemd (fig. 2.1).

Analoog aan het voorgaande zal zich aan de magnesium electrode het evenwicht



instellen, en aan de koper electrode het evenwicht



In de evenwichtstoestand zullen beide electroden een bepaald potentiaalverschil met de oplossing hebben. Dit potentiaalverschil zal voor beide electroden verschillend zijn. Het potentiaalverschil tussen de beide electroden kunnen we meten, mits we bepaalde voorzorgen nemen om het evenwicht niet te verstoren. Het blijkt nu dat de koperelectrode positief is t.o.v. de magnesium electrode. Dit positieve potentiaalverschil wordt de celspanning E genoemd (Een andere benaming die in de literatuur gebruikt wordt is de electromotorische kracht EMK).

Voor de celspanning E geldt dus:

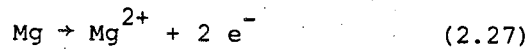
$$E = e_{Cu/Cu^{2+}} - e_{Mg/Mg^{2+}} \quad (2.26) \quad *$$

hierin is: $e_{Cu/Cu^{2+}}$ de practische electrode potentiaal van koper in de kopersulfaat oplossing

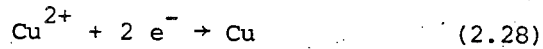
$e_{Mg/Mg^{2+}}$ de practische electrode potentiaal van magnesium in de magnesiumsulfaat oplossing.

*) In werkelijkheid meten we ook de contactpotentiaal tussen de electroden en de meetdraad mee. Bij gebruik van een koperen meetdraad hebben we te maken met de contactpotentiaal $e_c Mg/Cu$. Omdat we de ware electrodepotentialen $e_w Cu/Cu^{2+}$ en $e_w Mg/Mg^{2+}$ toch niet kunnen meten en daarom overgaan op de arbitraire praktische electrode potentialen wordt de contactpotentiaal daarin opgenomen.

Verbinden we nu de beide electroden met elkaar waardoor het evenwicht wordt verbroken, dan zien we dat de magnesium electrode oplost terwijl op de koper electrode koper wordt neergeslagen. Bij de magnesium electrode overheerst kennelijk de oxydatie (of anodische) reactie:



Deze electrode wordt de anode genoemd. Bij de koper electrode overheerst de reductie (of kathodische reactie):



Deze electrode wordt de kathode genoemd.

De totale celreactie kan worden weergegeven door:



Uit de meting van de celspanning E in de evenwichtssituatie weten we dat de potentiaal van de koper electrode positief is t.o.v. de magnesium electrode. De electrode met de meest negatieve electrode potentiaal gaat kennelijk in oplossing. Dit is ook te verwachten op grond van de eerder gegeven thermodynamische beschouwing. Om dit aan te tonen laten we de electrochemische cel langs omkeerbare weg en bij constante temperatuur en druk stroom leveren. Voor de arbeid die door de cel wordt geleverd geldt:

$$dA = EdQ + pdV \quad (2.30)$$

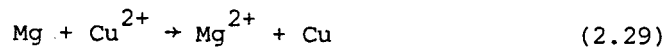
waarin: E = celspanning
 Q = hoeveelheid doorgestroomde lading
 pdV = volume arbeid.

Uit (2.8) en (2.30) volgt nu voor het verband tussen de vrije enthalpie G en de celspanning E :

$$dG_{P,T,rev.} = - EdQ \quad (2.31)$$

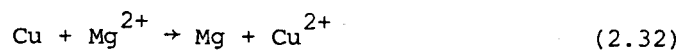
We zien dat voor een positieve celspanning dG kleiner dan nul is en de reactie zal dan spontaan verlopen.

De celspanning voor de reactie



is positief, nl. $E = e_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - e_{\text{Mg/Mg}^{2+}}$. Deze reactie zal dus spontaan (naar rechts) verlopen.

De celspanning voor de reactie



is negatief, nl. $E = e_{\text{Mg/Mg}^{2+}} - e_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$.

Deze reactie kan dus niet spontaan verlopen.

II-5 Vergelijking van Nernst voor de electrode potentiaal

Door Faraday is aangetoond dat er een verband bestaat tussen de door een electrochemische cel geleverde stroom en de hoeveelheid neergeslagen of opgelost electrode materiaal.

Voor de hoeveelheid doorgestroomde lading geldt:

$$Q = nF \quad (2.33)$$

waarin: n = aantal doorgestroomde elektronen

F = getal van Faraday (= $9,652 \times 10^7$ Coulomb/kg-equivalent).

We kunnen (2.31) dus ook schrijven als:

$$dG_{(P,T.rev)} = - nFE \quad (2.34)$$

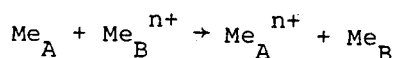
Voor standaardomstandigheden (concentraties en druk gelijk aan 1) kunnen we dG° definiëren als:

$$dG^{\circ} = nFE^{\circ} \quad (2.35)$$

Uit (2.10) en (2.35) volgt voor de celspanning E :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[P]^p \cdot [Q]^q \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots} \quad (2.36)$$

Beschouwen we nu de celreactie



waarin Me_A en Me_B zuivere metalen zijn, dan volgt voor de celspanning E :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me_A^{n+}]}{[Me_B^{n+}]} \quad (2.37)$$

(immers $[Me_A] = [Me_B] = 1$, zie pag. 6)

De celspanning E moet ook gelijk zijn aan het positieve potentiaalverschil tussen de praktische electrode potentialen van de beide elektroden (2.26), dus:

$$E = e_{Me_B/Me_B^{n+}} - e_{Me_A/Me_A^{n+}} \quad (2.38a)$$

of voor standaardomstandigheden:

$$E^{\circ} = e^{\circ}_{\text{Me}_B/\text{Me}_B^{n+}} - e^{\circ}_{\text{Me}_A/\text{Me}_A^{n+}} \quad (2.38b)$$

waarin e° de normaal electrode-potentiaal is.

Uit (2.37) en (2.38b) volgt:

$$E = \left\{ e^{\circ}_{\text{Me}_B/\text{Me}_B^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\text{Me}_B^{n+} \right] \right\} - \left\{ e^{\circ}_{\text{Me}_A/\text{Me}_A^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\text{Me}_A^{n+} \right] \right\} \quad (2.39)$$

Uit (2.38b) en 2.39) volgt voor de electrode-potentiaal van metaal A:

$$e_{\text{Me}_A/\text{Me}_A^{n+}} = e^{\circ}_{\text{Me}_A/\text{Me}_A^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\text{Me}_A^{n+} \right] \quad (2.40).$$

Een zelfde vergelijking kan voor de praktische electrode-potentiaal van metaal B worden opgesteld.

De algemene vergelijking voor de praktische electrode-potentiaal is:

$$e_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = e^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\text{Me}^{n+} \right] \quad (2.41)$$

Deze vergelijking wordt de vergelijking van Nernst genoemd. Uit deze vergelijking blijkt dat de electrode-potentiaal van een materiaal afhankelijk is van de concentratie ionen van dat materiaal in de oplossing.

We kunnen (2.41) ook schrijven als:

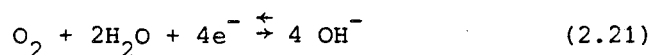
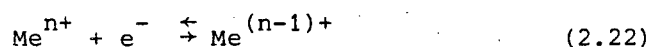
$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\text{Me}^{n+} \right] \quad (2.42)$$

waarbij E_{Me} en E°_{Me} resp. de celspanning en de normaal electrode-potentiaal zijn van de z.g. halfcel Me/Me^{n+} .

II-6 Redoxreacties

Het is niet noodzakelijk dat het electrode materiaal zelf deelneemt aan de reactie. Het is ook mogelijk dat zowel de gereduceerde als de geoxydeerde vorm als ion of gas in de electrolytoplossing aanwezig zijn. De electrode fungeert dan alleen als medium waaraan electronen kunnen worden afgestaan en opgenomen. Dergelijke reacties worden redoxreacties genoemd. De electrode waaraan zowel de opname als de afgifte van electronen plaats vindt, wordt de redoxelectrode genoemd.

Voorbeelden van redoxreacties zijn o.a.:



De vergelijking van Nernst geldt ook voor redoxreacties. Het verschil is dat nu geen zuivere metalen, waarvan per definitie de concentratie gelijk is aan 1, voorkomen in de vergelijking. De potentiaal wordt dus geheel bepaald door de concentraties van de gereduceerde en de geoxydeerde vorm in de oplossing:

$$E_{\text{redox}} = E_{\text{redox}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^p \cdot [\text{Ox}_2]^q \dots}{[\text{Red}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b \dots} \quad (2.43).$$

Indien een van de componenten als gas in de oplossing aanwezig is, wordt de partiele gasdruk van de component als concentratie genomen.

Als voorbeeld nemen we de redoxreactie:



met als reductie reactie: $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$

en als oxydatie reactie: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^{+} + 2e^{-}$

M.b.v. (2.43) volgt voor de redoxpotentiaal

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^{+}} = E_{\text{H}_2/\text{H}^{+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^{+}]^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (2.44)$$

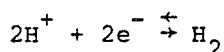
waarin P_{H_2} de partiele druk is van het waterstofgas.

De potentiaal van een redoxreactie kan worden gemeten met behulp van een electrode van een inert materiaal, bv. platina. De electrode neemt de potentiaal aan van de redoxreactie. Redoxreacties spelen een grote rol bij het al dan niet optreden van corrosie van metalen.

II-7 De electrochemische spanningsreeks

Door de celspanning van een electrochemische cel te meten kunnen we het potentiaalverschil tussen twee electroden van verschillend materiaal meten. Voorwaarde is dat het evenwicht niet wordt verstoord. Nemen we nu voor één van de beide electroden steeds hetzelfde materiaal en dezelfde electrolytoplossing, dan kunnen we voor alle materialen steeds het spanningsverschil ten opzichte van de referentie electrode meten.

Als referentie electrode is de waterstof electrode gekozen. Deze electrode bestaat uit een platina staaf waarlangs waterstofgas wordt geleid en die is geplaatst in een oplossing met een bepaalde H^+ -ionen concentratie. Aan het oppervlak van de platina electrode vindt de redoxreactie:



plaats. De potentiaal van deze reactie is volgens (2.44)

$$E_{H_2/H^+} = E_{H_2/H^+}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Voor de referentie waterstof electrode, meestal de normaal waterstof electrode (Eng.: NHE) of de standaard waterstof electrode (Eng.: SHE) genoemd is de waterstofgasdruk $P_{H_2} = 1$ en $[H^+] = 1$ gekozen, zodat voor deze electrode geldt:

$$E_{H_2/H^+} = E_{H_2/H^+}^{\circ} \quad (2.45)$$

Nu is per definitie gesteld dat bij elke temperatuur

$$E_{H_2/H^+}^{\circ} = 0 \quad (2.46)$$

zodat voor de potentiaal van de standaard waterstof electrode geldt:

$$E_{H_2/H^+} = 0 \quad (2.47).$$

Voor een electrochemische cel bestaande uit een halfcel met de te meten elektrode en een halfcel bestaande uit de waterstof elektrode geldt dus

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{Me}} - E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = E_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}] \quad (2.48)$$

Kiezen we nu voor de metaalionen concentratie een 1 molair oplossing ($[\text{Me}^{n+}] = 1$) dan is de celspanning van deze cel:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{Me}}^{\circ} \quad (2.49)$$

Door de celspanning E_{cel} te meten (in evenwichtstoestand) kunnen we voor alle onbekende elektroden de standaard elektrode potentiaal E_{Me}° bepalen. De standaard elektrode potentiaal van een materiaal is dus gedefinieerd als de potentiaal die dat materiaal, geplaatst in een 1-molair oplossing van zijn ionen, heeft t.o.v. de standaard waterstof elektrode, waarbij alle elektrode reacties in evenwicht moeten zijn.

Omdat de potentiaal van de standaard waterstof elektrode arbitrair gelijk aan nul is gesteld, zijn de standaard elektrode potentialen geen absolute waarden. De standaard elektrode potentialen zijn temperatuur afhankelijk. Meestal wordt de waarde bij 25°C (298 K) opgegeven.

We kunnen de metalen nu rangschikken in volgorde van oplopende standaard elektrode potentialen. Deze rangschikking wordt de electrochemische spanningsreeks genoemd. Het nut van deze reeks is dat men nu direct kan zien welk materiaal zal kunnen oplossen, indien men twee materialen in een oplossing geleidend met elkaar verbindt. Dat zal het materiaal met de lagere standaard elektrode potentiaal zijn. De metalen die een negatieve standaard elektrode potentiaal hebben worden de onedele metalen genoemd. Die met een positieve normaalspanning worden edel genoemd. De standaard elektrode potentialen van een aantal metalen wordt gegeven in figuur 2.3. In figuur 2.4 zijn de standaard elektrode potentialen van een aantal belangrijke redoxreacties gegeven.

In de praktijk zullen zelden oplossingen voorkomen waarin de metaalionen concentratie gelijk aan 1 is. Met behulp van verg. (2.42) kunnen we echter de potentiaal berekenen bij elke willekeurige concentratie. Bij een ionen concentratie die nadert tot nul zou volgens (2.42) de elektrode potentiaal

naderen tot de waarde min oneindig. Dat is uiteraard geen reële waarde. In de praktijk zullen altijd metaalionen in de oplossing aanwezig zijn of zeer snel worden gevormd. Daarom is gesteld dat als praktische ondergrens voor de metaalionen concentratie een waarde van 10^{-6} grammol/lit wordt genomen. Een oplossing met deze concentratie wordt in de praktijk als een metaalionenvrije oplossing beschouwd. In figuur 2.5 zijn de electrode potentialen bij deze concentratie gegeven. Hoewel de waarden in meer of mindere mate afwijken van de normaalpotentiaal (afhankelijk van de valentie n) komt in de onderlinge rangschikking weinig verandering.

Aan de electrochemische spanningsreeks mag niet een te grote waarde worden gehecht. Veel metalen, die volgens deze reeks onedel zijn, gedragen zich in de praktijk veel edeler. Dit kan bijvoorbeeld worden veroorzaakt door een onoplosbare of slecht oplosbare laag corrosie producten die op het metaal wordt gevormd en het metaal afschermt van de oplossing. Het metaal is dan gepassiveerd. Bovendien geldt de vergelijking van Nernst alleen voor zuivere metalen, terwijl de meeste constructiematerialen legeringen van verschillende metalen zijn. Bij een legering zullen meerdere electrode-reacties op kunnen treden. Een legering kan dan ook geen standaard electrode potentiaal hebben in de zin van de hiervoor gegeven definitie. Wel is het mogelijk de potentiaal te bepalen die een legering aanneemt in een bepaalde oplossing, de mengpotentiaal. Er zal echter geen electrochemisch evenwicht mogelijk zijn.

Bij het bespreken van de galvanische corrosie zal hier wat dieper op worden ingegaan.

De standaard electrode potentialen zijn gemeten t.o.v. de standaard waterstof electrode, waarbij de concentratie $[H^+]$ ionen gelijk aan 1 is. Bij de meeste corrosiegevallen in de praktijk zal de oplossing echter licht zuur tot neutraal zijn.

Voor de electrode potentiaal van de waterstof electrode geldt volgens (2.44)

$$E_{H_2/H^+} = E_{H_2/H^+}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

waarbij per definitie $E_{H_2/H^+}^{\circ} = 0$ en $P_{H_2} = 1$.

Indien we overgaan van de natuurlijke logaritmische op de decadische logaritmische ($\ln x = 2,3 \log x$) kunnen we deze vergelijkingen ook schrijven als

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 2.3 \frac{RT}{F} \log [\text{H}^+] \quad (2.50)$$

De zuurgraad van een oplossing is gedefinieerd als de negatieve logaritmische van de waterstofionen concentratie

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+] \quad (2.51)$$

zodat we voor (2.50) kunnen schrijven als

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - 2.3 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \quad (2.52)$$

Bij een temperatuur van 298 K (25° C) en de juiste getallen voor R en F invullend, kunnen we de potentiaal van de waterstof electrode als functie van de pH uitrekenen m.b.v.

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - 0.059 \text{ pH} \quad (2.53)$$

In de praktijk wordt de standaard waterstof electrode weinig gebruikt. Veel gebruikte referentie elektroden zijn de verzadigde kalomel electrode (Eng. Saturated Calomel Electrode) en de zilver-zilverchloride electrode. In figuur 2.6 zijn de electrode potentialen van een aantal referentie elektroden ten opzicht van de standaard waterstof electrode gegeven. Deze potentialen moeten bij de potentiaal van een reactie worden opgeteld om de potentiaal t.o.v. de waterstof electrode te verkrijgen.

III ELECTRODE KINETICA

III-1 Inleiding

In hoofdstuk II is ingegaan op de thermodynamische voorwaarden die bepalen of een bepaalde electrochemische reactie wel of niet op kan treden. Daarnaast is gekeken naar de richting waarin een reactie zal verlopen.

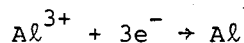
In de praktijk is het erg belangrijk om ook te kunnen bepalen met welke snelheid een electrochemische reactie zal verlopen. Hierbij zullen we ons in eerste instantie beperken tot enkelvoudige elektrode reacties.

In hoofdstuk II is reeds opgemerkt dat elektrode reacties gepaard gaan met de overgang van geladen deeltjes. Door Faraday is reeds in 1834 aangetoond dat er een verband bestaat tussen de stroomsterkte I in een electrochemische cel en de hoeveelheid stof (massa) die bij de elektrode reacties wordt weggenomen (of gevormd). Dit verband luidt: Als er door een electrochemische cel een hoeveelheid lading is doorgestroomd die gelijk is aan de lading van N electronen, dan heeft 1 kg equivalent van de stof gereageerd.

Hierbij is N het getal van Avogadro, d.w.z. het aantal atomen of moleculen in 1 kg atoom of 1 kg mol ($N = 6.03 \times 10^{26}$).

Omdat de lading van 1 electron gelijk is aan 1.6×10^{-19} Coulomb, is de lading van N electronen gelijk aan 9.65×10^7 C. Dit getal wordt het getal van Faraday (F) genoemd.

De equivalentmassa (d.w.z. het aantal kg massa in 1 kg equivalent) van een bepaalde stof is gelijk aan M/n kg massa, waarin M de molecuulmassa is (atoom - resp. ionmassa) en n de valentie van de stof (of het aantal electronen in de elektrode reactie per mol/at/ion). Beschouwen we bv. de reactie:



dan is de equivalentmassa $\frac{26.98}{3} = 8.993$ kgm.

In dit voorbeeld is 1 kg equivalent Al gelijk aan $1/3$ kg atoom Al.

Het gewicht van de hoeveelheid materie die bij een electrochemische reactie wordt gevormd of weggenomen wordt dus gegeven door:

$$W = \frac{M}{n} \cdot \frac{I}{F} \quad (3.1)$$

waarin W = gewichtstoe- of afname per tijdseenheid

M = molecuulmassa

n = valentie

I = stroomsterkte (Ampère)

F = getal van Faraday.

Door van een bepaalde electrochemische reactie de stroomsterkte te meten, kunnen we dus het gewichtsverlies (of toename) bepalen, en daarmee de reactiesnelheid.

III-2 Stroomlevering door electrochemische cel

Om duidelijk te maken wat er gebeurt wanneer we een electrochemische cel stroom laten leveren, gaan we uit van de in II-4 besproken Mg-Cu cel.

Het is gebruikelijk om niet te werken met de stroomsterkte I (in A) maar met de stroomdichtheid i (in A/m^2). Loopt de stroom van de electrode naar de oplossing dan noemen we de bijbehorende stroomdichtheid anodisch (i_a); loopt de stroom van de oplossing naar de electrode dan noemen we de bijbehorende stroomdichtheid kathodisch (i_k) (zie ook figuur 3.1).

Per definitie geldt: $i_a \geq 0$; $i_k \leq 0$

Is de electrochemische cel in evenwicht ($R_u = \infty$) dan geldt:

$$i_{a,Mg} - i_{k,Mg} = i_{o,Mg} \quad (3.2)$$

en
$$i_{a,Cu} - i_{k,Cu} = i_{o,Cu}$$

De grootheid i_o wordt de uitwisselingsstroomdichtheid genoemd.

De totale stroomsterkte in de cel, i_{tot} , is gelijk aan nul, d.w.z. er is geen netto stroom in het circuit:

$$i_{tot} = i_a + i_k = 0 \quad (3.3)$$

Verbreken we nu het evenwicht, door de uitwendige weerstand R_u te verkleinen, dan zal er een stroom gaan lopen in het uitwendige circuit. De magnesium electrode lost op, terwijl op de koper electrode koperatomen worden afgezet. De anodische reactie $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ verloopt sneller dan de kathodische reactie $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$.

Dat wil dus zeggen $|i_{a,Mg}| > |i_{k,Mg}|$ (3.3a)

waardoor $\left\{ i_{tot,Mg} = i_{a,Mg} + i_{k,Mg} \right\} > 0$ (3.4)

Het omgekeerde geldt voor de koper electrode.

Door de uitwendige weerstand R_u steeds verder af te laten nemen, gaan de anodische oplosreactie aan de Mg-electrode en de kathodische neerslag reactie aan de Cu-electrode zo sterk overheersen, dat we kunnen stellen:

$$i_{tot,Mg} \approx i_{a,Mg} \text{ en } i_{tot,Cu} \approx i_{k,Cu} \quad (3.5)$$

Voor de stroomsterkte in het uitwendige circuit geldt dan:

$$I = i_{a,Mg} \cdot O_{Mg} = i_{k,Cu} \cdot O_{Cu} \quad (3.6)$$

waarin O = oppervlak van de electroden.

III-3 Polarisatie

Het blijkt dat de celspanning E van een stroom leverende cel kleiner is dan de celspanning van een cel in evenwicht. Deze verandering van de celspanning wordt veroorzaakt door een verandering van de electrode potentialen en door een spanningsval t.g.v. de inwendige weerstand R_i van de cel. Bij een goed geleidend electrolyt zal R_i klein zijn. Bij meting van de electrodepotentialen blijkt dat de anode potentiaal positiever is geworden, en de kathode potentiaal negatiever, dan de resp. potentialen in de evenwichtstoestand (figuur 3.2).

Het verschijnsel dat de electrode potentialen bij stroomdoorgang veranderen wordt polarisatie genoemd. Het verschil tussen de electrode potentiaal in evenwichtstoestand en bij stroomdoorgang wordt de overspanning η genoemd.

De overspanning η is als volgt gedefinieerd:

$$\eta = e_{\text{stroomdoorgang}} - e_{\text{evenwicht}} \quad (3.7)$$

Uit het voorgaande volgt dat bij stroomdoorgang de overspanning η aan de anode positief is ($e_{(i)} > e_{(ev)}$) en aan de kathode negatief ($e_{(i)} < e_{(ev)}$).

Er geldt blijkbaar steeds: $\eta \times i > 0$ (3.8).

We kunnen de electrode potentialen uitzetten tegen de bijbehorende stroomdichtheid. Een dergelijke figuur wordt een Evansdiagram genoemd (figuur 3.3).

In de evenwichtstoestand ($i = 0$) is de celspanning gelijk aan $e_{\text{Cu}}^{\circ} - e_{\text{Mg}}^{\circ}$. Bij stroomdoorgang daalt de potentiaal van de kathode en stijgt die van de anode. Bij een stroomdichtheid $|i| > 0$ is de celspanning:

$E' = e'_{\text{Cu}} - e'_{\text{Mg}} < E$. De bijbehorende waarden van de overspanning η zijn:

$$\eta_{\text{Cu}} = e'_{\text{Cu}} - e_{\text{Cu}}^{\circ} < 0$$

en
$$\eta_{\text{Mg}} = e'_{\text{Mg}} - e_{\text{Mg}}^{\circ} > 0.$$

Bij een geheel kortgesloten cel is de (maximale) stroomdichtheid i'' en de celspanning $E'' = 0$ (immers $e''_{\text{Mg}} = e''_{\text{Cu}}$).

In werkelijkheid zal er altijd een bepaalde inwendige weerstand R_i zijn, waardoor de maximale stroomdichtheid i'' niet bereikt zal worden.

Waardoor ontstaat nu polarisatie?

Bij het verbreken van het evenwicht gaan er via het uitwendige circuit electronen van de anode naar de kathode. De anode wordt armer aan electronen, dus positiever, terwijl de kathode rijker wordt aan electronen, dus negatiever.

Door het positiever worden van de anode kan de anodische reactie

$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ sneller verlopen; hetzelfde geldt voor de kathodische reactie $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ aan de kathode.

Deze reacties hebben echter een eindige snelheid. Het gevolg hiervan is dat pas bij een bepaalde, ten opzichte van de evenwichtstoestand positievere potentiaal van de anode de electronenaanvoer van de netto anode reactie de electronenafvoer via het uitwendige circuit kan bijhouden. Hetzelfde geldt voor de kathode waar het verbruik van electronen door de nettoreactie $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ pas bij een negatievere potentiaal gelijk is aan de aanvoer van electronen via het uitwendige circuit.

De snelheid waarmee een electrochemische reactie kan verlopen wordt bepaald door de snelheid waarmee de langzaamste reactiestap verloopt. De belangrijkste stappen van een electrodereactie zijn:

- 1) de doorgang van een geladen deeltje door het grensvlak electrode-electrolyt oplossing, de doorgangsreactie (charge-transfer)
- 2) de transport processen van deeltjes in de electrolyt oplossing naar en van het grensvlak oplossing-electrode.

III-4 De doorgangsreactie

Wij zullen nu de doorgangsreactie voor een enkelvoudige elektrode bekijken.

Een geladen deeltje dat het grensvlak elektrode/electrolyt oplossing wil passeren heeft hiervoor een zekere activeringsenergie Q nodig. Bij het passeren van het grensvlak kan het deeltje worden geholpen (of tegengewerkt) door het potentiaalverschil tussen de elektrode en de oplossing.

Door Tafel is in 1905 een vergelijking opgesteld die het verband aangeeft tussen de overspanning η en de stroomdichtheid i . Voor het geval de doorgangsreactie de snelheidsbepalende reactie is, geldt (voor een waarde van de overspanning $|\eta| > 0.1$ V):

$$\eta = \beta \log \left| \frac{i}{i_0} \right| \quad (3.9)$$

Deze vergelijking wordt de Tafelvergelijking genoemd. Hierin is:

η = de (doorgangs)overspanning

β = constante (anodisch $\beta > 0$; kathodisch $\beta < 0$)

i_0 = uitwisselingsstroomdichtheid (A/m^2)

Voor kleine waarden van de overspanning ($|\eta| < 0.01$ V) kan worden afgeleid dat bij benadering geldt:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0} \quad (3.10).$$

De factor $\frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_0}$ heeft de dimensie van een weerstand en wordt, weer voor

het geval dat de doorgangsreactie snelheidsbepalend is, de polarisatie weerstand (R_p) genoemd.

We kunnen nu het verband tussen de overspanning η en de stroomdichtheid i grafisch weergeven (figuur 3.4). Deze kromme wordt de polarisatiekromme genoemd. Voor waarden van $|\eta| < 0.01$ V bestaat deze kromme uit een lineair deel met een helling R_p , voor $|\eta| > 0.1$ V is er een logaritmisch deel.

Vaak wordt η tegen $\log |i|$ uitgezet. Het logaritmische deel van de polarisatiekromme ($|\eta| > 0.1$ V) wordt dan een rechte lijn (figuur 3.5). Deze rechte lijn wordt de Tafelrechte genoemd. De helling van de Tafelrechte wordt bepaald door de waarde van β in vergelijking 3.9. De waarde van de uitwisselingsstroomdichtheid (i_0) kan nu worden bepaald door de Tafelrechte te extrapoleren naar de $\log |i|$ as. Het snijpunt is dan i_0 .

III-5 Transportprocessen

Behalve de hiervoor besproken doorgangsreacties kunnen ook transportprocessen de snelheidsbepalende stap van een electrochemische reactie zijn. De stoffen (deeltjes) die deelnemen aan de electrodereacties of daarbij worden gevormd, moeten worden aan- of afgevoerd.

De transportprocessen die hierbij een rol spelen zijn:

- migratie: de beweging van geladen deeltjes onder invloed van een elektrisch veld
- convectie: de beweging van deeltjes door vloeistof stromingen
- diffusie: de beweging van deeltjes onder invloed van concentratie verschillen.

In het algemeen zijn er zoveel ionen in de electrolyt oplossing aanwezig die niet aan de reactie deelnemen, dat de migratie geen rol speelt als snelheidsbepalende stap. De convectie zorgt voor het opheffen van eventuele concentratie verschillen in de vloeistof. Alleen in een dunne grenslaag langs het electrode oppervlak kunnen concentratie verschillen ontstaan. In deze grenslaag is de stroming altijd laminair, waardoor concentratie verschillen niet door convectie worden opgeheven. De dikte van deze grenslaag is wel afhankelijk van de beweging in de vloeistof en bedraagt afhankelijk van de vloeistofbeweging, ca. 0,5 - 0,01 mm. Het transport van deeltjes door de grenslaag moet dus plaatsvinden door diffusie.

Stellen we dat de concentratie van de deeltjes in de bulkoplossing gelijk is aan c^0 , de concentratie aan het electrode oppervlak c^1 is, en de dikte van de grenslaag δ is dan volgt, bij een verondersteld lineair verloop van de concentratie in de grenslaag (zie figuur 3.6), uit de 1^e wet van Fick voor de deeltjesstroom j naar het electrode oppervlak:

$$j = - D \frac{c^0 - c^1}{\delta} \quad (3.11)$$

Hierin is D de diffusiecoefficient die afhankelijk is van de temperatuur. Bij toenemende temperatuur neemt D zeer sterk toe.

Omdat hier sprake is van het transport van geladen deeltjes waarop we de wet van Faraday (3.1) kunnen toepassen, kunnen we voor (3.11) ook schrijven:

$$i = - nFD \frac{c^0 - c^1}{\delta} \quad (3.12)$$

Voor een gegeven waarde van c^0 en δ is de stroomdichtheid maximaal, wanneer $c^1 = 0$. Deze stroomdichtheid wordt de grensstroomdichtheid i_g genoemd:

$$i_g = -nFD \frac{c^0}{\delta} \quad (3.13).$$

Met behulp van de vergelijking van Nernst (2.41) volgt voor de diffusie-overspanning bij 25° C:

$$\eta = e_c^1 - e_c^0 = \frac{0.059}{n} \log \frac{c^1}{c^0} \quad (3.14)$$

Door (3.14) te combineren met (3.12) en (3.13) vinden we voor de relatie tussen de overspanning en de (grens)stroomdichtheid:

$$\eta = \frac{0.059}{n} \log \left(1 - \frac{i}{i_g} \right) \quad (3.15).$$

In figuur (3.7) is de diffusie polarisatiekromme voor een kathodische reactie uitgezet.

Het hangt van de verhouding tussen i_0 en i_g af of de doorgangsreactie of de diffusie bepalend is voor het verloop van de polarisatiekromme. Vaak is bij lage stroomdichtheden de doorgangsreactie bepalend (i_0) en bij hoge stroomdichtheden de diffusie (i_g). De polarisatiekromme heeft dan (schematisch) een verloop als in figuur (3.8) is gegeven.

Diffusie, en dus het optreden van een grensstroomdichtheid, speelt alleen een rol wanneer deeltjes uit de vloeistof bij de reactie zijn betrokken. Voor een metaalionelectrode is dit altijd de kathodische reactie. Voor de anodische reactie zijn in dit geval meer dan genoeg metaalatomen beschikbaar. Bij een redoxelectrode kunnen echter zowel de kathodische als de anodische reacties worden begrensd door diffusie.

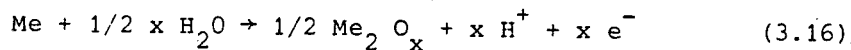
III-6 Passiviteit

Niet bij alle metalen heeft de polarisatiekromme de vorm zoals in figuur 3.4 schematisch is weergegeven. Bij een aantal metalen vormt zich onder bepaalde omstandigheden (potentiaal en pH) een hechte, onoplosbare laag metaaloxiden of -hydroxiden. Deze laag sluit de electrode af van het electrolyt. Ook is het mogelijk dat in de oplossing ionen aanwezig zijn die slecht oplosbare verbindingen vormen en eveneens een afsluitende laag op de electrode vormen. Dit verschijnsel, het bedekken van een metaal met een volledig afsluitende oxide- of zouthuid wordt passivatie genoemd.

De polarisatiekrommen van een metaal dat in de passieve toestand gebracht kan worden verschilt sterk van de normale polarisatiekromme zoals die in figuur 3.4 is weergegeven.

In figuur 3.9 is schematisch een polarisatiekromme getekend van een materiaal dat gepassiveerd kan worden.

Bij een electrodepotentiaal die iets hoger is dan de evenwichtspotentiaal (E_{ev}) lost het metaal gewoon op in de vorm van metaalionen. De polarisatiekromme volgt de Tafelvergelijking (3.9), als we er van uitgaan dat de doorgangsreactie snelheidsbepalend is. Bij toenemende electrodepotentiaal neemt de stroomdichtheid toe. Bij een bepaalde potentiaal bereikt de stroomdichtheid echter een maximum. Deze potentiaal wordt de passiveringspotentiaal e_p genoemd, de daarbij behorende stroomdichtheid is de kritische stroomdichtheid i_{krit} . Wordt nu de electrodepotentiaal positiever gemaakt dan e_p , dan neemt de stroomdichtheid sterk af ten gevolge van de dan optredende anodische reactie:

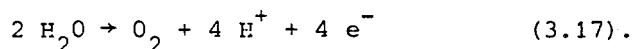


waardoor tenslotte de gehele electrode wordt bedekt met een goed hechtende dichte laag metaaloxide. De stroomdichtheid bereikt een constante waarde, de passieve stroomdichtheid i_p , die in de meeste gevallen vele orden lager is dan de kritische stroomdichtheid (ter vergelijking: voor ijzer geldt dat $i_{krit} = ca. 10 A/m^2$ en $i_p = ca. 10^{-4} A/m^2$). De electrodepotentiaal waarbij de stroomdichtheid in passieve toestand wordt bereikt, wordt de Flade potentiaal (e_F) genoemd. Meestal liggen e_p en e_F zeer dicht bij elkaar.

In het algemeen is de passieve stroomdichtheid niet gelijk aan nul, hetgeen er op wijst dat de anodische reactie blijft doorgaan, echter met een snelheid die veel lager is dan die in actieve toestand.

Wanneer we de electrodepotentiaal steeds verder laten toenemen zien we dat op een bepaald ogenblik de stroomdichtheid weer toeneemt. We komen dan in het transpassieve gebied. De potentiaal waarbij dit gebeurt wordt de transpassieve potentiaal e_t genoemd.

In de meeste gevallen vindt hier een nieuwe anodische reactie plaats, nl. de oxydatie van water volgens de reactievergelijking:

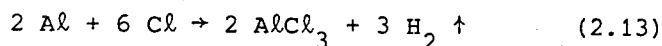


Het is echter ook mogelijk dat in dit gebied een nieuwe corrosiereactie begint, zoals bv. bij chroom het geval is. In het algemeen geldt dat, indien men er zeker van wil zijn dat een metaal zich in de passieve toestand bevindt, de electrodepotentiaal boven e_p en beneden e_t moet worden gehouden. Het feit dat bij voldoende hoge potentialen de oxydatie van water volgens vergelijking (3.17) mogelijk is, wijst er op dat de oxydatie huid in die gevallen geleidend is. Hierop zijn enkele uitzonderingen: zuiver aluminium, titaan en zirkoon vormen bij passivatie een niet-geleidende oxydehuid. Daardoor kan bij deze metalen ook bij zeer hoge potentialen geen electrodereactie plaatsvinden. De potentiaal kan hier oplopen tot waarden van 100 V en hoger voordat doorslag van de oxydehuid plaatsvindt.

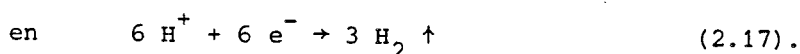
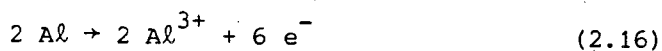
Passiviteit van metalen is een bijzonder belangrijk verschijnsel. Een aantal belangrijke constructiematerialen danken er hun technische bruikbaarheid aan, omdat zij door hun passiviteit in milieu's kunnen worden toegepast waarin zij in actieve toestand gemakkelijk zouden oplossen. Passiveerbare metalen zijn o.a.: Fe, Ni, Ti, Al, Mg, Zn en Cr.

III-7 De meervoudige electrode

Bij een meervoudige electrode (ook wel polyelectrode genoemd) vinden er aan het electrodeoppervlak meerdere reacties plaats, zowel anodische als kathodische. Als voorbeeld nemen we de in II-3 genoemde oplossing van aluminium in zoutzuur volgens de reactievergelijking:



We hebben gezien dat deze reactie kan worden gesplitst in een anodische en een kathodische deelreactie:



Beide reacties vinden plaats aan het oppervlak van de aluminium electrode. Deze electrode is dus een meervoudige electrode, in dit geval een binaire electrode. Omdat er geen totaalstroom de electrode in- of uitgaat moet de anodische stroomdichtheid van de reactie (2.16) gelijk zijn aan de kathodische stroomdichtheid van reactie (2.17). De anodische reactie kan alleen plaats vinden als de hierdoor geproduceerde electronen door een kathodische reactie worden weggenomen. Bij een geïsoleerd opgestelde metaalelectrode moet deze kathodische reactie plaatsvinden aan het electrode-oppervlak. Er is dan dus sprake van een meervoudige electrode. De enige andere manier om een metaal te laten oplossen is om het als anode deel te laten uitmaken van een electrochemische cel. In dat geval kunnen de kathodische processen plaatsvinden aan de kathode.

Het feit dat bij een meervoudige electrode zowel de anodische als de kathodische reactie plaatsvinden aan hetzelfde electrode-oppervlak heeft consequenties voor de electrode potentiaal.

Volgens vergelijking (2.41) is de evenwichtspotentiaal van de reactie Al/Al^{3+} bij 25° C :

$$e_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = e_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}}^0 + \frac{0.059}{3} \log [\text{Al}^{3+}] \quad (3.18)$$

terwijl de evenwichtspotentiaal van de reactie H_2/H^+ (bij 25° C en een partiële waterstofdruk $p_{\text{H}_2} = 1$) met behulp van vergelijking (2.53) kan worden berekend:

$$e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0.059 \text{ pH} \quad (3.19)$$

Stellen we nu de concentratie van de aluminium-ionen in de oplossing op 10^{-6} en de pH van de oplossing gelijk aan 1, dan volgt voor de evenwichtspotentialen:

$$e_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = -1.66 - 0.118 = -1.778 \text{ V}$$

en $e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0.059$

De aluminium-electrode zou nu beide potentialen moeten aannemen. Dit is uiteraard niet mogelijk. Omdat aluminium een zeer goede geleider is, is het ook niet mogelijk dat er plaatselijke potentiaalverschillen blijven bestaan. Er zal zich dus een electrode-potentiaal instellen die ligt tussen de beide evenwichtspotentialen van de anodische en de kathodische reacties en waarbij bovendien moet gelden:

$$i_{\text{tot}} = i_a + i_k = 0$$

Deze potentiaal wordt de mengpotentiaal (e_m) genoemd. Andere namen voor deze potentiaal die veel worden gebruikt zijn de rustpotentiaal (e_r) en de corrosiepotentiaal (e_{corr}).

Bij deze potentiaal zal de reactie H_2/H^+ kathodisch gepolariseerd zijn terwijl de reactie Al/Al^{3+} anodisch gepolariseerd is.

In figuur 3.10 zijn, schematisch, de beide polarisatiekrommen getekend, waarbij verondersteld is dat bij beide reacties de doorgangsreactie snelheidsbepalend is. Bij de corrosiepotentiaal behoort een bepaalde stroomdichtheid voor de oplosreactie van aluminium. Deze stroomdichtheid wordt de corrosiestroomdichtheid i_{corr} genoemd.

In figuur 3.11 zijn dezelfde polarisatiekrommen getekend als in figuur 3.10, maar nu weer met een $\log|i|$ as. De corrosiestroom i_{corr} wordt nu bepaald door het snijpunt van de beide Tafelrechten.

Zoals reeds eerder is opgemerkt zal voor de oplosreactie van een metaal meestal de doorgangsreactie snelheidsbepalend zijn. Er zijn echter veel gevallen waarbij voor de kathodische reactie de diffusie snelheidsbepalend is. In figuur 3.12 is, schematisch, een polarisatiediagram gegeven voor een meervoudige

(binaire) electrode waarvan de anodische reactie doorgangspolarisatie vertoont en de kathodische reactie diffusiepolarisatie.

Uit figuur 3.10 (en volgende) kunnen we zien dat de corrosiereactie van een meervoudige electrode bepaald wordt zowel door de evenwichtspotentialen van de afzonderlijke reacties (dus de thermodynamische aspecten) als door het verloop van de beide polarisatiekrommen (de kinetische aspecten). De kathodische reactie (in dit geval de oxydatie van waterstof) wordt zeer sterk beïnvloed door het type materiaal van de metaalelectrode en de oppervlakte gesteldheid daarvan. Het hoeft dus niet zo te zijn dat de corrosiestroomdichtheid i_{corr} van een metaal A, dat een veel lagere evenwichtspotentiaal heeft dan die van een metaal B, veel groter is dan de i_{corr} van metaal B. Hierop zal bij het behandelen van corrosie in een zuur milieu dieper worden ingegaan.

III-8 Passiviteit bij de meervoudige electrode

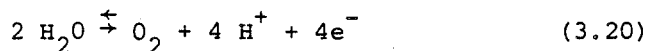
Ook een meervoudige electrode kan worden gepassiveerd. Moet bij de enkelvoudige electrode een anodische stroom worden toegevoerd om de electrode potentiaal in het passieve gebied te brengen, bij de meervoudige electrode kan dit gebeuren door een redoxreactie met een voldoende hoge evenwichtspotentiaal. Door de beide electrodereacties (in het geval van een binaire electrode) zal zich een bepaalde mengpotentiaal e_m of corrosiepotentiaal e_{corr} instellen. Deze potentiaal moet in ieder geval hoger zijn dan de passiveringspotentiaal e_p van de electrode. Om de electrode vanuit de actieve in de passieve toestand te kunnen brengen moet bovendien de stroomdichtheid van de redoxreactie bij de passiveringspotentiaal groter zijn dan de kritische stroomdichtheid i_{crit} . In figuur 3.13 is dit schematisch weergegeven. In een dergelijke situatie spreekt men van spontane passiviteit. Er stelt zich onder alle omstandigheden een corrosiepotentiaal in het passieve gebied in.

Het is ook mogelijk dat aan de voorwaarde voor de potentiaal wel wordt voldaan, maar dat de stroomdichtheid van de redoxreactie bij de passiveringspotentiaal e_p kleiner is dan i_{crit} . Deze situatie is geschetst in figuur 3.14. De toestand is nu veel gecompliceerder. De beide polarisatie hebben nu 3 snijpunten, resp. bij een potentiaal e_1 , e_2 en e_3 . Het snijpunt e_2 is elektrisch niet stabiel en kan buiten beschouwing worden gelaten. Het snijpunt e_1 komt overeen met de toestand zoals die in figuur 3.13 is gegeven. Deze toestand stelt zich in indien de electrode zich reeds in de passieve toestand bevond. De redoxreactie is in staat om deze passieve toestand te handhaven. Wordt echter door de een of andere oorzaak, bv. een beschadiging van de passieve laag, de passieve toestand verbroken, dan is de redoxreactie niet in staat om de electrode te repassiveren en stelt zich de corrosiepotentiaal e_3 met de bijbehorende corrosiestroomdichtheid i_3 in. Was de electrode nog niet in de passieve toestand dan is in dit geval de redoxreactie niet in staat de electrode te passiveren en stelt zich direct de corrosiepotentiaal e_3 en corrosiestroomdichtheid i_3 in. In het algemeen is een situatie zoals in figuur 3.14 is weergegeven, ongewenst omdat we niet zeker kunnen zijn van de corrosiesnelheid. De passieve toestand, indien deze al wordt bereikt, kan door een kleine wijziging in de omstandigheden overgaan in een actieve toestand.

Een derde mogelijkheid is dat de corrosiepotentiaal van het systeem lager is dan de passiveringspotentiaal e_p en bovendien de stroomdichtheid bij deze potentiaal lager is dan de kritische stroomdichtheid i_{crit} . Deze situatie is weergegeven in figuur 3.15. In dit geval zal de passieve toestand nooit kunnen worden bereikt. De electrode lost op onder ontwikkeling van waterstofgas bij de potentiaal e_{corr} en met een stroomdichtheid i_{corr} .

Redoxreacties kunnen dus een belangrijke rol spelen bij het optreden van passiviteit.

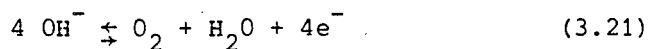
Redoxreacties die in een waterige oplossing met daarin opgeloste zuurstof als passiverend redoxsysteem kunnen werken zijn o.a.:



met de evenwichtspotentiaal (bij $p_{\text{O}_2} = 1$):

$$e_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1.229 - 0.059 \text{ pH}$$

In een basisch milieu vindt de reductie van zuurstof plaats volgens de reactie:



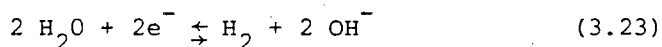
met $e_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 0.40 - 0.059 \log [\text{OH}^-]$

De reacties (3.20) en (3.21) zijn thermodynamisch gelijk ($-\log [\text{H}^+] = 14 + \log [\text{OH}^-]$), maar de kinetica van beide reacties is verschillend. Datzelfde geldt ook voor twee andere redoxreacties, die als passiverend redoxsysteem kunnen optreden, nl. de reductie van waterstof in een zuur milieu volgens de reactie



met $e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0.059 \text{ pH}$ (bij $p_{\text{H}_2} = 1$)

en de reductie van water in een neutraal of basisch milieu volgens de reactie



met $e_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.826 - 0.059 \log [\text{OH}^-]$

Bij aluminium, dat een zeer negatieve passiveringspotentiaal e_p heeft, kan de redoxreactie volgens (3.23), ondanks de zeer lage evenwichtspotentiaal, al leiden tot spontane passivatie.

IV Corrosie van metalen en legeringen

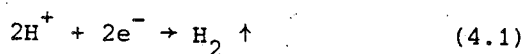
IV-1 Inleiding

In de meeste gevallen zal een corroderend metaal kunnen worden beschouwd als een meervoudige electrode, waaraan geen stroom wordt toe- of afgevoerd. In hoofdstuk II-7 hebben we gezien dat de anodische reactie alleen plaats kan vinden als de hierbij geproduceerde electronen door een kathodische reactie, die aan dezelfde electrode plaats vindt, worden opgenomen. Afhankelijk van de zuurgraad (pH) van de electrolytoplossing zijn verschillende kathodische reacties mogelijk, die elk weer een verschillende invloed op de anodische reacties hebben. In dit hoofdstuk zal dan ook de invloed van het milieu wat nader worden bekeken.

Het blijkt dat de relatie tussen de electrode-potentiaal en de zuurgraad van het electrolyt kan worden weergegeven in de zg. potentiaal-pH diagrammen. Deze diagrammen, ook wel Pourbaix-diagrammen genoemd, blijken een belangrijk hulpmiddel te zijn om vast te stellen of een metaal bij een bepaalde electrodepotentiaal en pH van het electrolyt, thermodynamisch gezien al dan niet in oplossing zal kunnen gaan. Ook de vaak grote invloed van relatief geringe hoeveelheden legeringselementen of verontreinigingen op het corrosiegedrag van metalen zal nader worden toegelicht.

IV-2 Corrosie in zure milieus

In sterk zure milieus is, zoals reeds eerder is vermeld, de belangrijkste kathodische reactie de waterstof ontwikkeling volgens de reactie:



De evenwichtspotentiaal van deze reactie, bij een temperatuur van 25° C en een partiële waterstofdruk $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, is:

$$e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - 0.059 \text{ PH} \quad (4.2)$$

Metalen met een lagere evenwichtspotentiaal dan die van waterstofontwikkeling zullen dus in een zuur milieu oplossen.

In II-7 is reeds opgemerkt dat het niet zo is dat in een sterk zure oplossing een metaal met een lage evenwichtspotentiaal in het algemeen sneller zal oplossen dan een metaal met een wat hogere evenwichtspotentiaal (maar uiteraard nog wel lager dan die van waterstofontwikkeling). De reactie (4.1) is nl. zeer sterk afhankelijk van het soort metaal en de oppervlaktegesteldheid van de electrode. Een bekend voorbeeld is het corrosiegedrag van zuiver zink en zuiver ijzer in een sterk zure oplossing.

Hoewel de evenwichtspotentiaal van de reactie $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ veel lager is dan die van de reactie $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (nl. - 0.76 V resp. 0.44 V) en ook de uitwisselingsstroombichtheid i_0 van zink veel groter is dan die van ijzer, is de oplosnelheid van beide metalen in een sterk zure oplossing vrijwel gelijk. De oorzaak hiervan is het feit dat de uitwisselingsstroombichtheid i_0 van de waterstofreactie aan zink veel lager is dan aan ijzer ($i_{0,\text{H}_2}(\text{Zn}) = \text{ca } 10^{-7} \text{ A/m}^2$; $i_{0,\text{H}_2}(\text{Fe}) = \text{ca } 10^{-2} \text{ A/m}^2$)

In een polarisatiediagram (figuur 4.1) is schematisch weergegeven wat hiervan de gevolgen zijn: de corrosiestroombichtheden van zink en ijzer zijn bijna gelijk. Hieruit blijkt duidelijk dat behalve de evenwichtspotentiaal van het metaal ook de vorm van de polarisatiekromme van de waterstofreactie aan dat metaal van zeer groot belang is.

In figuur 4.2 is voor een aantal verschillende metalen de grootte van de uitwisselingsstroombichtheden van de waterstofreactie aan die metalen gegeven (lit. [3]). Hieruit blijkt dat de i_0 voor waterstofontwikkeling aan platina (Pt) verreweg het grootst is. Voor aluminium ligt de i_{0,H_2} ongeveer tussen de waarden voor ijzer en zink.

De onderling sterk verschillende waarden van i_{O,H_2} hebben nog een andere belangrijke consequentie. Een aluminium electrode in een sterk zure oplossing zal oplossen onder gelijktijdige ontwikkeling van waterstofgas. Wordt de aluminium electrode nu gekoppeld aan een stuk platina, dan neemt de corrosiesnelheid van de electrode zeer sterk toe, terwijl aan het platina een zeer heftige waterstofgas ontwikkeling plaats vindt.

De toename van de corrosiesnelheid van de aluminium electrode is in dit geval niet het gevolg van het koppelen van een onedel metaal aan een edel metaal, zoals dat is behandeld in II-7. De enige functie van het platina is om de snelheid van de kathodische reactie, die reeds plaats vond op de aluminium electrode, sterk te verhogen. In figuur 4.3 is deze situatie geschetst.

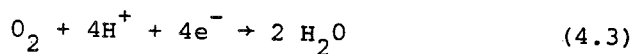
Hiermee kan ook de invloed van legeringselementen op het corrosiegedrag van metalen worden verklaart. Vaak blijken relatief geringe hoeveelheden legeringselementen de corrosiesnelheid aanzienlijk te verhogen. De oorzaak van dit verschijnsel is niet de invloed die de legeringselementen op de corrosiepotentiaal hebben, maar is gelegen in het feit dat de uitwisselingsstroomdichtheid van de waterstofreactie aan deze legeringselementen veel hoger is dan aan het ongelegeerde metaal. Hetzelfde geldt voor verontreinigingen, intermetallische verbindingen etc. Zo is bv. de corrosiesnelheid van aluminium met sporen ijzer als verontreiniging op de korrelgrenzen veel hoger dan die van zeer zuiver aluminium.

Uit vergelijking (4.2) blijkt dat de evenwichtspotentiaal van de waterstofreactie afhankelijk is van de pH van de electrolytoplossing. Bij toenemende pH wordt de evenwichtspotentiaal lager. Bovendien wordt de uitwisselingsstroomdichtheid van de waterstofreactie lager bij toenemende pH.

Voor oplossingen met $pH \leq 4$ is voor de waterstofreactie de doorgangsreactie snelheid bepalend. Bij hogere pH-waarden wordt de diffusie de snelheidsbepalende stap. In figuur 4.4 is de invloed van de pH op de corrosie snelheid van een metaal schematisch weergegeven.

Tot dusverre is aangenomen dat de waterstofreactie de enige kathodische reactie is in sterk zure oplossingen. In de meeste waterige oplossingen, zeker als zij in contact staan met de lucht, is echter ook een zekere hoeveelheid zuurstof opgelost. Als tweede kathodische reactie kan dan ook de

reductie van zuurstof optreden volgens de reactie:



De evenwichtspotentiaal van deze reactie bij een temperatuur van 25° C en een partiële zuurstofdruk $p_{\text{O}_2} = 0.2$ atmosfeer (de partiële zuurstofdruk in oplossingen die in open verbinding met de lucht zijn) is:

$$e_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (4.4).$$

De evenwichtspotentialen van de meeste metalen liggen beneden $e_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$, zodat reactie (4.3) op zal treden indien er zuurstof in de oplossing aanwezig is. In sterk zure oplossing is deze reactie echter diffusie gepolariseerd, waarbij de grensstroomdichtheid erg klein is (ca. 0.3 A/m²).

De corrosiepotentiaal en de corrosiestroomdichtheid van de meeste corroderende systemen zullen in een sterk zuur milieu dan ook weinig worden beïnvloedt door de zuurstofreductie-reactie. Dit is weergegeven in figuur (4.5).

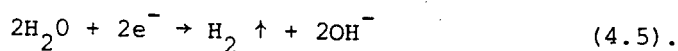
Bij hogere pH-waarden wordt de zuurstofreductie wel belangrijk. Bovendien zullen metalen met een hogere evenwichtspotentiaal dan die van waterstofontwikkeling ($e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - 0.059 \text{ pH}$) zoals bv. koper, zilver en kwik, die in een ontluchte zure oplossing niet corroderen, wel corroderen in een beluchte zure oplossing omdat hun evenwichtspotentiaal lager is dan $e_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$. De corrosiesnelheid zal echter gering zijn.

IV-3 Corrosie in neutrale milieus

Veel corrosiegevallen in de praktijk vinden plaats in betrekkelijk neutrale milieus, waarbij de pH-waarde niet veel afwijkt van pH 7. De evenwichtspotentiaal van de waterstofreactie ($e_{\text{H}_2/\text{H}^+}$) neemt af met toenemende pH, terwijl bovendien ook de uitwisselingsstroomdichtheid van deze reactie afneemt bij toenemende pH-waarde.

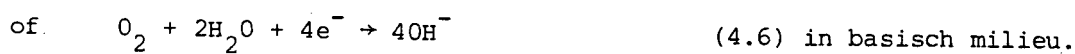
Bij een pH-waarde hoger dan ca. pH 4 is niet langer de doorgangsreactie snelheidsbepalend, maar de diffusie, waarbij de grensstroomdichtheid kleiner wordt bij toenemende pH. Bij pH 7 bedraagt deze nog ca. 0.002 - 0.01 A/m².

In neutrale waterige oplossingen vindt de ontwikkeling van waterstof overwegend plaats door de reductie van watermoleculen volgens de reactie:



Thermodynamisch is deze reactie gelijk aan de reductie van waterstof-ionen volgens reactie 4.1, d.w.z. de evenwichtspotentiaal van beide reacties is gelijk. De uitwisselingsstroomdichtheid van reactie (4.5) is echter veel kleiner dan die van reactie (4.1) in een zuur milieu. Daarentegen wordt in een neutraal milieu reactie (4.5) niet begrensd door diffusie, maar blijft de doorgangsreactie snelheidsbepalend.

De rol van de waterstofgasontwikkeling als kathodische reactie neemt dus bij toenemende pH-waarde snel in betekenis af. Daarvoor in de plaats komt de reeds eerder genoemde reductie van zuurstof volgens de reactie:



Thermodynamisch zijn deze reacties weer gelijk. De evenwichtspotentiaal (bij een zuurstofdruk van 1 atmosfeer) wordt gegeven door:

$$e_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} \text{ (of } e_{\text{OH}^-/\text{O}_2}) = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (4.4)$$

Deze hoge evenwichtspotentiaal betekent dat de meeste metalen in oplossing kunnen gaan in een beluchte oplossing. De reactiesnelheid is echter gering door de lage diffusie grensstroomdichtheid die ca. 0.3 A/m² bedraagt.

Dit betekent dat de corrosiesnelheid van metalen in neutrale tot licht alkalische milieus vrij gering is. Omdat de reactiesnelheid van de zuurstof-reductiereactie wordt begrensd door de diffusie, hebben zowel de temperatuur als de stromingssnelheid van het corrosieve medium een vrij grote invloed op de reactiesnelheid. Door een verhoging van de stromingssnelheid neemt de dikte van de grenslaag (δ) af, waardoor de grensstroomdichtheid toeneemt (zie vergelijking 3.13). De temperatuur heeft op verschillende manieren invloed op de reactiesnelheid. De diffusiecoëfficiënt D is sterk afhankelijk van de temperatuur en neemt sterk toe bij toenemende temperatuur. De grensstroomdichtheid, en daarmee de reactiesnelheid, zal dan ook in eerste instantie sterk toenemen. Dit effect zal echter bij toenemende temperatuurverhoging worden tegengegaan door de afname van de hoeveelheid beschikbare zuurstof in de oplossing. De oplosbaarheid van zuurstof in water is eveneens sterk afhankelijk van de temperatuur en neemt bij toenemende temperatuur drastisch af. Bij een temperatuur van 0° C is ca. 65-70 mg O_2 per liter water opgelost (bij atmosferische druk) terwijl bij een temperatuur van 90° C vrijwel geen opgeloste zuurstof meer aanwezig is. Hierdoor zal de corrosiereactie dan ook vrijwel tot stilstand komen, tenzij wordt voorkomen dat de zuurstof kan ontwijken (gesloten systeem).

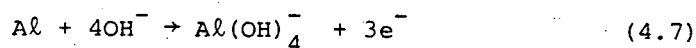
Afgezien van verschillende complicerende factoren, zoals verontreinigingen in de oplossing etc., kan worden gesteld dat de corrosiesnelheid van de meeste materialen in een neutraal, waterig milieu, betrekkelijk laag zal zijn.

IV-4 Corrosie in sterk alkalische milieus

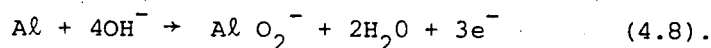
Het corrosiegedrag van metalen in zeer sterk alkalische milieus (pH > 10) is zeer sterk afhankelijk van het soort metaal. De evenwichtspotential van de zuurstofreductiereactie (verg. 4.6) daalt weliswaar bij toenemende pH-waarde, maar blijft voor de meeste metalen nog ruim boven de evenwichtspotential van de anodische reactie. Door de geringe grensstromdichtheid van de zuurstofreductiereactie zal de aantastingssnelheid tengevolge van deze reactie echter gering zijn.

Toch neemt in een sterk alkalisch milieu de corrosiesnelheid van sommige metalen zeer sterk toe. De oorzaak van dit gedrag is gelegen in het feit dat deze metalen in een sterk alkalisch milieu zeer gemakkelijk complexe verbindingen met OH⁻-ionen vormen. Door deze complexvorming verschuift de evenwichtspotential, en daarmee de polarisatiekromme, naar meer negatieve potentialen. De metalen die dit gedrag vertonen worden de amfotere metalen genoemd. Tot deze groep behoren o.a. de metalen aluminium en zink. In figuur 4.6 is de invloed van de pH op de aantastingssnelheid van aluminium en zink gegeven.

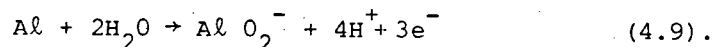
Aluminium kan bijvoorbeeld met OH⁻-ionen het hydroxylcomplex Al(OH)₄⁻ vormen volgens de reactie:



Ook de vorming van zg. anoxyionen is in alkalische milieus een veel voorkomend verschijnsel. Aluminium vormt in een alkalisch milieu het anoxyion Al O₂⁻ volgens de vergelijking:



In een sterk alkalisch milieu is aluminium in staat water te ontleden onder vorming van waterstof volgens de reactie:



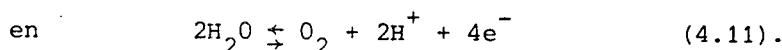
Bij de amfotere metalen kunnen deze reacties zeer gemakkelijk reeds bij kamertemperatuur plaatsvinden. Bij een overgangsmetaal zoals ijzer zijn zeer geconcentreerde alkalische oplossingen en/of hoge temperaturen vereist om anoxyionen te kunnen vormen.

IV-5 Potentiaal-pH diagrammen

De oplosreactie van een metaal in een waterige oplossing wordt bepaald door de evenwichtspotentialen van de anodische reactie ($e_{\text{Me/Me}^{n+}}$) en van de kathodische reacties ($e_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ en/of $e_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$). Deze laatste reacties zijn bovendien afhankelijk van de pH van de oplossing. Ook de vorming en/of het oplossen van metaalhydroxiden, metaaloxiden en anoxyionen is afhankelijk van de pH. Het is mogelijk de afhankelijkheid van de electrode reacties van de potentiaal en de pH grafisch weer te geven. Deze zg. potentiaal-pH diagrammen (ook wel Pourbaix-diagrammen genoemd naar prof. M. Pourbaix die deze methode rond 1945 ontwikkelde) zijn een belangrijk hulpmiddel om snel te kunnen bepalen of een metaal bij een bepaalde potentiaal en pH, thermodynamisch gezien al dan niet in oplossing kan gaan, of dat er oxyden of hydroxyden worden gevormd. Deze diagrammen zijn opgesteld voor zuivere metalen in zuiver water van 25° C, met daarin opgeloste zuurstof. In de oplossing mogen wel ionen voorkomen die niet aan de reacties deelnemen. In het algemeen zijn de diagrammen opgesteld voor een metaalonen concentratie $[\text{Me}^{n+}] = 10^{-6} \text{ kgmol/m}^3$ en een druk van 1 atmosfeer [4.1].

Potentiaal pH-diagram van water

Ook voor zuiver water kan een potentiaal-pH diagram worden opgesteld (figuur 4.7). In dit diagram beschouwen we alleen de stoffen H^+ , OH^- en de in het water opgeloste zuurstof. Stoffen als H_2O^- , H^- , O_3 en H_2O_2 die ook kunnen voorkomen worden buiten beschouwing gelaten. We hebben dan alleen te maken met de reeds eerder behandelde evenwichtsreacties:



Voor de waterstofreductie reactie (4.10) geldt bij een temperatuur van 25° C en een partiële waterstofdruk $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$:

$$e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - 0.059 \text{ pH} \quad (4.12).$$

In het potentiaal-pH diagram wordt de waarde van deze evenwichtspotentiaal weergegeven door de lijn a. In het gebied boven de lijn a is H_2O stabiel t.o.v. H_2 en zal dus geen waterstofgasontwikkeling kunnen optreden. Beneden de lijn is H_2 stabiel t.o.v. H_2O en kan dus wel waterstofgasontwikkeling optreden.

Voor de zuurstofreductiereactie (4.11) is de evenwichtspotentiaal bij $25^\circ C$ en een partiële zuurstofdruk $p_{O_2} = 1 \text{ atm.}$ gegeven door:

$$e_{H_2O/O_2} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (4.13).$$

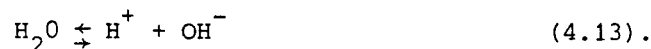
In het diagram wordt dit weergegeven door de lijn b.

Boven de lijn b is het gebied waar zuurstof stabiel is t.o.v. water. De reactie 4.11 zal dus naar rechts verlopen, waarbij zuurstofontwikkeling op zal treden. Beneden de lijn b is water stabiel t.o.v. zuurstof. Tussen de lijnen a en b is dus een gebied waar water stabiel is t.o.v. zowel waterstof als zuurstof (bij resp. $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ atm.}$). In dit gebied zal de reactie



spontaan naar rechts verlopen.

Een andere reactie die op kan treden is die van het waterevenwicht:



Hiervoor geldt altijd $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ kgmol/m}^3$ (4.14).

Bij de reactie (4.13) vindt geen uitwisseling van electronen plaats. De reactie is dus onafhankelijk van de electrodepotentiaal en kan in het potentiaal-pH diagram worden weergegeven door de verticale lijn c. De ligging van het evenwicht van reactie (4.13) wordt bepaald door de pH. In figuur 4.7 ligt lijn c bij pH7. Links van deze lijn is het zure gebied waarvoor geldt $[H^+] > [OH^-]$. Rechts van de lijn c ligt het alkalische (of basische) gebied waarvoor geldt $[OH^-] > [H^+]$.

Opm.: De lijnen a en b zijn berekend voor partiële drukken van 1 atm. In water dat in contact staat met de buitenlucht geldt (bij een atmosferische luchtdruk van 1 atm.) voor de partiële zuurstofdruk $p_{O_2} = 0.2$ atm. en voor de partiële waterstofdruk $p_{H_2} = 0.5 \times 10^{-7}$ atm.

De evenwichtspotentialen van de reacties (4.12) en (4.13) zijn afhankelijk van de resp. gasdrukken:

$$e_{H_2/H^+} = - 0.059 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{H_2} \quad (4.15)$$

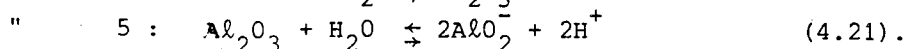
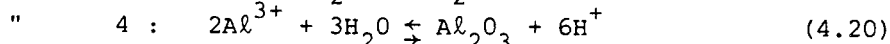
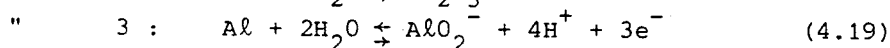
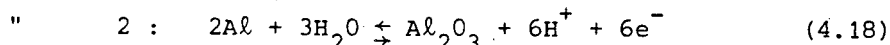
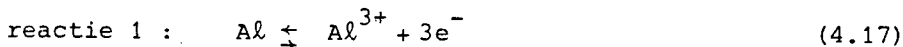
en
$$e_{H_2O/O_2} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} + 0.015 \log p_{O_2} \quad (4.16).$$

Voor het potentiaal-pH diagram van water dat in verbinding staat met de buitenlucht zal de lijn a dan ook ca. 186.5 mV hoger komen te liggen ($p_{H_2} = 10^{-7}$ atm.), terwijl de lijn b ca. 10.5 mV lager zal liggen ($p_{O_2} = 0.2$ atm.). In ²figuur 4.7 is dit weergegeven door de lijnen a¹ resp. b¹.

Potentiaal-pH diagram van aluminium

In figuur 4.8 is het potentiaal-pH diagram van zuiver aluminium in water gegeven. Ook dit diagram is enigszins vereenvoudigd, d.w.z. van de vele mogelijke gehydrateerde aluminiumoxydes ($Al_2O_3 \cdot x H_2O$) is alleen $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ beschouwd. Ook de eventuele vorming van het Al^{+} -ion is verwaarloosd. Alle evenwichten zijn berekend voor een concentratie van 10^{-6} kg ion/m³ aluminium in de oplossing.

In het potentiaal-pH diagram van aluminium geven de lijnen 1 t/m 5 de volgende evenwichtsreacties aan:

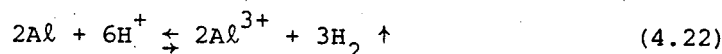


Bovendien zijn in het diagram de lijnen a en b van het potentiaal-pH diagram van water gegeven.

Wat is nu de betekenis van de verschillende lijnen in het diagram?

1. In gebied beneden lijn 1 is aluminium stabiel t.o.v. het aluminium-ion Al^{3+} . Hier zal dus geen oplossing van aluminium plaats vinden. In dit gebied is het materiaal immuun. In het gebied boven lijn 1 zal de reactie 1

naar rechts verlopen. Lijn 1 ligt beneden de lijn a van de waterstofreactie. Dit betekent dat in het gebied boven lijn 1 de reactie 1 niet in evenwicht kan zijn in water omdat de reactie

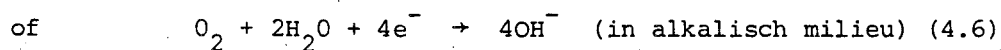
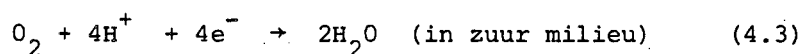


naar rechts zal verlopen.

In het gebied boven lijn 1 zal dus corrosie van aluminium optreden, in het gebied beneden lijn 1 is het aluminium immuun. In dit immuniteitsgebied kan uiteraard wel waterstofontwikkeling optreden omdat het ligt beneden lijn a.

2. In het gebied beneden lijn 2 geldt dat aluminium stabiel is t.o.v. het aluminiumoxyde Al_2O_3 . De reactie 2 zal dus naar links verlopen. De evenwichtspotentiaal van deze reactie is mede afhankelijk van de pH en neemt iets af bij toenemende pH. Boven de lijn 2 zal de reactie 2 spontaan naar rechts verlopen, onder ontwikkeling van waterstofgas. Er wordt nu Al_2O_3 gevormd. Dit vormt een zeer goed hechtende en afdichtende oxydelaag op het aluminium, waardoor de corrosiereactie tot stilstand zal komen. Het aluminium is nu gepassiveerd. Het aluminiumoxyde Al_2O_3 zal meestal voorkomen in de gehydrateerde vorm $\beta - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. De lijn 2 vormt dus de scheiding tussen het passiviteitsgebied en het immuniteitsgebied.
3. Bij toenemende pH wordt de lijn 3 bereikt. Ook hier is beneden de lijn 3 aluminium weer stabiel t.o.v. het anoxyde-ion AlO_2^- . De reactie 3 zal naar links verlopen, d.w.z. het aluminium is weer immuun. Boven de lijn 3 zal de reactie 3 naar rechts verlopen. Het aluminium lost op in de vorm van anoxy-ionen AlO_2^- . In dit gebied vindt dus weer corrosie van aluminium plaats. De evenwichtspotentiaal van reactie 3 is weer mede afhankelijk van de pH en neemt af bij toenemende pH.
- 4-5. Bij de reacties 4 en 5 vindt geen uitwisseling van electronen plaats. Dit betekent dat deze reacties onafhankelijk zijn van de potentiaal en in het potentiaal-pH diagram weergegeven kunnen worden door verticale lijnen. In het gebied rechts van lijn 4 is het aluminiumoxyde Al_2O_3 stabiel t.o.v. het aluminium-ion Al^{3+} . Links van lijn 4 lost de beschermende oxydehuid op en gaat het aluminium in oplossing. Links van lijn 5 is Al_2O_3 stabiel t.o.v. het anoxy-ion AlO_2^- . Bij het verhogen van de pH van de oplossing tot in het gebied rechts van lijn 5 zal de reactie 5 naar rechts verlopen: het aluminiumoxyde lost op. In dit gebied vindt dus weer corrosie van aluminium plaats.

In alle hierboven behandelde reacties waarbij de potentialen beneden de lijn a liggen is de ontwikkeling van waterstofgas mogelijk. Alle aluminium evenwichten liggen bovendien beneden de zuurstofreductielijn b, zodat in een oplossing waarin zuurstof is opgelost het aluminium ook in oplossing kan gaan met de zuurstofreductiereactie



als kathodische reactie.

In het potentiaal-PH diagram van zuiver aluminium in water zijn dus vier verschillende gebieden te onderscheiden:

- a: een gebied bij lage tot zeer lage potentialen waarin aluminium bij elke pH immuun is: het immuniteitsgebied
- b: een gebied tussen ca. pH4 en pH9 en boven een potentiaal van ca. - 1.8 V (pH4) tot ca. -2.1 V (pH9) waarin het aluminium bedekt is met een stabiele oxydehuid die het in oplossing gaan verhindert: het passiviteitsgebied
- c: twee gebieden resp. bij pH < 4 en pH > 9 waarin boven een bepaalde potentiaal het aluminium in oplossing kan gaan: de corrosiegebieden.

IV-6 De praktische betekenis van potentiaal-pH diagrammen

Zoals reeds eerder is gezegd kunnen de potentiaal-pH diagrammen een belangrijk hulpmiddel zijn voor de constructeur bij het kiezen van een materiaal dat bestand moet zijn tegen een bepaalde corrosieve omgeving. Ook bij het begrijpen van de oorzaken van schade door corrosie in de praktijk kunnen zij van grote waarde zijn. Hierbij moet echter niet uit het oog worden verloren dat de diagrammen ook hun beperkingen hebben. Zij zijn gebaseerd op thermodynamische berekeningen van evenwichtsreacties en gegevens over de oplosbaarheid van verschillende metaalverbindingen. Dit impliceert dat de potentiaal-pH diagrammen alleen een uitspraak kunnen doen over de thermodynamische mogelijkheid van bepaalde reacties, maar geen enkele indicatie geven over de snelheid waarmee deze reacties zullen verlopen. Het passieve gebied kan bijvoorbeeld soms groter lijken dan op grond van het potentiaal-pH diagram zou worden verwacht, omdat de oxyde- of hydroxydehuid, hoewel thermodynamisch gezien niet stabiel, toch slechts zeer langzaam wordt aangetast. Ook kan uit de thermodynamische berekeningen niet worden opgemaakt of de gevormde oxyde- of hydroxydehuid een goed hechtende, dichte en daardoor beschermende huid op het metaal vormt. Het optreden van een passiviteitsgebied zal dus door experimenten bevestigd moeten worden.

Een andere beperking van de potentiaal-pH diagrammen is dat zij zijn opgesteld voor het evenwicht van een zuiver metaal in zuiver water. Dit is een toestand die in de praktijk zelden voorkomt. Meestal is bij corrosie in de praktijk sprake van een legering als constructiemateriaal, terwijl het corrosieve medium meestal een waterige oplossing is waarin verschillende agressieve ionen of complexvormende stoffen voorkomen. Hierdoor kan het corrosiegedrag sterk afwijken van dat van een zuiver metaal in water.

Indien echter met deze beperkingen rekening wordt gehouden kunnen de potentiaal-pH diagrammen zeker hun nut bewijzen bij het voorkomen van corrosie.

Met behulp van de diagrammen kunnen bijvoorbeeld een aantal beschermingsmogelijkheden tegen corrosie worden aangegeven. Voor een materiaal als

aluminium bijvoorbeeld, kunnen de volgende beschermingsmogelijkheden worden overwogen:

- a: het verlagen van de potentiaal van het materiaal tot in het immuniteitsgebied (zie figuur 4.8). Dit kan gebeuren door het materiaal de kathode te maken in een electrochemische cel of door het aanbrengen van een uitwendige stroom. Deze methode wordt kathodische bescherming genoemd en kan worden toegepast voor het gehele pH-gebied. Door de sterk negatieve evenwichtspotentiaal van aluminium is deze methode echter zeer moeilijk te realiseren.
- b: het verhogen van de potentiaal van het materiaal tot in het passiviteitsgebied. Dit is bij aluminium slechts mogelijk in een beperkt pH-gebied, dat volgt uit het potentiaal-pH diagram. Deze methode wordt anodische bescherming genoemd.
- c: het verhogen van de pH tot in het passiviteitsgebied. Dit is uiteraard slechts mogelijk voor een beperkt gebied van electrodepotentialen (zie figuur 4.8). Bij een amfoteer materiaal zoals aluminium, dat zowel bij lage als bij hoge pH-waarden corrodeert, is het beschermen tegen corrosie door beïnvloeding van de pH een weinig toegepaste methode.

Het beschermen van een materiaal tegen corrosie door het veranderen van de electrodepotentiaal door het deel te laten uitmaken van een electrochemische cel, of door het opdrukken van een uitwendige stroom, wordt in de vliegtuigbouw om praktische redenen niet toegepast. In de scheepsbouw (schepen, off-shore installaties), de werktuigbouw (o.a. pijpleidingen) en in de chemische industrie worden deze methoden echter op grote schaal toegepast.

IV-7 Potentiaal-pH diagrammen van een aantal metalen

Van een aantal in de vliegtuigbouw belangrijke materialen (hetzij als basismateriaal, hetzij als belangrijk legeringselement) zijn in figuur 4.9 de potentiaal-pH diagrammen gegeven (lit. [4.1] en [4.2]). De belangrijkste karakteristieken van deze materialen zullen in het kort worden besproken.

Titanium

Hoewel de standaard electrode potentiaal van titanium vrijwel dezelfde waarde heeft als die van aluminium, nl. - 1.63 V, kan het toch worden beschouwd als een, in de meeste omstandigheden, zeer corrosieresistent materiaal. Dit wordt veroorzaakt door de zich zeer snel vormende, goed afdichtende laag titaniumoxyde. Deze is in een groot gebied van electrode potentialen en pH-waarden zeer stabiel. Hierdoor gedraagt titanium zich onder praktijkomstandigheden veel edeler dan op grond van de standaard electrode potentiaal zou worden verwacht.

Magnesium

Magnesium is een zeer corrosiegevoelig materiaal. De standaard electrode potentiaal is zeer laag: - 2.37 V. Onder normale atmosferische condities gedraagt magnesium zich redelijk corrosievast. De beschermende oxydelaag is echter zeer gevoelig voor water en lost daarin zeer snel op. Bij hoge pH-waarden vormt zich een stabiele en beschermende magnesiumhydroxyde laag. In sterk alkalische milieus is magnesium dan ook corrosievast.

Beryllium

Beryllium wordt vanwege zijn lage soortelijke massa (1850 kg/m^3), hoge smeltpunt en zeer grote warmtecapaciteit o.a. toegepast in wielremmen. Het is een amfoteer materiaal. In het gebied tussen pH4 en pH11 vormt zich een beschermende hydroxyde laag.

IJzer

Uit het potentiaal-pH diagram van ijzer is te zien dat dit materiaal in een groot gebied wordt beschermd door de vorming van ijzeroxyde. In een klein gebied in een sterk alkalisch milieu lost ijzer op door de vorming van ferrationen HFeO_2^- . In het diagram zoals dat is gegeven in figuur 4.9 is uitgegaan van de vorming van de ijzeroxyden Fe_2O_3 en Fe_3O_4 . Vaak wordt ook uitgegaan van de vorming van de ijzerhydroxyden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Deze zijn iets beter oplosbaar dan de oxyden, maar het potentiaal-pH diagram verandert slechts weinig.

Koper

Koper heeft een hoge standaard electrode potentiaal: + 0.337 V. Hierdoor vertoont het diagram een vrij groot immuniteitsgebied. Vrijwel alle koper-evenwichten liggen beneden de lijn voor waterstofontwikkeling. Bij hoge electrodepotentialen kan koper in oplossing gaan door reductie van zuurstof. Ook koper kan worden beschouwd als een amfoteer materiaal. In een sterk alkalisch milieu worden anoxyionen CuO_2^- gevormd.

Chroom

Chroom heeft een merkwaardig gevormd passiviteitsgebied. Zowel in sterk zure als in sterk alkalische milieus lost chroom op. Het potentiaal-pH diagram van chroom is een kenmerkend voorbeeld van de voorzichtigheid waarmee deze theoretische diagrammen moeten worden beschouwd. In figuur 4.10 is het empirische diagram gegeven dat is gebaseerd op experimentele resultaten en gegevens uit de praktijk lit. [4.3]. Hierbij strekt het praktische passiviteitsgebied zich uit over het gehele pH-gebied.

Zink

Zink is een sterk amfoteer materiaal. In neutrale tot licht alkalische milieus wordt het gepassiveerd door een hydroxydelaag. Zink is het belangrijkste legeringselement in de aluminiumlegeringen uit de 7000-serie. Daarnaast wordt het veel toegepast als bescherm laag op ijzer.

Cadmium

Ook cadmium is een amfoteer materiaal. De standaard electrode potentiaal heeft vrijwel dezelfde waarde als die van ijzer, nl. - 0.40 V voor cadmium tegen - 0.44 V voor ijzer. Onder praktijkomstandigheden is de potentiaal echter onedeler dan die van ijzer. Het wordt in de vliegtuigbouw o.a. toegepast als anodische bescherm laag op stalen bouten en stalen onderdelen.

IV-Literatuur

- 4.1 M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.
Pergamon Press, Oxford, 1966.
- 4.2 R.W. Staehle : Designing for Corrosion Prevention.
In: The Theory, Significance and Prevention of
Corrosion in Aircraft.
AGARD Lecture Series No. 84 p. 7.1 - p. 7.26, 1976.
- 4.3 G. Wranglèn : An Introduction to Corrosion and Protection of Metals,
Stockholm, 1972.

Algemene literatuur over electrochemische corrosie:

1. W.A. Schultze, : Corrosie en bescherming tegen corrosie, dln. I + II.
G. Bakker Collegedictaat afd. Metaalkunde, TH Delft, dec. 1975.
2. P.J. Gellings : Introduction to Corrosion Prevention and Control for
Engineers.
Delft Univ. Press, Delft 1976.
3. H.H. Uhlig : Corrosion and Corrosion Control, an introduction to
corrosion science and engineering, New York, 1967.
4. M.G. Fontana, : Corrosion Engineering, New York, 1967.
N.D. Greene
5. J.M. West : Electrodeposition and Corrosion Processes.
New York, 2nd edition, 1970.
6. J.C. Scully : The Fundamentals of Corrosion.
Pergamon Press, Oxford, 2nd edition, 1975.

Opm.: In lit. 1 t/m 6 wordt in het algemeen zeer uitvoerig ingegaan op de theorie van de electrochemische corrosie. In de meeste gevallen gebeurt dit met gebruikmaking van ijzer als voorbeeld. Ook de beschermingsmaatregelen en de praktijkvoorbeelden hebben vrijwel steeds betrekking op ijzer of ijzerlegeringen.

V DE VERSCHILLENDE VORMEN VAN CORROSIE

V-I Inleiding

Corrosie kan zich in vele verschillende vormen manifesteren. Hierbij kan onderscheid worden gemaakt tussen algemene corrosie en lokale corrosie. Bij algemene corrosie (soms ook oppervlakte corrosie genoemd) wordt het materiaal gelijkmatig over het gehele oppervlak aangetast. Bij lokale corrosie is deze aantasting slechts plaatselijk. Er zijn vele verschillende vormen van lokale corrosie. Ondanks het plaatselijk karakter en de meestal geringe tot zeer geringe hoeveelheid materiaal die wordt aangetast, kan de schade die wordt veroorzaakt door de lokale corrosieprocessen onevenredig groot zijn.

Algemene corrosie kan in het algemeen alleen plaatsvinden bij metalen die onbeschermd zijn blootgesteld aan een corrosieve omgeving. Bij metalen die bedekt zijn met een beschermende laag, dit kan zowel de natuurlijke oxydehuid zijn als een kunstmatig aangebrachte metallische, organische of anorganische deklaag, zal in het algemeen een van de lokale vormen van corrosie optreden. Het is ook mogelijk dat door lokale corrosie de beschermende laag zodanig wordt beschadigd of vernietigd dat de lokale corrosie kan overgaan in algemene corrosie.

De lokale vormen van corrosie kunnen weer worden onderverdeeld in een aantal karakteristieke groepen. Een onderverdeling die in de literatuur vaak wordt gebruikt is:

1. galvanische of contact corrosie
2. corrosie door verschil in beluchting
3. putvormige corrosie
4. interkristallijne corrosie
5. selectieve aantasting
6. spanningscorrosie
7. corrosie-vermoeiing
8. erosie-corrosie.

In figuur 5.1 zijn deze vormen van corrosie schematisch weergegeven.

Sommige van de genoemde lokale vormen van corrosie kunnen weer verder onderverdeeld worden in meer specifieke vormen van corrosie. Ook is het mogelijk dat een bepaalde vorm van lokale corrosie na enige tijd overgaat in een andere vorm van (meestal) lokale corrosie.

Voor een meer systematische behandeling van de verschillende corrosievormen zal enigszins worden afgeweken van de hierboven gegeven indeling.

De indeling die hier zal worden gebruikt is:

1. algemene corrosie en atmosferische corrosie
2. vormen van lokale corrosie
3. corrosie onder deklagen
4. corrosie onder invloed van een mechanische belasting
5. bijzondere vormen van corrosie.

V-2 Vormen van corrosie in een vliegtuigconstructie

Er is waarschijnlijk nauwelijks een constructie te vinden waarin zoveel verschillende vormen van corrosie gelijktijdig kunnen optreden als een vliegtuigconstructie.

Een van de oorzaken hiervoor is de grote verscheidenheid aan materialen waaruit een vliegtuig is opgebouwd. Naast de op grote schaal toegepaste aluminium legeringen worden ook diverse staal-, titanium- en magnesium legeringen gebruikt. Het nog toenemende gebruik van moderne composietmaterialen (met glas-, aramide- of koolstofvezels versterkte kunstharsen) maakt het geheel nog gecompliceerder. In figuur 5.2 is een overzicht gegeven van de onderlinge verhouding van de verschillende materialen waaruit een modern verkeersvliegtuig is opgebouwd. In een werktuigbouwkundige constructie, zoals bruggen, schepen, booreilanden etc., is het aantal verschillende materialen vaak beperkt tot in hoofdzaak constructiestaal. Het nemen van doeltreffende beschermingsmaatregelen is hierdoor meestal wat eenvoudiger.

In de petro-chemische industrie zal zoveel mogelijk worden getracht de materiaalkeuze aan te passen aan de aard van de corrosieve omgeving. In de vliegtuigbouw daarentegen hebben sterkte en gewicht van de materialen vaak een hogere prioriteit.

Daarnaast speelt ook de productiemethode een rol. In een vliegtuigconstructie worden de talloze onderdelen door middel van klink-, bout- en lijmverbindingen aan elkaar bevestigd. Lasverbindingen worden in de vliegtuigbouw betrekkelijk weinig toegepast (hoewel op beperkte schaal wel puntlassen wordt toegepast).

Door de genoemde productiemethoden ontstaan overal in de constructie spleten waarin zich vocht kan verzamelen. Ook het gebruik van sandwich constructies (dunne platen met daartussen een honingraatvormig kernmateriaal, al dan niet van metaal) zorgt voor de nodige corrosieproblemen.

Bovendien is ook het corrosieve milieu, waaraan de vliegtuigconstructie is blootgesteld, niet eenduidig bepaald. Behalve de atmosferische invloeden kunnen ook de zeer gevariëerde ladingen die in een vliegtuig worden vervoerd ernstige corrosieproblemen veroorzaken. Ook de uit veiligheidsoverwegingen in de civiele luchtvaart gebruikte hydraulische oliesoorten op fosfaat-ester basis kunnen in dit verband worden genoemd.

V-3 Literatuur

- [5.1] M. Henthorne: Chemical Engineering Refresher series on Corrosion, Part 1: Fundamentals of Corrosion. Chemical Engineering, May 17, 1971, pp. 127-132.
- [5.2] W.E. Quist et al: Aluminium-Lithium Alloys for Aircraft Structure - an overview. Conference Proceedings Aluminium-Lithium Alloys II eds. T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr. The Metallurgical Society of AIME, New York, 1984, pp. 313-334.

VI ALGEMENE EN ATMOSFERISCHE CORROSIE

VI-1 Algemene Corrosie

Het kenmerk van algemene corrosie (Eng.: uniform attack) is dat de in deel I besproken anodische oplosreacties gelijkmatig verdeeld plaatsvinden over het gehele, of een groot deel van het materiaaloppervlak dat is blootgesteld aan het corrosieve medium. De metaalatomen gaan hierbij als ionen in oplossing en worden door het corrosieve milieu afgevoerd of omgezet in corrosieproducten.

Een voorbeeld van algemene corrosie is de in hoofdstuk II-3 besproken aantasting van aluminium door zoutzuur, volgens de reactievergelijking (2.13).

Een voorwaarde voor het optreden van algemene corrosie is dat zowel het materiaal als het milieu homogeen van samenstelling zijn. Het materiaal moet onbeschermd zijn. Indien dit niet het geval is en het materiaal bijvoorbeeld bedekt is met een oxydelaag, dan is algemene corrosie alleen mogelijk indien deze oxydelaag eveneens gelijkmatig wordt aangetast door het milieu. In veel gevallen is de aantastingssnelheid van een dergelijke oxydelaag echter zo gering dat deze in de praktijk verwaarloosd kan worden. Een andere voorwaarde voor het optreden van algemene corrosie is dat de eventuele corrosieproducten geen afsluitende laag op het materiaal oppervlak vormen.

Bij algemene corrosie is de mate van aantasting dus gelijkmatig over het materiaal oppervlak verdeeld. De aantasting wordt vaak uitgedrukt in het dikteverlies per tijdseenheid. De snelheid waarmee een materiaal in een bepaald milieu wordt aangetast is sterk afhankelijk van de in deel I behandelde parameters, zoals bijvoorbeeld de pH, de temperatuur en de stromingssnelheid van het corrosieve medium.

In veel gevallen is algemene corrosie voorspelbaar en beheersbaar. In het bijzonder de E-pH diagrammen kunnen hierbij goede diensten bewijzen, al moeten de reeds eerder genoemde beperkingen van deze diagrammen niet uit het oog worden verloren.

In vele corrosiehandboeken is de aantastingsnelheid van de meeste constructiematerialen in talloze milieus gegeven. Een eenvoudig voorbeeld hiervan is gegeven in figuur 6.1 uit ref. [6.1]. Indien deze gegevens niet beschikbaar zijn dan is een vrij eenvoudige laboratoriumproef in veel gevallen voldoende om met vrij grote nauwkeurigheid de aantastingsnelheid te bepalen. Uit het gewichtsverlies van het proefplaatje in het testmilieu, dat zowel qua samenstelling als overige condities het werkelijke milieu zo nauwkeurig mogelijk moet benaderen, kan de dikteafname van het materiaal worden bepaald.

Tussen de gewichtsafname en de diktevermindering bestaat het volgende verband (ref. [6.2]):

$$1 \text{ gram /m}^2/\text{dag} = 0.0365/\delta \text{ cm/jaar} \quad (6.1)$$

waarin: δ = soortelijke massa van het materiaal in gram/cm^3 .

Zoals reeds eerder is aangetoond bestaat er ook een verband tussen de corrosiestroomdichtheid en de aantasting van het materiaal. Om uit de bij een proef gemeten stroomdichtheid het dikteverlies te berekenen kan de volgende omrekeningsfaktor worden gebruikt:

$$1 \text{ mA/cm}^2 = 0.326 \frac{M}{n\delta} \text{ cm/jaar} \quad (6.2)$$

waarin: M = atoomgewicht van het metaal

n = valentie van het metaal

δ = soortelijke massa.

Bij het interpreteren van de resultaten moet rekening worden gehouden met de eventuele invloed van de expositieduur op de resultaten. Het is mogelijk dat na enige tijd een laag corrosieproducten wordt gevormd die het materiaal gedeeltelijk of geheel beschermt. Ook het omgekeerde is mogelijk, nl. dat een reeds op het materiaal aanwezige beschermlaag (bv. een oxydehuid) eerst moet worden afgebroken, alvorens het basismateriaal kan worden aangetast. In figuur 6.2 is de invloed van de expositieduur op de aantastingsnelheid schematisch weergegeven:

- I: Dit is de situatie waarbij de aantasting gelijkmatig verloopt. Eventueel gevormde corrosie-producten worden afgevoerd door het corrosieve medium of zijn niet in staat enige bescherming te bieden.
- II: Hierbij wordt na enige tijd een laag corrosie-producten gevormd, die het basismateriaal gedeeltelijk beschermt. De algemene corrosie gaat door, maar de aantastingssnelheid is lager geworden.
- III: In dit geval wordt wel een goed beschermende laag corrosie-producten gevormd. Het basismateriaal wordt geheel afgesloten van het corrosieve medium en de algemene corrosie stopt.
- IV: Hier is de situatie weergegeven dat het basismateriaal is bedekt met een beschermende laag, die echter in het betreffende milieu niet geheel resistent is. Na het verdwijnen van deze beschermende laag neemt de corrosiesnelheid toe.

1.1 Bescherming tegen algemene corrosie

Vaak is het om de een of andere reden niet mogelijk een materiaal te kiezen dat in het betreffende milieu ongevoelig is voor algemene corrosie. Indien ook de aantastingssnelheid (c.q. dikteverlies) niet acceptabel is, dan zal men het materiaal op de een of andere manier moeten beschermen. Hiervoor zijn verschillende methoden bekend, die soms gecombineerd kunnen worden toegepast. Deze methoden zijn:

a. Het materiaal afschermen van het corrosieve milieu

Dit kan door op het metaal een goed hechtende en afsluitende organische of anorganische deklaag aan te brengen, bv. een verflaag of een emaillelaag. Ook kan een metallische beschermlaag worden toegepast. Hiervoor wordt dan een metaal gebruikt dat in het betreffende milieu wel resistent is, of een goed afsluitende oxyde- of corrosieproductenlaag vormt.

b. Het veranderen van de electrodepotentiaal

Door de electrodepotentiaal van het metaal te veranderen kan men het vanuit het actieve gebied in het passieve- of immuniteitsgebied brengen. Dit blijkt ook uit de E-pH diagrammen. De electrodepotentiaal kan worden veranderd met behulp van een uitwendige stroombron. Ook kan men het materiaal de kathode maken in een electrochemische cel. Deze methode zal bij het bespreken van de galvanische corrosie meer uitgebreid worden behandeld.

c. Het wijzigen van het corrosieve milieu

In sommige gevallen zal het mogelijk zijn het corrosieve milieu zodanig te wijzigen dat algemene corrosie niet meer kan optreden. Dit kan bv. door de pH te veranderen, door zuurstof te verwijderen of door zg. inhibitoren toe te voegen. Bij het beschermen met behulp van inhibitoren maakt men gebruik van het feit dat bij electrochemische corrosie de anodische reactie altijd is gekoppeld aan de kathodische reactie. Door de snelheid van de ene reactie te vertragen (of zelfs geheel te verhinderen) door het toevoegen van een inhibitor, kan men ook de andere reactie vertragen of verhinderen. Op de rol van inhibitoren zal later nog uitvoerig worden teruggekomen.

1.2 Algemene corrosie in een vliegtuigconstructie

Buiten de vliegtuigbouw is algemene corrosie ongetwijfeld de meest voorkomende vorm van corrosie, zeker als ook de atmosferische corrosie van metalen tot de algemene corrosie wordt gerekend. Dat dit laatste niet geheel correct is zal later worden behandeld.

In een vliegtuigconstructie is algemene corrosie volgens de in VI-1 gegeven definitie een betrekkelijk weinig voorkomende vorm van corrosie. In het algemeen is het corrosieve milieu niet zo agressief (en in het algemeen weinig homogeen van samenstelling). Ook zijn de meeste materialen die in een vliegtuigconstructie worden toegepast in dit milieu niet erg gevoelig voor algemene corrosie. Bovendien worden die delen waar algemene corrosie zou kunnen optreden vrijwel altijd voorzien van een goed beschermende laag. In enkele gevallen kan het voorkomen dat de beschermlaag zodanig

wordt beschadigd, bijvoorbeeld door lokale corrosieprocessen of door aantasting van de verflaag door hydraulische olie, dat de aantasting van het metaal het karakter van algemene corrosie aanneemt.

Indien ook de atmosferische corrosie tot de algemene corrosie wordt gerekend komt deze vorm van corrosie iets meer voor. Ook dan blijft echter gelden dat de in het algemeen goede beschermingsmethoden die in de vliegtuigbouw worden gebruikt deze vorm van aantasting sterk beperken.

Opgemerkt kan worden dat bij de productie van vliegtuigen in veel gevallen een nuttig gebruik wordt gemaakt van het verschijnsel algemene corrosie. Het diepetsen of chemisch frezen (Eng.: chemical milling) dat vooral bij aluminiumlegeringen wordt toegepast om in een integraal constructiedeel diktevariaties aan te brengen (zie figuur 6.3) berust op het principe van algemene corrosie. Bij het chemisch frezen van aluminiumlegeringen wordt gebruik gemaakt van het verschijnsel dat aluminium door een sterk alkalische oplossing (in dit geval meestal een NaOH-oplossing) gelijkmatig wordt aangestast. De aantastingssnelheid kan vrij nauwkeurig worden bepaald, waardoor kleine diktetoleranties van het eindproduct mogelijk zijn.

VI-2 Atmosferische corrosie

De aantasting van materialen door de atmosfeer wordt vaak beschouwd als een speciale vorm van algemene corrosie. Het roesten van ijzer bij blootstelling aan de atmosfeer is synoniem geworden voor het begrip corrosie. De belangrijkste componenten van de atmosfeer die in eerste instantie verantwoordelijk zijn voor de aantasting van metalen zijn zuurstof en water. Door de zuurstof wordt op het metaal een dunne laag oxyde gevormd. Dit is een zuiver chemische vorm van corrosie, in dit geval oxydatie, volgens de bekende reactie:



In droge lucht en bij normale temperaturen bereikt deze oxydehuid snel zijn maximale dikte, waarna de aantasting door oxydatie stopt. Alleen bij hoge temperaturen kan deze oxydatie problemen geven. In vochtige lucht zal echter bij een bepaalde waarde van de relatieve vochtigheid electrochemische

corrosie op gaan treden. In dit geval is de zuurstof van belang voor de snelheid van de kathodische reactie.

Bij een relatieve vochtigheid van 60 % is het metaal bedekt met een vochtfilm met een dikte van ca. één molecuul; bij een relatieve vochtigheid is de laagdikte twee moleculen (ref. [6.3]). De kritische waarde van de relatieve vochtigheid beneden welke geen electrochemische corrosie op zal treden wordt meestal gesteld op ca. 60 %. De kritische waarde wordt echter sterk beïnvloed door verontreinigingen in de lucht. Stofdeeltjes bv. kunnen optreden als condensatiekernen voor de aanwezige waterdamp, terwijl andere verontreinigingen, zoals bv. zoutdeeltjes, een hygroscopische werking kunnen hebben. De vochtfilm op het metaaloppervlak kan daardoor, zelfs bij lage relatieve vochtigheid, zo dik worden dat electrochemische corrosieprocessen mogelijk worden.

Daarnaast bevat de atmosfeer nog vele andere verontreinigingen, zoals zuurvormende gassen als CO_2 , SO_2 en NO_x . Deze vormen met het aanwezige vocht zuren en verlagen de zuurgraad van de vochtfilm op het metaaloppervlak. Hierdoor kan de natuurlijke oxydehuid worden aangetast.

Meestal wordt dan ook bij het voorspellen van de mate van aantasting door atmosferische corrosie de volgende indeling met betrekking tot de agressiviteit van de omgeving gemaakt: landelijk-stedelijk-zee omgeving - industriegebied. Deze indeling is naar toenemende agressiviteit. Factoren als windrichting, neerslaghoeveelheden en temperatuur spelen ook nog een grote rol. In het hoofdstuk over de invloed van de gebruiksomgeving zal hier dieper op worden ingegaan.

Hoewel atmosferische corrosie, zoals reeds is gezegd, vaak wordt beschouwd als een speciale vorm van algemene corrosie, veroorzaakt de blootstelling van een metaal aan de atmosfeer uiteraard ook allerlei vormen van lokale corrosie, zoals put- en interkristallijne corrosie. Bij het behandelen van de gevoeligheid voor atmosferische corrosie van een aantal in de vliegtuigbouw belangrijke metalen zullen deze lokale corrosievormen voorlopig buiten beschouwing worden gelaten. In dit verband zullen we atmosferische corrosie dus als volgt definiëren: Atmosferische corrosie is de algemene (of uniforme) aantasting van materialen veroorzaakt door blootstelling aan de atmosfeer.

2.1 Atmosferische corrosie van een aantal materialen

Niet alle materialen zijn in even grote mate gevoelig voor atmosferische corrosie. Van een aantal in de vliegtuigbouw gebruikte materialen zal de gevoeligheid voor atmosferische corrosie iets uitvoeriger worden behandeld.

1. Staal

a. Koolstofstaal

Hoewel koolstofstaal (constructiestaal) in de vliegtuigbouw betrekkelijk weinig wordt toegepast (hoofdzakelijk in kleine vliegtuigen als vakwerk), zal het toch worden behandeld. De atmosferische corrosie van staal is iets waar iedereen regelmatig mee wordt geconfronteerd. Bovendien is een groot deel van de gronduitrusting die op een vliegveld wordt gebruikt vervaardigd uit koolstofstaal.

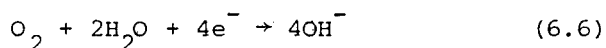
Staal wordt door vochtige lucht aangetast waarbij het welbekende roest wordt gevormd. Roest is de verzamelnaam van een groot aantal gehydrateerde ijzeroxyden of -hydroxiden met de algemene samenstelling:



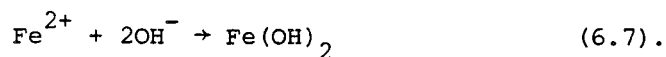
In vochtige lucht begint de aantasting vaak onder vochtige stofdeeltjes, waarna de roestvlekken zich uitbreiden tot ze elkaar ontmoeten en het gehele metaaloppervlak is bedekt met een laag roest. Door welke reacties de roestvorming precies plaats vindt is nog niet geheel duidelijk. Volgens Gellings (ref.[6.2]) is de anodische reactie het oplossen van ijzer volgens de reactie:



en de kathodische reactie de reductie van zuurstof volgens de reactie:



Vervolgens reageren de Fe^{2+} en OH^- ionen met elkaar volgens de reactie:



De oplosbaarheid van dit ijzerhydroxyde in water is zeer gering, zodat het wordt uitgescheiden in de vloeistoffilm en door de daarin aanwezige zuurstof wordt geoxydeerd. Hierbij worden de karakteristieke bruine gehydrateerde ijzer-oxyden en hydroxyden gevormd, met de in vergelijking (6.4) gegeven samenstelling.

De anodische en kathodische plaatsen wisselen elkaar voortdurend af, zodat tenslotte het gehele metaaloppervlak met een roestlaag is bedekt. Omdat de roestlaag in de vochtfilm wordt gevormd en niet direct op het metaaloppervlak, is dit een vrij poreuze en niet goed hechtende laag. Ook wanneer het gehele metaaloppervlak is bedekt met deze roestlaag, gaat het corrosieproces door. Wel neemt vaak de snelheid van de aantasting af met toenemende dikte van de laag.

Zoals reeds eerder is gezegd hebben verontreinigingen die in de atmosfeer aanwezig zijn, een grote invloed op de snelheid van de aantasting. In figuur 6.4 is de aantasting van koolstofstaal in relatie tot de typerende atmosferische condities gegeven (ref.[6.2]).

b. Laag gelegeerd staal

Laag gelegeerd staal wordt in vliegtuigbouw op vrij grote schaal toegepast. Dit type staal is minder gevoelig voor koudbroosheid dan koolstofstaal en kan door een warmtebehandeling zeer hoge sterkte krijgen. De voornaamste legeringselementen zijn Ni, Cr en Mo, in vrij geringe percentages. Een bekende type is het AISI 4340 staal, met de samenstelling

Fe - 0,4 C - 1,8 Ni - 0,8 Cr - 0,25 Mo.

Laag gelegeerde staalsoorten worden vooral toegepast op de plaatsen waar sterkte en stijfheid noodzakelijk zijn en de beschikbare ruimte beperkt is, zoals onderstellen, klepgeleidingsrails, motorophangingen, maar ook voor bouten.

De laag gelegeerde staalsoorten zijn iets beter bestand tegen atmosferische corrosie dan de ongelegeerde. De oorzaak hiervoor is dat bij deze staalsoorten wel een vrij dichte laag corrosieproducten (voornamelijk bestaande uit magnetiet: Fe_3O_4) wordt gevormd. Hierdoor wordt het verdere corrosieproces vertraagd.

c. Hoog gelegeerd staal

De hoog gelegeerde staalsoorten worden vooral toegepast vanwege hun goede mechanische eigenschappen bij hoge temperatuur en vanwege hun zeer goede weerstand tegen algemene corrosie. Zij worden dan ook vaak aangeduid als roestvast staal.

De voornaamste legeringselementen zijn chroom en nikkel, echter in veel hogere percentages dan de laag gelegeerde staalsoorten. Een zeer bekende legering is bv. het 18-8 staal, met 18 % chroom en 8 % nikkel.

Door de toevoeging van chroom wordt de passiveringspotentialaal (E_{pass}) veel negatiever en de kritische (of corrosie) stroomdichtheid (i_{krit}) veel kleiner. De toevoeging van nikkel versterkt dit effect nog.

Legeringen met een chroompercentage groter dan ca. 12 % vertonen daardoor onder veel omstandigheden spontane passivatie. (Voorwaarden voor spontane passivatie zijn:

$$E_{e_{v,\text{redox}}} > E_{\text{pass}} \text{ en } |i_{k,\text{redox}}| E_{\text{pass}} > i_{\text{krit}}$$

zie ook hoofdstuk III-8).

De weerstand tegen atmosferische corrosie is dan ook zeer groot (ref.[6.4]).

2. Aluminium

Aluminium is in het algemeen goed bestand tegen atmosferische corrosie.

Bij blootstelling aan vochtige lucht wordt het in eerste instantie aangetaast, maar de aantastingsnelheid is al na vrij korte tijd verwaarloosbaar klein.

Er is vrijwel geen dikteafname merkbaar. De beschermende gehydrateerde aluminiumoxydelaag (veelal bestaande uit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) beschermt het metaal afdoende tegen verdere algemene corrosie. Wel kan na verloop van tijd een lichte verruwing van het oppervlak ontstaan. Deze wordt veroorzaakt door

een, meestal lichte, vorm van putcorrosie (ref.[6.5]). Voor een vliegtuig is deze verruwing uiteraard ongewenst in verband met de toename van de aerodynamische weerstand. De beschermende oxydel laag is wel erg gevoelig voor verontreinigingen in de atmosfeer. Ook vervuiling van het oppervlak door stof en vuil moet worden voorkomen, omdat anders ernstige putcorrosie kan optreden.

Ook de meeste aluminiumlegeringen zijn goed tot redelijk bestand tegen atmosferische corrosie. Een uitzondering zijn echter de, in de vliegtuigbouw meest toegepaste, legeringen uit de 2000-serie (Al-Cu-Mg) en de 7000-serie (Al-Zn-Mg-Cu). Door de aanwezigheid van koper, zink of magnesium bevattende precipitaten is de oxydehuid bij deze legeringen minder stabiel. Ook in dit geval heeft de aantasting weer voornamelijk plaats in de vorm van putcorrosie of bladdercorrosie. In figuur 6.5 is de aantasting van een legering uit de 2000-serie (Al-2024) en van een legering uit de 7000-serie (Al-7075) na een expositie in de buitenlucht van 1 tot 3 jaar (ref. [6.6]). De aantasting bestaat voornamelijk uit een vrij lichte vorm van putcorrosie (figuur 6.6). De omgeving van de expositie kan worden gekarakteriseerd als een mixture van landelijk-, industrie- en zeeomgeving (Delft). De invloed van de aantasting op de treksterkte en de breukrek van het geëxposeerde metaal is gegeven in figuur 6.7.

Aluminium en aluminiumlegeringen zijn, zoals reeds eerder is vermeld, zeer gevoelig voor verontreiniging in de atmosfeer, zoals stof en vuil, maar ook chloriden en zuurvormende gassen. Daardoor kunnen bij onbeschermd materialen ernstige vormen van lokale corrosie ontstaan.

3. Titanium

Titanium heeft een zeer goede weerstand tegen atmosferische corrosie. De beschermende oxydehuid, bestaande uit TiO_2 , is over vrijwel het gehele pH-gebied stabiel. Bij beschadiging van deze oxydehuid, bv. door krassen, wordt bij aanwezigheid van zuurstof weer een nieuwe oxydehuid gevormd. Verontreinigingen in de atmosfeer hebben weinig invloed op de weerstand tegen atmosferische corrosie.

4. Magnesium

Magnesium en magnesiumlegeringen hebben onder normale atmosferische omstandigheden (weinig verontreinigingen) een redelijke weerstand tegen corrosie. De beschermende hydroxydelaag, bestaande uit $Mg(OH)_2$ is echter gevoelig voor vocht. Treedt bijvoorbeeld in vochtige lucht condensatie op, dan kan deze beschermende laag snel worden aangetast, zeker wanneer er CO_2 en SO_2 als verontreiniging in de atmosfeer aanwezig is. De magnesiumhydroxyde-laag wordt dan omgevormd tot oplosbare magnesium bicarbonaten, -sulfaten of -sulfieten. Deze worden door regen snel weggespoeld. De corrosiesnelheid is dan vergelijkbaar met die van ongelegeerd staal (zie figuur 6.8 uit ref.[6.7]).

De corrosiesnelheid van magnesium wordt sterk beïnvloedt door verontreinigingen van bepaalde elementen in het materiaal. Vooral sporen koper, ijzer en nikkel hebben een desastreuze invloed op de corrosieweerstand. De corrosiesnelheid van magnesium met slechts 0.002 % Ni als verontreiniging is ca. 20 cm per jaar! (ref.[6.7]).

In een vliegtuigconstructie worden, voorzover nog toegepast, magnesium en magnesiumlegeringen altijd voorzien van een goede beschermlaag, zoals bv. een verfsysteem.

2.2 Bescherming tegen atmosferische corrosie

Bescherming tegen atmosferische corrosie is alleen mogelijk door te verhinderen dat er een rechtstreeks contact tussen metaal en omgeving is. Dit betekent in het algemeen dat het metaal van een kunstmatig aangebrachte beschermlaag moet worden voorzien. Dit kan zowel een organische beschermlaag zijn als een laag van een metaal dat niet, of veel minder gevoelig is voor atmosferische corrosie.

Constructies die niet aan de buitenlucht worden blootgesteld kunnen worden beschermd door het verlagen van de relatieve vochtigheid van de gebruiksomgeving. Ook voor tijdelijke opslag van een onbeschermd metaal in een magazijn kan deze maatregel worden toegepast. Daarnaast kan de aantasting door atmosferische corrosie worden beperkt door het metaaloppervlak regelmatig te reinigen. Dit geldt in het bijzonder voor aluminium- en magnesium legeringen. Opeenhopingen van stof en vuil, die vocht aantrekken en vasthouden, worden hierdoor voorkomen.

VI-3 Literatuur

- [6.1] H.G. Zelders : Corrosie en haar bestrijding.
Stam, Haarlem 1962.
- [6.2] P.J. Gellings : Introduction to Corrosion Prevention and
Control for Engineers. Delft University Press,
Delft, The Netherlands, 1976.
- [6.3] J.C. Scully : The Fundamentals of Corrosion. Pergamon Press,
Oxford, 2nd edition, 1975.
- [6.4] W.A. Schultze,
G.Bakker : Corrosie en bescherming tegen corrosie.
Collegedictaat, dln. I + II, Afdeling Metaalkunde,
TH-Delft, dec. 1975.
- [6.5] H.P. Godard et al : The Corrosion of Light Metals.
John Wiley and Sons, New York, 1967.
- [6.6] H.F. de Jong : Investigation of the Influence of Atmospheric
Exposition on the Mechanical Properties of Al-2024 T3
and Al-7075 T6 Sheet with various Surface Treatments.
Report VTH-210, Delft Univ. of Techn., Dept. of
Aerospace Eng., May 1976.
- [6.7] M.R. Bothwell : Magnesium; in: The Corrosion of Light Metals,
ed. by H.P. Godard, John Wiley and Sons,
New York, 1967.

VII VORMEN VAN LOKALE CORROSIE

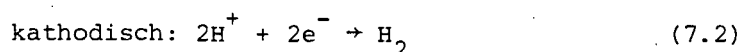
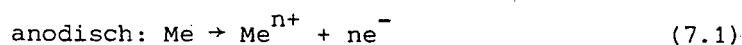
VII-1 Galvanische corrosie

1.1 Inleiding

In een constructie is het vaak onvermijdelijk dat verschillende materialen worden toegepast. Indien de constructie zodanig is uitgevoerd dat deze materialen geleidend met elkaar zijn verbonden (d.w.z. dat electronen transport van het ene materiaal naar het andere mogelijk is) dan kan in een corrosieve omgeving galvanische corrosie optreden. Galvanische corrosie wordt dan ook wel contact corrosie genoemd.

1.2 Principe van galvanische corrosie

Het principe van de galvanische corrosie berust op de werking van de kort-gesloten electrochemische cel (zie deel I). Als voorbeeld nemen we twee materialen, A en B, die, niet onderling verbonden, in dezelfde electrolyt oplossing zijn geplaatst. In een zure electrolyt oplossing zullen beide materialen in oplossing gaan, waarbij de anodische reactie de oxydatie van metaalatomen en de kathodische reactie de reductie van waterstof-ionen is:



Ter vereenvoudiging nemen we aan dat het oppervlak van beide materialen gelijk is ($O_A = O_B$) en dat de waterstofreductie reactie aan beide materialen met dezelfde snelheid verloopt:

$$i_{O, H_2} (A) = i_{O, H_2} (B) \quad (7.3).$$

Materiaal A neemt in de electrolytoplossing de corrosiepotentiaal $e_{\text{corr},A}$ aan met de daarbij behorende corrosiestroomdichtheid $i_{\text{corr},A}$.

Materiaal B heeft de corrosiepotentiaal $e_{\text{corr},B}$ en de corrosiestroomdichtheid $i_{\text{corr},B}$. In het algemeen zullen $e_{\text{corr},A}$ en $e_{\text{corr},B}$ niet aan elkaar gelijk zijn.

De situatie kan in een polarisatie diagram worden weergegeven, zie figuur 7.1, waarbij is aangenomen dat de corrosiepotentiaal van materiaal A lager is (meer negatief) dan die van materiaal B.

Worden de materialen A en B nu geleidend met elkaar verbonden dan zal zich voor het koppel (A,B) een nieuwe corrosiepotentiaal, $e_{\text{corr},(A,B)}$ instellen. Bij deze nieuwe potentiaal moet gelden dat de som van de anodische stroomdichtheden tegengesteld is aan de som van de kathodische stroomdichtheden. Immers, er wordt nog steeds geen stroom aan het systeem toegevoerd of afgevoerd.

Bij de nieuwe corrosiepotentiaal van het koppel (A,B) moet dus gelden:

$$\left[i_{\text{corr},A(B)} + i_{\text{corr},B(A)} \right] = - \left[i_{(H_2,A)} + i_{(H_2,B)} \right] \quad (7.4)$$

Zowel A als B hebben nu dezelfde corrosiepotentiaal maar de corrosie snelheid is voor beide materialen niet gelijk. Uit figuur 7.2 zien we dat de corrosiestroomdichtheid van materiaal A groter is dan voor de koppeling met B, ($i_{\text{corr},A(B)} > i_{\text{corr},A}$). Dit betekent dat materiaal A nu sneller wordt aangetast dan voor de koppeling. Het omgekeerde geldt voor materiaal B.

Algemeen geldt dat bij koppeling van twee verschillende materialen in een corrosief milieu, de corrosie van het materiaal met de laagste (meest actieve) corrosiepotentiaal wordt versneld, terwijl de corrosie van het materiaal met de hoogste (minst actieve) corrosiepotentiaal wordt vertraagd. (Op deze algemene regel zijn echter enkele uitzonderingen die in punt 1.5 worden behandeld.)

In het hiervoor gegeven voorbeeld is als electrolyt een zure oplossing genomen, waarin de materialen A en B oplossen met als kathodische reactie de reductie van waterstof. Uiteraard geldt de gegeven beschrijving ook voor materialen in een neutrale of alkalische oplossing.

In figuur 7.3 is de situatie geschetst voor twee materialen in een neutrale of alkalische oplossing. Hierbij is de kathodische reactie de reductie van zuurstof volgens de bekende reactievergelijking:



De corrosiestroomdichtheid wordt hierbij begrensd door de diffusie polarisatie van de zuurstofreductie reactie.

In veel gevallen zal bij galvanische corrosie de polarisatie van de reductie reactie (de kathodische reactie) overheersend zijn.

Een goede kennis van het polarisatiegedrag van de kathodische reactie in combinatie met de verschillende materialen is essentieel om het effect van bepaalde materiaal-milieu combinaties op de galvanische corrosie te kunnen voorspellen.

1.3 Praktische spanningsreeksen

De plaats die een bepaald materiaal inneemt in de theoretische electrochemische spanningsreeks is niet voldoende om een uitspraak te kunnen doen over het al dan niet optreden van galvanische corrosie. In de theoretische spanningsreeks wordt immers de potentiaal gegeven die een zuiver metaal aanneemt wanneer het is geplaatst in een oplossing van zijn eigen ionen (zie ook hoofdstuk II, punt 7). Dit zal in de praktijk weinig voorkomen. Ook worden in constructies meestal legeringen gebruikt in plaats van zuivere materialen. Daarnaast moet rekening worden gehouden met verschijnselen zoals bv. passivatie.

Daarom zijn de z.g. praktische spanningsreeksen opgesteld. In deze reeksen worden de materialen gerangschikt naar de corrosiepotentiaal die zij in een bepaald corrosief milieu aannemen. Een dergelijke praktische spanningsreeks is dan ook alleen geldig in dat bepaalde milieu. In een ander milieu zal de volgorde van de materialen i.h.a. weer anders zijn.

Deze praktische spanningsreeksen zijn in veel corrosiehandboeken voor een uitgebreid scala van corrosieve milieu's te vinden. Een voorbeeld is gegeven in figuur 7.4 uit lit. [7.1], waarin de corrosiepotentialen van een aantal materialen in een chloorionen bevattende oplossing is gegeven.

Het gevaar van het optreden van galvanische corrosie neemt toe naarmate de corrosiepotentialen van de gebruikte materialen verder uit elkaar liggen. In de praktijk worden de materialen dan ook vaak ingedeeld in bepaalde groepen of klassen. Binnen zo'n groep zijn de potentiaal verschillen tussen de materialen gering. Materialen uit dezelfde groep kunnen dan ook in een niet al te corrosieve omgeving in combinatie met elkaar worden gebruikt zonder ernstig gevaar voor galvanische corrosie. Een voorbeeld van een dergelijke indeling in groepen van een aantal in de vliegtuigbouw veel toegepaste materialen is gegeven in figuur 7.5 uit lit. [7.2].

Meer uitgebreide praktische spanningsreeksen zijn gegeven in de figuren 7.6 en 7.7 uit resp. lit. [7.1] en lit. [7.3]. In deze spanningsreeksen wordt

het gevaar voor galvanische corrosie bij combinatie van twee materialen uitgedrukt in een getal. Hoe groter dit getal is, hoe groter de kans op het optreden van galvanische corrosie (en ook hoe ernstiger de aantasting is).

1.4 Factoren die de galvanische corrosie beïnvloeden

Er zijn vele factoren die het ontstaan en de omvang van galvanische corrosie beïnvloeden. Enkele van de meest belangrijke factoren zullen nu kort worden besproken.

a. Het afstandseffect

In het voorgaande is verondersteld dat de inwendige weerstand van de electrolytoplossing te verwaarlozen is. Is deze inwendige weerstand niet te verwaarlozen dan ontstaat in de oplossing een potentiaalverschil ter grootte $I \cdot R_i$, waarin I de stroomsterkte in de kortgesloten cel is. De elektroden A en B in het in 2.2 gegeven voorbeeld zullen nu, na met elkaar te zijn verbonden, niet dezelfde potentiaal krijgen, maar hun potentialen zullen een onderling verschil hebben van $I \cdot R_i$ volt. Hierdoor wordt de corrosiesnelheid beïnvloedt. De corrosiesnelheid van elektrode A zal iets minder toenemen, die van elektrode B zal iets minder afnemen.

In de praktijk manifesteert de invloed van de weerstand van het corrosieve medium zich in het z.g. afstandseffect. Hoe groter de afstand is die door de ionen in de oplossing moet worden afgelegd, hoe groter ook de weerstand is die zij ondervinden. De aantasting door galvanische corrosie zal dan ook het sterkst zijn vlak bij de contactplaats van de beide materialen.

In electrolytoplossingen met een hoge weerstand zoals bv. zuiver water, kan de aantasting beperkt blijven tot de directe omgeving van de contactplaats. Dit kan dan een zeer sterke groef- of snedevormige aantasting veroorzaken. In figuur 7.8 is de aantasting door galvanische corrosie te zien van een pomphuis vervaardigd uit een magnesium-legering en een deksel bestaande uit een Al-2024 legering. Omdat dit onderdeel met een verflaag was bedekt is ook in dit geval de aantasting beperkt gebleven tot de directe omgeving van de contactplaats.

b. De invloed van de omgeving

Ook bij de omgevingsinvloed speelt de geleidbaarheid van het electrolyt weer een grote rol. Onder atmosferische omstandigheden kan galvanische corrosie al optreden indien de constructie is bedekt met een dunne vochtfilm. In de kustgebieden zal deze vochtfilm opgeloste zouten bevatten en daardoor een hogere geleidbaarheid hebben (nog afgezien van de verdere invloed van chloorionen op de corrosie). Ook in industriegebieden en in een stadsomgeving zullen de in de atmosfeer aanwezige verontreinigingen de vochtfilm beter geleidend maken en daardoor het optreden van galvanische corrosie bevorderen. Naast de geleidbaarheid van de vochtfilm spelen ook de pH en de intensiteit van de neerslag een grote rol. Bevindt de constructie zich in een stromend medium dan kan de stromingssnelheid van invloed zijn (lit. [7.4]).

c. De invloed van de temperatuur

De temperatuur heeft ook bij galvanische corrosie een grote invloed. Niet alleen worden bij verhoging van de temperatuur de corrosieprocessen versneld, ook de electrodepotentialen worden door de temperatuur gewijzigd. In figuur 7.9 zijn de electrodepotentialen van een aantal materialen in belucht zee-water van verschillende temperaturen gegeven (lit. [7.5]). Hierin is te zien dat bij verhoging van de temperatuur de electrodepotentiaal meer negatief (actiever) wordt. Deze potentiaalverandering is echter niet voor alle materialen hetzelfde, waardoor ook de onderlinge rangschikking van de materialen kan veranderen.

d. Invloed van de oppervlakteverhouding

Bij galvanische corrosie is de verhouding van het oppervlak van beide verbonden materialen van groot belang, zeker bij goed geleidende electrolytoplossingen (het z.g. area effect).

In figuur 7.10 is de situatie geschetst waarin bij het in punt 1.1 behandelde voorbeeld het oppervlak van de electrode B (kathode) 10 maal zo groot als het oppervlak van de electrode A (anode) is. Omdat de oppervlakken van beide electrodes niet gelijk zijn kunnen we in het polarisatiediagram niet meer werken met de stroomdichtheid (i) maar moeten de stroomsterktes (I) worden uitgezet.

Vergeleken met het vorige voorbeeld is nu

$$I_{\text{corr},B} = 10 \times i_{\text{corr},B} \text{ en } I_{\text{corr},A} = i_{\text{corr},A} \quad (\text{voor de koppeling})$$

Na koppeling zijn de resp. stroomsterktes

$$I_{\text{corr},A(B)} \text{ en } I_{\text{corr},B(A)} \quad (\text{zie fig. 7.10}).$$

Voor de kleine anode A betekent dit een zeer hoge $i_{\text{corr},A(B)}$, voor de veel grotere kathode B een relatief lage $i_{\text{corr},B(A)}$.

Bij koppeling van een kleine anode aan een grote kathode zal de anode dus zeer snel corroderen. Een grote anode gekoppeld aan een kleine kathode heeft een relatief lage aantastingssnelheid van de anode tot gevolg.

1.5 Galvanische corrosie bij een actief-passief koppel

Bij het voorspellen van galvanische corrosie bij koppeling van een actief en een passiverbaar materiaal is enige voorzichtigheid geboden. Wanneer het passieve gebied van het passiverbare materiaal begint bij een potentiaal die negatiever (meer actief) is dan de evenwichtspotentiaal van het koppel, dan zal spontane passivatie van het passiverbare materiaal optreden, ook al is dit materiaal anodisch ten opzichte van het andere materiaal. Door deze passivatie neemt de aantastingssnelheid van dit materiaal zeer sterk af. In figuur 7.11 is deze situatie geschetst. Dit verschijnsel doet zich overigens alleen voor bij het metalen titanium en chroom in het geval dat zij worden gekoppeld aan platina (in een ontluchte, zure oplossing).

In de praktijk wordt hiervan wel gebruik gemaakt door titanium en chroom te legeren met een gering percentage platina. Deze legering is dan bestand tegen kokende H_2SO_4 - en HCl -oplossingen met een concentratie tot 10 % (lit. [7.6]).

Bij alle overige passiverbare materialen treedt dit verschijnsel niet op en neemt de corrosiesnelheid bij koppeling met een meer edel materiaal dan ook toe.

1.6 Bescherming tegen galvanische corrosie

De beste manier om galvanische corrosie te voorkomen is het kiezen van materialen die in het gebruiksmilieu ongeveer dezelfde potentiaal hebben.

De praktische spanningsreeksen kunnen bij deze materiaalkeuze van groot nut zijn. Overigens moet men er wel op bedacht zijn dat een zeer klein potentiaalverschil (ca. 5 mV) al voldoende kan zijn om galvanische corrosie te veroorzaken, al zal de aantastingssnelheid bij een dergelijk gering verschil klein zijn.

In veel gevallen zal het uit andere dan corrosie-eisen niet te vermijden zijn dat materialen met meer uiteenlopende corrosiepotentialen worden toegepast. In deze gevallen moeten de materialen zo mogelijk ten opzichte van elkaar elektrisch geïsoleerd worden. Dit kan bv. door een kunststof tussenlaag aan te brengen of door het toepassen van een sealant.

Bij bouten en moeren kunnen kunststofonderleggingen worden gebruikt, of zowel boutkop als moer kunnen worden bedekt met sealant.

Bij sommige constructies (bv. lasverbindingen) zal het niet mogelijk zijn een isolerende tussenlaag aan te brengen. Bescherming tegen galvanische corrosie kan dan bv. worden bereikt door het aanbrengen van een goed afsluitende verflaag of coating. Deze laag moet in ieder geval het kathodische materiaal goed bedekken omdat anders bij beschadiging van de coating op het anodische materiaal het eerder genoemde oppervlakte-effect gaat optreden.

Het oppervlakte-effect speelt ook een grote rol bij klink- en boutverbindingen. Bij het gebruiken van verbindingsmiddelen die anodisch zijn ten opzichte van de verbonden materialen zullen deze, indien ze niet op de een of andere manier zijn beschermd, zeer snel worden aangetast waardoor de sterkte van de verbinding wordt verminderd.

1.7 Nuttige toepassingen van galvanische corrosie

Het principe van de galvanische corrosie wordt vaak gebruikt om een materiaal tegen corrosie te beschermen. Het te beschermen materiaal wordt dan de kathode gemaakt in een galvanisch koppel. Dit kan bv. door het te bedekken met een dun laagje van een onedeler materiaal (cladding of plateren) of door het op een andere manier geleidend te verbinden met dit onedele materiaal (opofferings elektroden). Omdat hierbij het te beschermen materiaal de kathode wordt gemaakt spreekt men wel van kathodische bescherming.

In punt 1.1 hebben we gezien dat de corrosiepotentiaal van de kathode na de koppeling lager is dan voor de koppeling. Door het kiezen van een geschikte anode kan de potentiaal van de kathode zover worden verlaagd dat deze in het passieve of immune gebied komt te liggen, waardoor de corrosie van de kathode stopt.

Staal wordt vaak tegen corrosie beschermd door het te bedekken met een dun laagje zink, het zg. verzinken. In de vliegtuigbouw worden stalen onderdelen en verbindingsmiddelen vaak gecadmeerd. De cadmium-laag is anodisch t.o.v. staal, maar heeft vrijwel dezelfde corrosiepotentiaal als de aluminium legeringen uit de 2000- en 7000-serie. Hierdoor wordt niet alleen het stalen onderdeel tegen corrosie beschermd, maar wordt ook galvanische corrosie tussen het aluminium en het stalen onderdeel voorkomen.

Vanwege de milieuproblemen die ontstaan bij het gebruik van cadmium wordt de rol van het cadmium bij het beschermen van staal meer en meer overgenomen door aluminium. Door nieuwe technieken bij het langs electrolytische weg bedekken van staal met een dun laagje aluminium (aluminiseren) zijn de toepassingsmogelijkheden van deze beschermingsmethode sterk toegenomen (lit. [7.7]). Grote staalconstructies, zoals schepen, booreilanden en pijpleidingen, worden vaak tegen corrosie beschermd door ze geleidend te verbinden met zg. opofferingsselectroden. Deze bestaan vaak uit zink- of magnesium legeringen. Deze opofferingsselectroden moeten in veel gevallen na enige tijd worden vervangen door nieuwe.

De corrosiegevoelige aluminium legeringen uit de 2000- en 7000-serie worden vaak bedekt met een dunne laag van een aluminium-legering die anodisch is t.o.v. het basismateriaal. De dikte van deze laag is meestal 2 - 5 % van de dikte van het basismateriaal (fig. 7.12). Deze laag wordt bij het walsen van de plaat aangebracht. Smeeddelen en bewerkte delen kunnen dus niet op deze manier worden beschermd. Deze beschermingslaag (ook wel cladlaag of plateerlaag genoemd) heeft op zich al betere corrosie-eigenschappen dan het basismateriaal maar geeft bovendien kathodische bescherming in het geval dat de cladlaag door bv. een kras zodanig is beschadigd dat het basismateriaal aan het corrosieve milieu wordt blootgesteld (figuur 7.13).

VII-2 Corrosie door verschil in milieu

2.1 Inleiding

Bij galvanische corrosie wordt de lokale aantasting veroorzaakt doordat twee verschillende materialen in hetzelfde milieu met elkaar zijn verbonden. Lokale aantasting kan echter ook plaatsvinden indien er slechts één materiaal wordt toegepast, maar er plaatselijke verschillen in de samenstelling van het corrosieve milieu en/of de temperatuur verdeling aanwezig zijn of tijdens het verloop van het corrosieproces worden gevormd.

Bij temperatuurverschillen spreekt men van een temperatuurcel (Eng.: differential temperature cell). Dit type corrosiecel komt vooral voor bij warmtewisselaars, verwarmingsketels e.d., waar grote verschillen in temperatuur tussen de verschillende delen van de constructie kunnen voorkomen. Afhankelijk van het soort materiaal kan het koude deel anodisch zijn ten opzichte van het warme deel, of omgekeerd. In de gevallen waar het koude en het warme deel geleidend met elkaar zijn verbonden kan door het potentiaalverschil het anodische deel versneld in oplossing gaan.

Bij verschillen in concentratie van het corrosieve milieu spreekt men van een concentratiecel (Eng.: concentration cell). De verschillen in concentratie van het milieu kunnen van velerlei aard zijn. Er kunnen verschillen in zoutconcentratie zijn, in de hoeveelheid opgeloste zuurstof, verschillen in concentratie van bv. inhibitoren kunnen voorkomen, maar ook verschillen in de pH of de concentratie van opgeloste metaalionen in de vloeistof. Het is niet noodzakelijk dat deze verschillen al vanaf het begin aanwezig zijn. Vaak ontstaan zij door de corrosiereacties, die daardoor op hun beurt weer worden versneld. Dit is dan ook de reden dat bij deze typen corrosie de aantasting, na een meestal vrij lange initiatieperiode waarin de verschillen worden opgebouwd, steeds sneller en intensiever wordt.

Een van de belangrijkste typen van de concentratiecel is de zg. beluchtingscel (Eng.: differential aeration cell). Bij dit type cel bestaan er plaatselijke verschillen in de hoeveelheid in de vloeistof opgeloste zuurstof. De beluchtingscel speelt een belangrijke rol bij de initiatie van verschillende vormen van lokale corrosie, zoals spleetcorrosie, filiform

corrosie en bondline corrosie. Het principe van de corrosie door een beluchtingscel zal dan ook wat uitgebreider worden besproken.

2.2 Het principe van de beluchtingscel

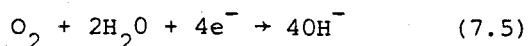
Zoals reeds in het voorgaande is gezegd ontstaat een beluchtingscel door plaatselijke verschillen in de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het corrosieve milieu. In het algemeen wordt de zuurstof in de vloeistof aangevoerd vanuit de omgevingslucht via het vloeistofoppervlak. Op sommige plaatsen, bv. bij spleten en onder verontreinigingen op het oppervlak zal deze zuurstoftoevoer minder gemakkelijk verlopen dan op andere plaatsen. Wordt nu door corrosieprocessen (bv. de reductie van zuurstof) de in de vloeistof opgeloste zuurstof verbruikt, dan zal na verloop van enige tijd op deze plaatsen een lagere zuurstofconcentratie ontstaan.

In figuur 7.14a is een dergelijke beluchtscel geschetst. Twee elektroden A en B (van hetzelfde materiaal) zijn geplaatst in een elektrolyt bestaande uit een verdunde NaCl-oplossing. Het zuurstofgehalte van de vloeistof waarin elektrode A is geplaatst is hoger dan dat van de vloeistof waarin elektrode B is geplaatst.

Beide elektroden worden aangetast volgens de (anodische) reactie:



De kathodische reactie is in dit geval de zuurstofreductie reactie volgens de reactievergelijking:

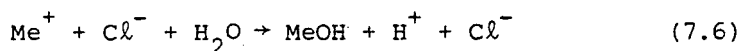


De corrosiepotentiaal en de corrosiestroomdichtheid van elke elektrode wordt bepaald door de grensstroomdichtheid i_g van de kathodische reactie. Deze is voor de elektrode A in de zuurstofrijke vloeistof veel groter dan die voor elektrode B in de zuurstofarme vloeistof.

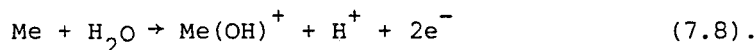
De corrosiepotentiaal (e_{corr}) en de corrosiestroomdichtheid (i_{corr}) van elektrode A zijn dan ook hoger dan die van elektrode B (zie ook figuur 7.14a). Dit betekent dat in eerste instantie elektrode A sneller wordt aangetast dan elektrode B.

Worden de elektroden A en B nu met elkaar verbonden dan ontstaat de situatie

die is weergegeven in figuur 7.14b. Beide electroden hebben nu dezelfde corrosiepotentiaal $e_{\text{corr,A,B}}$ en dezelfde corrosiestroomdichtheid $i_{\text{corr,A,B}}$ (en dus ook dezelfde corrosiesnelheid). Deze situatie blijft echter niet lang bestaan. Het grootste deel van de kathodische reactie (de reductie van zuurstof) vindt namelijk plaats aan electrode A in de zuurstofrijke omgeving. Door de sterke stijging van de productie van OH^- -ionen (zie reactievergelijking 7.5) stijgt in de zuurstofrijke vloeistof de pH. Een van de gevolgen van deze stijging van de pH is dat de passiveringspotentiaal (e_{pass}) daalt evenals de kritische stroomdichtheid (i_{krit}) (zie ook hoofdstuk II, punt 6 en 8). Op een bepaald ogenblik zal de pH zover zijn gestegen (en daarmee e_{pass} gedaald) dat de electrode A spontaan wordt gepassiveerd (vooropgesteld dat het materiaal passiverbaar is). De corrosiestroomdichtheid (en daarmee de aantastingssnelheid van deze electrode) neemt nu af tot $i_{\text{corr}} = i_{\text{pass}}$. Electrode B blijft in de actieve toestand en blijft dan ook oplossen. In de vloeistof waarin electrode B is geplaatst daalt nu de pH. Dit wordt veroorzaakt door de hydrolyse van het gevormde metaal zout waarbij waterstofionen vrijkomen:



Andere reacties die waterstofionen produceren zijn de hydrolyse van metaalionen volgens de reactie



Door de verzuring van het milieu is passivatie van de electrode dus niet mogelijk (zie ook figuur 14c). Er is nu een passief-actief element ontstaan. In dit voorbeeld zijn de vloeistoffen, waarin de electroden A en B zijn geplaatst van elkaar gescheiden. Door de electrode reacties ontstaat in de zuurstofrijke vloeistof een overschot aan negatieve lading (OH^-) en in de zuurstofarme vloeistof een overschot aan positieve lading (H^+). In de praktijk zullen de beide milieus vaak wel met elkaar in verbinding staan en zal de ladingsongelijkheid migratie van ionen tot gevolg hebben. Bij de behandeling van spleetcorrosie en putcorrosie zal dit verder worden behandeld.

Het zijn vooral de passiverbare materialen waarbij corrosie door verschil in beluchting een belangrijke rol kan spelen. Bij een passiverbaar materiaal kan een actief-passief corrosie-element worden gevormd. In het geval van een aanvankelijk al gepassiveerd materiaal kan door de daling van de pH in de zuurstofarme vloeistof de passieve laag worden opgelost waardoor eveneens een actief-passief element ontstaat.

2.3 Enkele vormen van corrosie door verschil in beluchting

Behalve de reeds eerder genoemde vormen van lokale corrosie waarbij corrosie door verschil in beluchting een rol speelt en die afzonderlijk zullen worden besproken, zoals spleetcorrosie, putcorrosie, bondline corrosie, corrosie onder deklagen etc, zijn er enkele specifieke vormen van lokale corrosie door verschil in beluchting zoals waterlijnkorrosie en corrosie onder afzettingen.

Bij de waterlijnkorrosie van bv. staal is de vloeistof op de scheidingslijn water-lucht rijker aan zuurstof dan in het daaronder gelegen deel (bv. door de vorming van een vloeistof meniscus of een dunne vochtfilm door wisselend niveau van de vloeistof). De zuurstofreductie reactie kan dan ook in het lucht-vloeistof grensgebied sneller verlopen dan in het gebied daaronder. Door de afzetting van corrosieproducten op de scheidingslijn vloeistof-lucht ontstaat daar een gebiedje met een vrijwel stilstaande vloeistof die zuurstofrijk is. Conform het in het voorgaande behandelde zal hier de pH stijgen waardoor passivatie van het staal in dit gebied op zal treden. Vlak daaronder zal dan een gebied zijn met een versnelde anodische aantasting.

In tegenstelling tot de gevoelsmatige verwachting zal bij corrosie van een staalconstructie die gedeeltelijk in het water staat (of bv. gedeeltelijk gevuld is met water) de aantasting vooral plaatsvinden in het gebied vlak onder de waterlijn.

Bij corrosie onder afzettingen (vuil, aangroei e.d.) wordt de toevoer van zuurstof naar de vochtfilm onder de afzettingen bemoeilijkt. Dit gedeelte zal dan door de hiervoor beschreven reacties niet kunnen passiveren (of in geval van een oorspronkelijk passief materiaal kan de passieve laag worden aangetast) waardoor weer een actief-passief corrosie element ontstaat.

VII-3 Spleetcorrosie

3.1 Inleiding

In veel constructies zijn door de toegepaste fabricagemethoden (klinken, puntlassen etc.) spleten aanwezig (figuur 7.15). Ook door de maattoleranties van verschillende onderdelen kunnen spleten ontstaan, evenals bij bv. bevestigingsmiddelen (denk bv. aan de spleet die soms ontstaat bij verzonken V-nagels of bij bouten). In sommige gevallen is het bestaan van spleten overmijdelijk, bijvoorbeeld bij onderdelen die ten opzichte van elkaar moeten kunnen bewegen.

In al deze gevallen kan in een corrosieve omgeving spleetcorrosie voorkomen. Een uitvoerige bespreking van het verschijnsel spleetcorrosie is ondermeer gegeven in lit. [7.8].

3.2 Principe van spleetcorrosie

Het ontstaan van spleetcorrosie kan in het algemeen worden onderverdeeld in vier verschillende fasen:

- a: het ontstaan van een beluchtingscel
 - b: het toenemen van de zoutconcentratie en het afnemen van de pH in de spleet
 - c: depassivatie van het materiaal in de spleet
 - d: steeds sneller verlopende aantasting van het materiaal in de spleet.
- In figuur 7.16 zijn deze vier fasen aangegeven (lit. [7.8]). Deze vier fasen zullen nu kort worden besproken.

a. Het ontstaan van een beluchtingscel

Het ontstaan van een beluchtingscel is in VII-2 reeds uitgebreid behandeld. Ook in die gevallen waarin het materiaal, ook in de spleet, is gepassiveerd en de corrosiestroomdichtheden dus erg laag zijn, zal na verloop van tijd de zuurstof in de oplossing in de spleet zijn verdwenen, waarna de volgende fase kan beginnen.

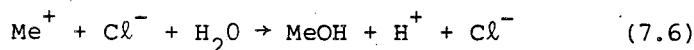
b. Het toenemen van de zoutconcentratie en de verzuring van het milieu in de spleet

Nadat in de spleet de zuurstof is verbruikt kan de kathodische reactie, de

reductie van zuurstof, daar niet meer plaatsvinden. Buiten de spleet kan deze reactie echter ongehinderd doorgaan. Omdat de hoeveelheid zuurstof in de spleet in veel gevallen gering is ten opzichte van de hoeveelheid vloeistof buiten de spleet, zal de totale reductie van zuurstof niet of nauwelijks verminderen door het verdwijnen van het aandeel van de reactie in de spleet. Dit betekent dat ook de anodische oplossing van het materiaal met vrijwel dezelfde snelheid zal blijven doorgaan.

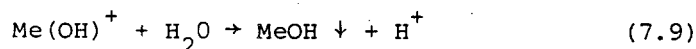
Ook in de spleet zullen dus de metaalatomen als positief geladen ionen in oplossing gaan. Deze toename van de positieve lading wordt echter niet langer gecompenseerd door de vorming van OH^- -ionen door de zuurstofreductie reactie. Het overschot aan positieve lading veroorzaakt een migratie van negatief geladen deeltjes, bv. Cl^- -ionen, naar de vloeistof in de spleet. In de spleet ontstaat dus een hogere zoutconcentratie dan in de vloeistof buiten de spleet.

De chloorionen vormen met de opgeloste metaalionen metaalchloride. De meeste metaalzouten dissociëren echter gemakkelijk in water tot een hydroxyde en een vrij zuur:



In veel gevallen is het hydroxyde onoplosbaar en slaat neer. Door de hydrolyse daalt de pH van de vloeistof in de spleet. Deze verlaging van de pH wordt nog versterkt door de in punt VII-2 reeds genoemde hydrolyse van metaalionen (reactie 7.7) en/of de directe anodische oxydatie van het metaal volgens de reactievergelijking (7.8).

De bij deze reactie gevormde $\text{Me}(\text{OH})^+$ -ionen reageren met water en vormen daarbij weer (onoplosbaar) metaalhydroxyde:



De pH van de vloeistof in de spleet kan dalen tot zeer lage waarden, afhankelijk van het materiaal. Bij staal zijn pH-waarden van 0.5 tot 1 gemeten (lit. [7.8]).

c. Depassivatie van het metaal in de spleet

Door de lage pH en de hoge chloorconcentratie zal de passieve laag op het materiaal in de spleet worden aangetast (vooropgesteld dat het materiaal zich

in de begintoestand in de passieve conditie bevond). Deze aantasting zal vaak in de vorm van putcorrosie plaatsvinden. De meest kwetsbare plaatsen in de passieve laag worden het eerst aangetast. De weerstand van de passieve laag tegen aantasting bepaalt voor een belangrijk deel de duur van de initiatieperiode (fase a t/m c). Afhankelijk van het materiaal, het corrosieve medium en de kwaliteit van de passieve laag kan deze initiatieperiode enkele maanden tot meer dan een jaar bedragen.

d. De propagatie van de corrosie

Nadat de aantasting eenmaal op gang is gekomen, zal deze met een toenemende snelheid verlopen. De oplossnelheid van het materiaal in de spleet wordt grotendeels bepaald door de kathodische reactie buiten de spleet. De aanvankelijk meestal putvormige aantasting kan zich uitbreiden tot een meer algemene aantasting. De verhouding van het materiaaloppervlak binnen en buiten de spleet speelt een belangrijke rol in de aantastingssnelheid, evenals een aantal andere factoren zoals de spleetgeometrie en de samenstelling van het corrosieve medium buiten de spleet (en daarbinnen).

3.3 Enkele factoren die een rol spelen bij spleetcorrosie

Van de vele factoren die van invloed zijn bij spleetcorrosie zullen enkele kort worden besproken.

a. Vorm en afmetingen van de spleet

De vorm en afmetingen van een spleet zijn bepalend voor het al dan niet optreden van spleetcorrosie. Is de spleet breed genoeg (meer dan ca. 2 à 3 mm) dan kan bij een niet al te diepe spleet voldoende zuurstof naar binnen diffunderen om spleetcorrosie te voorkomen. Bij diepe spleten zal aan het eind van de spleet toch een tekort aan zuurstof ontstaan, ook al is de spleet betrekkelijk breed, waardoor daar toch spleetcorrosie kan optreden.

In het algemeen kan worden gesteld dat voor het optreden van spleetcorrosie de spleet breed genoeg moet zijn om het binnendringen van vloeistof mogelijk te maken (enkele honderdsten van een millimeter zijn hiervoor al voldoende) en smal genoeg om de diffusie van zuurstof (of het verversen van de vloeistof in de spleet door stroming in de vloeistof) tegen te gaan. Daarnaast is de

diepte van de spleet een belangrijke factor. In lit. [7.9] wordt uitgebreid ingegaan op de invloed van de spleetgeometrie.

b. De samenstelling van het corrosieve medium

De samenstelling van het corrosieve medium is uiteraard van invloed op het ontstaan van spleetcorrosie en de aantastingssnelheid. Van groot belang is de aanwezigheid van chloorionen in de vloeistof. Zelfs kleine concentraties kunnen al schadelijk zijn omdat de concentratie in de spleet snel toeneemt. Over de oorzaken van de zeer schadelijke invloed van chloorionen op de oxydehuid van een materiaal bestaan verschillende theoriën. Bij de bespreking van putcorrosie zal hier wat dieper op worden ingegaan.

Daarnaast is ook de initiële zuurstofconcentratie in het medium van belang in verband met het al dan niet kunnen ontstaan van een beluchtingscel. Ook de toevoeging van inhibitoren (zowel anodische als kathodische) en het geleidingsvermogen van het electrolyt zullen invloed hebben op het ontstaan van spleetcorrosie en de aantastingssnelheid.

3.4 Gevoeligheid voor spleetcorrosie van verschillende materialen

Niet alle materialen zijn in dezelfde mate gevoelig voor spleetcorrosie. Het zijn vooral die materialen die hun weerstand tegen corrosie in een bepaald milieu ontleen aan een passieve laag, die bijzonder gevoelig zijn voor spleetcorrosie. In deze categorie vallen ondermeer de verschillende aluminium- en roestvast staal legeringen. Bij materialen die in een bepaald milieu in de actieve toestand verkeren is spleetcorrosie in het algemeen een minder ernstig probleem. Weliswaar zal ook in deze gevallen in de spleet verzuring op kunnen treden, waardoor de aantastingssnelheid in de spleet wat groter kan worden, maar in dit geval kan ook aan het materiaal buiten de spleet de anodische reactie ongehinderd voortgang vinden. Het verschil in aantastingssnelheid van het materiaal in en buiten de spleet blijft dan ook beperkt.

Het in hoofdstuk VII-2.2 genoemde verschijnsel dat tengevolge van corrosie door verschil in beluchting één van de elektroden spontaan passiviert, is theoretisch ook bij spleetcorrosie mogelijk. In de praktijk zal het echter weinig voorkomen. In de meeste gevallen zal het oppervlak van het materiaal in de spleet klein zijn ten opzichte van het materiaal oppervlak buiten de

spleet. Hierdoor zal de corrosiepotentiaal van het systeem maar weinig worden beïnvloedt door de corrosiepotentiaal die zich in de spleet zou instellen indien er geen geleidende verbinding zou zijn. Ook de samenstelling van het milieu buiten de spleet (toename van de OH^- -ionenconcentratie waardoor de passiveringspotentiaal daalt) zal door de corrosie in de spleet nauwelijks worden beïnvloedt.

3.5 Bescherming tegen spleetcorrosie

Spleetcorrosie kan worden voorkomen door te vermijden dat zich in de constructie spleten bevinden of door het binnendringen van vocht in aanwezige spleten te voorkomen. Bij een vliegtuigconstructie, waarin op ruime schaal klinkverbindingen worden toegepast, is het aanwezig zijn van spleten onvermijdelijk. In dit geval moet worden getracht het binnendringen van vocht te voorkomen door spleten en naden af te dichten met een sealant. Bij lapnaden wordt wel het gehele materiaaloppervlak in de lapnaad voorzien van een sealing (faying surface sealing). Bij klinknagels wordt in veel gevallen het zg. nat klinken toegepast, waarbij vòòr het klinken de nagel en/of het gat met een sealant wordt ingesmeerd. Ook eventuele galvanische corrosie wordt hierdoor voorkomen. Van groot belang is ook een goede drainage waardoor het eventuele vocht wordt afgevoerd, voordat het in de spleten kan penetreren.

VII-4 Putcorrosie

4.1 Inleiding

Putcorrosie is een vaak zeer ernstige vorm van lokale corrosie. Het kenmerkt zich door het ontstaan van een, in dwarsdoorsnede gezien, putvormige aantasting van het materiaal waarbij de diameter van de put in het algemeen gelijk of kleiner is dan de diepte van de put (figuur 7.17). Hoewel het totale materiaalverlies bij putcorrosie in het algemeen slechts zeer klein is, kan het materiaal door putcorrosie geheel geperforeerd worden. Dit heeft uiteraard vooral bij pijpleidingen, drukvaten en vloeistofcontainers zeer ernstige gevolgen. Naast het gevaar voor perforatie van het materiaal door putcorrosie kan ook door spanningsconcentratie ter plaatse van de put een vermoeiings- of spanningscorrosiescheur ontstaan. In de vliegtuigbouw speelt dit waarschijnlijk een belangrijker rol dan het gevaar voor perforatie. In figuur 7.18 is een rotorblad van een heli-copter te zien dat bezweken is tengevolge van een vermoeiings-scheur die ter plaatse van een corrosieput was ontstaan.

Putcorrosie doet zich vooral voor bij materialen die bedekt zijn door de een of andere beschermlaag. In het bijzonder de gepassiveerde metalen zijn gevoelig voor putcorrosie onder omstandigheden waarbij de oxydehuid over het algemeen stabiel is. De beschermlaag kan echter plaatselijk beschadigingen vertonen of door agressieve stoffen uit de omgeving (vooral halogeen ionen) worden aangetast. Ter plaatse van de beschadiging of aantasting ontstaat dan een lokaal passief-actief element, waardoor de putcorrosie wordt geïnitieerd. Bij actieve materialen (actief in het bewuste milieu) kan putcorrosie worden veroorzaakt door bv. plaatselijke bevochtiging van het materiaal (condensvorming) of door het ontstaan van een beluchtingscel door bv. verontreinigingen op het oppervlak van het materiaal.

4.2 Principe van het putcorrosieproces

In het algemeen kan het putcorrosieproces worden onderverdeeld in twee fasen: de putinitiatiefase en de putpropagatie of putgroeifase.

In de initiatiefase wordt het lokale passief-actief element gevormd door aantasting van de beschermende laag en/of verandering van het lokale milieu. In de propagatiefase vindt de aantasting van het onderliggende materiaal plaats.

op beide fasen zal in het volgende iets dieper worden ingegaan.

a. de putinitiatiefase

Het verloop van de initiatiefase is ondermeer afhankelijk van het type beschermelaag op het materiaal. Is het materiaal beschermd door een organische deklaag (bv. een verfsysteem) of een metallische deklaag (bv. een cladlaag of een cadmiumlaag) dan zal eerst deze laag moeten worden verbroken. In veel gevallen zal dit gebeuren in de vorm van een plaatselijke beschadiging van de deklaag door bv. een kras of door slijtage of verwerking. Is het onderliggende materiaal in het betreffende milieu actief, dan kan een lokaal element worden gevormd. Afhankelijk van de aard en de samenstelling van de deklaag kan vervolgens putcorrosie optreden. In de punt 4.4 zal op de rol van de deklaag iets verder worden ingegaan. Is het onderliggende materiaal passief, dwz. bedekt met een in het bewuste milieu stabiele oxydehuid, dan zal eerst deze passieve laag moeten worden verbroken of aangetast.

De meeste in de vliegtuigbouw gebruikte materialen, zoals de Al, Ti, Fe en r.v.s. legeringen, danken hun corrosie resistentie aan een beschermende oxydehuid, de passieve laag. In de inleiding is reeds opgemerkt dat juist deze metalen zeer gevoelig zijn voor putcorrosie. De passieve laag wordt door het milieu (waarin deze laag overigens stabiel is) plaatselijk aangetast.

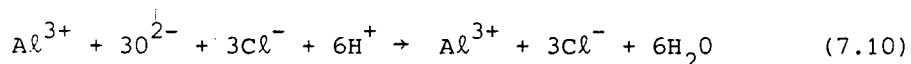
Voor het initiatieproces bij passieve materialen bestaan verschillende theorieën. Deze kunnen worden onderverdeeld in adsorptie, substitutie en mechanische theorieën.

Een van de adsorptie theorieën is de theorie van Hoar (lit. [7.10]). Deze stelt dat een aantal halogeen-ionen (Cl^- , F^- , J^- of B^-) gezamenlijk adsorberen rond een metaal-ion in de oxydehuid, bij voorkeur op een plaats waar een anion ontbreekt of een andere vakature in de oxydelag aanwezig is.

Het aldus gevormde complexe ion zal gemakkelijker in oplossing gaan dan andere, in de oxydehuid aanwezige ionen. Het op deze manier uit de oxydehuid weggehaalde metaal-ion zal door een ander worden vervangen, waarna het proces zich kan herhalen. De tweede keer zal minder energie kosten dan de eerste keer omdat de elektrische veldsterkte toeneemt naarmate de oxydehuid dunner wordt. Dit elektrisch veld zorgt voor de aanvoer van de kat ionen naar het grensvlak van de oxydehuid en het milieu. Naarmate de oxydehuid dunner wordt zal het proces steeds sneller gaan verlopen tot er uiteindelijk een porie in de oxydehuid is ontstaan. De theorie van Hoar is schematisch weergegeven in figuur 7.19a.

Een variant op de adsorptietheorie van Hoar stelt eveneens dat de door de adsorptie van halogeen-ionen de oxydehuid versneld in oplossing gaat. Door het steeds dunner worden van de oxydehuid zal de elektrische veldsterkte op een bepaald ogenblik zo hoog worden dat "doorslag" ontstaat. Deze doorslag is te vergelijken met het doorslaan van een diëlektrikum in een condensator. In dit geval is de condensator opgebouwd uit het metaal, de oxydehuid (het diëlektrisch medium) en het milieu (lit. [7.11]). Door dit "doorslaan" van de oxydehuid ontstaat een porie. Deze theorie is schematisch weergegeven in figuur 7.19b.

De substitutie theorie gaat er van uit dat in de oxydehuid aanwezige zuurstof-ionen worden vervangen door halogeen-ionen. De negatieve lading van een zuurstof-ion is echter twee maal zo groot als die van een halogeen-ion. Om een elektrisch neutrale oxydehuid te handhaven zal het noodzakelijk zijn dat er Al^{3+} -ionen in oplossing gaan. Het proces kan als volgt worden beschreven:



Door deze reactie ontstaan er vacatures in de oxydehuid, welke worden aangevuld door aluminium-ionen die afkomstig zijn van een plaats die verder van het grensvlak van de oxydehuid en het milieu zijn gelegen. Op den duur zal er een gaatje in de oxydehuid komen en kan het onderliggende metaal worden aangetast (lit. [7.12]).

De mechanische theorieën gaan uit van het bezwijken van de oxydehuid door de hierin aanwezige mechanische spanningen. Deze spanningen kunnen ondermeer worden veroorzaakt door een verschil in volume tussen de oxydehuid en het metaal waaruit deze ontstaat. Door de breuken in de oxydehuid zal het agressieve milieu toegang krijgen tot het onbeschermd materiaal (lit. [7.11 en 7.13]). Deze theorie is schematisch weergegeven in figuur 7-19c.

Hoewel er dus geen overeenstemming is over het putinitiatieproces, is het toch wel duidelijk dat de structuur van de oxydehuid, en met name de daarin aanwezige defekten en vakatures, een grote rol spelen. Ook de aanwezigheid van halogeen-ionen in het milieu is van groot belang.

b. de putgroeifase

Ook over de putgroeifase bestaan verschillende theorieën die trachten te verklaren waarom de put vooral in de diepte groeit en minder in de breedte. Na het doorbreken van de oxydehuid ontstaat een actief-passief element. DE actieve anode wordt gevormd door de put, de passieve kathode door de onxydehuid. Bij een geleidende oxydehuid kan de kathodische reactie plaats vinden op een groot oppervlak. Door de kleine afmetingen van de put (de anode) zal de anodische stroomdichtheid veel groter zijn dan de kathodische stroomdichtheid. In bepaalde gevallen is een i_a gemeten die ca. 10^5 maal zo groot als i_k . In deze gevallen kan een put dus zeer snel groeien.

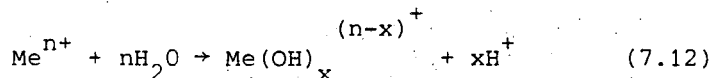
Een tweetal theorieën over de processen die zich in de put afspelen en die ervoor zorgen dat de put vooral in de diepte groeit, zullen kort worden toegelicht.

Volgens Kaesche (lt. [7.13]) slaat op de bodem van de put een visceuze, waterarme en oververzadigde zoutoplossing neer. In het geval van een aluminiumlegering in een chloride-ionen bevattend milieu zou dit het zout $AlCl_3$ zijn. Deze zoutoplossing vormt op de bodem van de put een poreuze, kristallijne laag. Over deze zoutlaag ontstaat dan een zodanig potentiaalverschil dat het metaal op de bodem van de put boven de putcorrosie potentiaal (zie punt 4.3) wordt gepolariseerd. Hierdoor blijft het metaal vanuit de bodem van de put in oplossing gaan. De zijwanden van de put boven de zoutlaag, vormen volgens deze theorie een deel van de kathode. In figuur 7.20 zijn de optredende reacties schematisch weergegeven.

Een tweede theorie gaat er vanuit dat door de corrosiereacties in de put een milieu ontstaat waarin het materiaal niet meer passief is. In de put zal de pH van de oplossing worden verlaagd door de reacties:



gevolgd door de reactie:



In de putten worden inderdaad zeer lage pH-waarden aangetroffen. De pH-waarde is ondermeer afhankelijk van het materiaal. Bij aluminium zijn in de put pH-waarden gemeten van pH 3,5. Bij een zo lage pH is repassivatie van het materiaal niet meer mogelijk (lit. [7.14]).

Het putcorrosieproces vertoont veel overeenkomst met het in het voorgaande beschreven spleetcorrosieproces. Een principieel verschil is dat bij putcorrosie de "spleet", waarin verzuring van het milieu optreedt, niet reeds in de constructie aanwezig is maar door het proces zelf wordt gevormd. Ook het putcorrosieproces houdt zichzelf in stand. Door het oplossen van metaal-atomen in de put en de vorming van H^+ -ionen ontstaat een overschot aan positief geladen deeltjes, dat door migratie van negatief geladen ionen (bv. Cl^- -ionen) wordt gecompenseerd. Door de hierdoor veroorzaakte hoge concentratie van metaalzouten en de daaruit resulterende hydrolyse wordt een steeds hogere concentratie van H^+ -ionen gevormd. Theoretisch kan worden aangetoond dat voor zuiver aluminium in een NaCl-oplossing een pH-waarde van pH 2.8 de laagst mogelijke is (lit. [7.14]).

4.3 De invloed van de potentiaal

Putcorrosie van passieve metalen in een daartoe geschikt milieu vindt pas plaats bij een potentiaal die positiever is dan een bepaalde kritische waarde, de zg. putcorrosiepotentiaal (E_{pit}). Als vanuit het passieve gebied het metaal in positieve richting wordt gepolariseerd, dan zal bij het bereiken van de putcorrosiepotentiaal de stroomsterkte sterk gaan toenemen. Na enige tijd ontstaan putten in het metaal. In figuur 7.21 is de vorm van de

polarisatiekromme schematisch weergegeven. Bij polarisering vanuit het actieve gebied (in negatieve richting), zal bij een bepaalde waarde van de potentiaal de stroomsterkte gaan afnemen. Deze potentiaal wordt de beschermingspotentiaal (E_{pp}) genoemd. Bij deze potentiaal worden de gevormde putten weer passief. In het algemeen is E_{pp} iets lager (meer negatief) dan E_{pit} . Dit houdt o.m. verband met het afwijkende milieu in de putten (zie figuur 7.2).

De putcorrosiepotentiaal is een belangrijke parameter voor het karakteriseren van de gevoeligheid voor putcorrosie van het materiaal (legeringsbestanddelen) en de samenstelling van het milieu. In figuur 7.22 is de putcorrosiepotentiaal van een aantal materialen gegeven.

In het algemeen zal een materiaal niet uitwendig gepolariseerd zijn. In dit geval kan putcorrosie alleen voorkomen als in het systeem een redoxreactie kan optreden waarvoor geldt:

$$E_{redox} > E_{pitt} \quad (7.13)$$

In de meeste gevallen zal de zuurstofreactie optreden als de vereiste redoxreactie. Bij aluminium- en magnesium-legeringen is de putcorrosiepotentiaal in een neutrale of zure oplossing echter zo negatief dat ook de waterstofreactie putcorrosie kan veroorzaken.

Het is echter ook mogelijk dat in het milieu bepaalde metaalionen voorkomen waarvan de evenwichtspotentiaal hoger is dan de putcorrosiepotentiaal. Ook in dit geval kan putcorrosie optreden. Zo kan putcorrosie van bv. roestvast staal in een ontlucht medium worden veroorzaakt door de aanwezigheid van bv. Fe^{3+} of Cu^{2+} ionen in de vloeistof.

4.4 Factoren die het ontstaan van putcorrosie beïnvloeden

Er zijn vele factoren die het ontstaan van putcorrosie en de ernst van de daardoor veroorzaakte schade kunnen beïnvloeden. Enkele van deze factoren zijn:

- a: aard en kwaliteit van de beschermende laag
- b: samenstelling van het materiaal
- c: samenstelling van het corrosieve medium
- d: stroming in het medium en vervuiling van het oppervlak van het materiaal
- e: invloed van de zwaartekracht
- f: temperatuur.

ad a. Bij deklagen kunnen we onderscheid maken tussen geleidende en niet of slecht geleidende deklagen. Niet of slecht geleidende deklagen zijn bv. emailleerlagen, de meeste verfsystemen en sommige oxydelagen, bijvoorbeeld die op zuiver aluminium en titanium. Bij deze bescherm lagen moeten zowel de anodische als ook een groot deel van de kathodische reacties zich in, of vlak bij de put afspelen. Het oppervlak dat in dit geval beschikbaar is voor de (snelheidsbepalende) kathodische reactie is klein, zodat de put-groei vrij langzaam zal zijn.

Goed of vrij goed geleidende deklagen zijn bv. metallische deklagen en de oxydelagen op ijzer en roestvast staal. Ook sommige verfsystemen waaraan metaaldeeltjes zijn toegevoegd kunnen soms tot de vrij goed geleidende deklagen worden gerekend.

Bij metallische deklagen moet onderscheid worden gemaakt tussen anodische en kathodische deklagen (anodisch of kathodisch t.o.v. het basismetaal). Is de deklaag onedeler dan het basismateriaal dan zal de laag ter plaatse van een beschadiging in oplossing gaan en het onderliggende materiaal beschermen (kathodische bescherming). Putcorrosie zal in dit geval in het algemeen niet optreden.

Bij een deklaag die edeler is dan het basismateriaal kunnen bij een beschadiging of aantasting van de laag zeer snel diepe putten worden gevormd. In dit geval is een groot oppervlak beschikbaar voor de kathodische reacties.

Ditzelfde geldt ook voor de goed geleidende oxydehuiden op bv. roestvast staal. Is hier eenmaal een putgeïnitiëerd dan kan deze zeer snel groeien.

De duur van de initiatiefase bij passieve metalen is sterk afhankelijk van de kwaliteit van de oxydehuid (dikte, aantal defecten etc.). Op scherpe randen en hoeken is de oxydehuid vaak dunner dan op de rest van het oppervlak, waardoor op die plaatsen eerder putcorrosie kan ontstaan.

ad b. De samenstelling van het materiaal heeft vooral invloed op de structuur en de kwaliteit van de oxydelaag. Op korrelgrenzen, grenzen van intermetallische verbindingen en op de insluitsels zelf is de oxydelaag vaak wat dunner en zwakker dan op de rest van het materiaaloppervlak. Op deze plaatsen kan de oxydelaag dan ook gemakkelijker worden aangetast.

Ook lokale inwendige spanningen, die ter plaatse van tweede fase deeltjes

kunnen optreden, kunnen de oxydelaag lokaal verzwakken.

De warmtebehandeling van een materiaal, die mede bepalend is voor de microstructuur, kan dan ook een grote invloed op de gevoeligheid voor putcorrosie hebben. In figuur 7.23 is de invloed van de verouderingstijd (bij een temperatuur van 240° C) op de gevoeligheid voor putcorrosie van een aluminium-koper legering gegeven (lit.[7.15]). Ook de zg. "quench-delay" tijd (d.w.z. de tijd die verloopt tussen het oplosgloeien en het afschrikken) kan bij aluminium-legeringen de gevoeligheid voor putcorrosie sterk beïnvloeden. Naarmate de quench-delay tijd groter wordt neemt de gevoeligheid voor putcorrosie toe.

De chemische samenstelling van het metaal kan ook de geleidbaarheid van de oxydelaag, en daarmee het voor de kathodische reacties beschikbare oppervlak, beïnvloeden. De oxydelaag op zuiver aluminium is vrijwel niet geleidend. De kathodische reacties moeten in dit geval dan ook hoofdzakelijk plaatsvinden in het bovenste deel van de put, waardoor de putgroeisnelheid zeer klein is. Bij aluminium-legeringen, en in het bijzonder bij de koperhoudende legeringen, is de geleidbaarheid van de oxydelaag veel groter, waardoor een groter oppervlak beschikbaar is voor de kathodische reacties. Deze materialen zijn dan ook gevoeliger voor putcorrosie, waarbij de putgroeisnelheid veel groter is dan bij zuiver aluminium. Roestvrij staal met 18-20 % Cr en 8-12 % Ni is bijzonder gevoelig voor putcorrosie in een chloorionen bevattende omgeving. Toevoeging van Molybdeen (ca. 2 %) aan deze legering geeft een oxydelaag die een veel grotere weerstand tegen aantasting heeft.

Ook de oppervlaktegesteldheid van het materiaal heeft invloed. Op een glad gepolijst oppervlak is de kans op putcorrosie minder groot dan op een ruw oppervlak. De oxydelaag op een glad oppervlak is gelijkmatiger van dikte en kwaliteit. Bovendien is de kans dat verontreinigingen zich op het oppervlak vastzetten bij een glad oppervlak kleiner dan bij een ruw oppervlak. Onder deze verontreinigingen kan door het ontstaan van een beluchtingscel een put worden geïnitieerd.

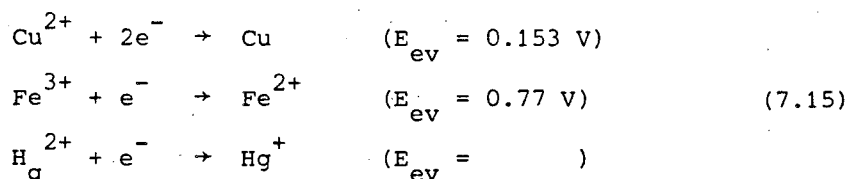
ad c. De invloed van de samenstelling van het milieu is in het voorgaande reeds enkele malen ter sprake gekomen. In de praktijk komt putcorrosie van passieve metalen vrijwel alleen voor in milieus die halogeen-ionen bevatten (Fluor, Chloor, Broom en Jodium). Hiervan veroorzaken chloor en broom de meest

ernstige aantasting, waarbij natuurlijk chloor vanwege de algemene aanwezigheid van dit element voor veruit de meeste schadegevallen verantwoordelijk is.

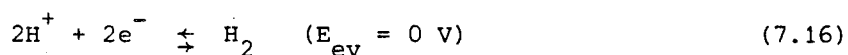
De aanwezigheid van zuurstof in het milieu is in de meeste gevallen vereist. Door de zuurstofreductie reactie:



komt de potentiaal van het materiaal boven de putcorrosie potentiaal, waardoor putcorrosie kan optreden. De evenwichtspotentiaal van deze reactie is 1,23 V. Wanneer in het milieu metaalionen aanwezig zijn die kathodisch gereduceerd kunnen worden, kan ook bij afwezigheid van zuurstof putcorrosie optreden. Vooral koper-, ijzer- en kwik-ionen zijn in dit opzicht berucht. Deze ionen kunnen als volgt worden gereduceerd:



Zoals reeds is vermeld kan bij aluminium, vanwege de lage putcorrosie-potentiaal van dit materiaal, ook de waterstofreductie reactie putcorrosie veroorzaken.



Ook in dit geval is de aanwezigheid van zuurstof dus niet vereist.

Ook de aanwezigheid van waterstofperoxyde (H_2O_2) in het milieu kan putcorrosie veroorzaken. De evenwichtspotentiaal van deze reactie is 1.77 V.

ad d: Vloeistofbeweging: in een stilstaande vloeistof is de kans op putcorrosie groter dan in een stromend medium. Hierdoor wordt niet alleen het neerslaan van verontreinigingen tegengegaan, maar ook de vorming van gasbellen en het zich vastzetten van corrosieproducten wordt bemoeilijkt. Ook de verzuring van het milieu in de put, zoals die optreedt na de initiatiefase, wordt bemoeilijkt door de stroming van de vloeistof.

Treedt ondanks de stroming toch putcorrosie op dan groeien de putten vaak in de richting van de stroming. Vanwege de karakteristieke vorm van deze putten spreekt men wel van "worm holes".

ad e: Een bekend verschijnsel bij putcorrosie is dat de putten vaak groeien in de richting van de zwaartekracht. Dit hangt samen met het feit dat de groei-richting in de put wordt bepaald door het in de put aanwezige medium. Diepe putcorrosie aan de onderkant van een horizontale plaat of constructiedeel komt dan ook weinig voor. Ook bij verticale constructiedelen is de kans op ernstige putcorrosie minder groot.

ad f: De invloed van de temperatuur op het ontstaan en de groeisnelheid van putten is vrij gecompliceerd. In het algemeen kan men stellen dat de gevoeligheid voor putcorrosie toeneemt bij toenemende temperatuur. Zo is bij aluminium aangetoond dat zowel de kans op putvorming als het aantal putten sterk toeneemt bij verhoging van de temperatuur van het milieu. De gemiddelde diepte van de putten neemt dan echter af. Dit heeft te maken met het zg. competitie element. Wordt in het geval van aluminium in een drinkwatermilieu de temperatuur verhoogd tot boven de 80° C dan treedt geen putcorrosie meer op (zie figuur 7.24 uit lit. [7.16]). Een mogelijke verklaring hiervoor is dat bij hoge temperatuur de hoeveelheid in het water opgeloste zuurstof zeer gering is. Het temperatuurs-effect is echter in hoge mate afhankelijk van het materiaal en de samenstelling van het milieu. In figuur 7.25 is de invloed van de temperatuur op de gevoeligheid voor putcorrosie van titanium gegeven (lit. [7.17]). Bij temperatuur tot ca. 150° C is dit materiaal geheel ongevoelig voor putcorrosie. Pas bij nog hogere temperaturen kan putvorming plaatsvinden in een daarvoor geschikt milieu.

4.5 De vorm van de put

Niet altijd is de vorm van een corrosieput zo regelmatig als deze in figuur 7.17 is gegeven. Vaak komt het voor dat de putgroei de vorm van interkristallijne aantasting aanneemt, waarbij een put met een grillige vorm ontstaat. In figuur 7.26 is hiervan een voorbeeld gegeven. Deze vorm van putcorrosie kan leiden tot het verschijnsel van de zg. "undercutting". In dit geval is aan de kant van het materiaal waar de putvorming is begonnen slechts een kleine aantasting te zien. Het onderliggende materiaal is dan echter over een veel groter gebied aangetast, maar blijft voor het oog verborgen tot de aantasting de andere kant van

het materiaal heeft bereikt. De integriteit van de constructie kan hierdoor ernstig worden bedreigd. In figuur 7.27 is deze "undercutting" schematisch weergegeven.

Een geheel andere putvorm is te zien in figuur 7.28. Deze putten hebben de vorm van een spleet. In dit geval kunnen bij de bodem van de put zeer hoge spanningsconcentraties ontstaan. De spanningsconcentratiefactor K_t is een functie van r/a , waarin r de afrondingsstraal is van de bodem van de put en a de diepte van de put (figuur 7.29). Hoe kleiner de waarde van r/a is, hoe groter de spanningsconcentratiefactor K_t . Bij een waarde van r/a van 0.1 is de waarde van K_t al ca 8. Putten kunnen dan ook gemakkelijk in daarvoor gevoelige materialen aanleiding geven tot vermoeiings- of spanningscorrosiescheuren (in figuur 7.26 is een spanningscorrosiescheur te zien die aan het uiteinde van de put is geïnitieerd).

Vaak is een put overdekt met een korst gevormd door corrosieproducten (figuur 7.30). In veel gevallen speelt het putcorrosieproces zich dan geheel binnen dit kleine gebied af. Het materiaal buiten de put, maar binnen de korst, fungeert dan als kathode en vertoont dan ook weinig of geen aantasting. Dit is goed te zien in figuur 7.31 waar de laag corrosieproducten is verwijderd. Een dergelijk verschijnsel doet zich ook voor als de put wordt afgedekt door een gasbel, ontstaan tijdens het corrosieproces.

Vaak ziet men dat een grote put is omringd door een aantal kleinere putten (figuur 7.32). Dit verschijnsel wordt veroorzaakt door het feit dat door toevallige omstandigheden de in het initiatiestadium gevormde putten niet even snel zullen groeien. De snelst groeiende put heeft ook het grootste kathodische gebied nodig. Hierdoor wordt de directe omgeving van deze put kathodisch beschermd en zullen eventueel al in dit gebied geïnitieerde putten niet, of slechts langzaam verder groeien. Dit verschijnsel wordt wel het competitie effect genoemd.

4.6 Evaluatie van mogelijke schade door putcorrosie

Zoals reeds eerder is gezegd staat in veel gevallen de door putcorrosie veroorzaakte schade in geen enkele verhouding tot het meestal zeer geringe materiaalverlies. Uit laboratoriumproeven kan wel de gevoeligheid voor putcorrosie van een bepaald materiaal worden bepaald, maar uiteraard niet, of

slechts gedeeltelijk het gedrag van de constructie in de praktijk.

Bovendien kan het in de praktijk vele maanden tot enkele jaren duren voor een put is geïnitieerd.

Voor aluminium is aangetoond dat de groeisnelheid (d.w.z. de diepte van de put) van een put niet konstant is in de tijd, maar bij toenemende tijd afneemt volgens de vergelijking:

$$d = K \cdot t^{1/3} \quad (7.17)$$

waarin: d = diepte van de put

K = konstante, afhankelijk van materiaal en milieu

t = tijd (vanaf initiatie van de put).

Met behulp van deze vergelijking kan men berekenen hoe lang het duurt voor een put een materiaal met een bepaalde dikte geheel geperforeerd heeft.

In lit. [7.16] wordt een uitvoerige behandeling van de statistische aspecten van deze berekening gegeven. In de praktijk moeten deze gegevens echter met de nodige voorzichtigheid worden gehanteerd, omdat allerlei onvoorziene omstandigheden (zoals wijzigingen in het milieu etc.) invloed op de put-groeisnelheid kunnen uitoefenen.

4.7 Gevoeligheid voor putcorrosie van verschillende materialen

a. Aluminium

Omdat aluminium en aluminiumlegeringen hun corrosie resistentie in hoge mate ontlennen aan een beschermende oxydehuid, zijn deze materialen alle in meer of mindere mate gevoelig voor putcorrosie. Deze vindt vooral plaats in het gebied tussen pH 4 en pH 9, omdat in dit pH-gebied de oxydehuid stabiel is. Bij pH-waarden buiten dit gebied lost de oxydehuid in zijn geheel op en vindt algemene corrosie plaats. In het algemeen geldt dat hoe zuiverder het aluminium is, hoe groter ook de weerstand tegen putcorrosie is. Dit hangt samen met de kwaliteit van de oxydelaag. Legeringselementen hebben een grote invloed op de gevoeligheid voor putcorrosie. De koperhoudende legeringen zijn zeer gevoelig. Ook ijzer en zilver verhogen de gevoeligheid voor putcorrosie. Mangaan, magnesium en zink hebben daarentegen vrijwel geen invloed op de gevoeligheid.

b. Staal

Bij staal moet onderscheid worden gemaakt tussen de niet, of laag gelegeerde staalsoorten en de hoog gelegeerde roestvast staalsoorten. Hoewel ook de niet of laag gelegeerde staalsoorten gevoelig zijn voor putcorrosie, zijn het toch in het bijzonder de roestvaste staalsoorten die vaak ernstige vormen van putcorrosie vertonen. Ook hierbij heeft de legeringssamenstelling een grote invloed op de gevoeligheid. Het veel toegepaste roestvaste staal type 304 (18 Cr, 8 Ni) is bijvoorbeeld zeer gevoelig voor putcorrosie in een chloridehoudend milieu. Door toevoeging van molybdeen neemt de weerstand tegen putcorrosie sterk toe, zodat bv. r.v.s. type 316 (18 Cr, 8 Ni, 2 Mo) in veel situaties waarin r.v.s. 304 putcorrosie vertoont, wel kan worden gebruikt.

c. Titanium

Titanium heeft onder normale omstandigheden een zeer grote weerstand tegen putcorrosie. Alleen bij hoge temperaturen (ca. 150° C en hoger) is in een chloridehoudend milieu putcorrosie mogelijk (zie ook figuur 7.25).

d. Magnesium

Magnesium en magnesiumlegeringen zijn zeer gevoelig voor putcorrosie. Door de relatief zwakke oxydehuid zijn deze materialen erg gevoelig voor bijvoorbeeld verontreinigingen op het oppervlak, waardoor een beluchtingscel kan ontstaan, die op zijn beurt weer het putcorrosieproces initiëert.

4.8 Bescherming tegen putcorrosie

De beste manier om putcorrosie te voorkomen is uiteraard het kiezen van een materiaal dat in het gewenste milieu niet gevoelig is voor putcorrosie. Vaak zal dit echter niet mogelijk zijn en zullen andere maatregelen genomen moeten worden om de kans op putcorrosie zo klein mogelijk te houden.

Hierbij kan men denken aan:

- uitwendige polarisatie van een materiaal tot een potentiaal beneden de pitting potentiaal (kathodische polarisatie)
- zorgen voor een goede kwaliteit van de beschermende laag en deze regelmatig controleren op aantasting of beschadigingen

- het materiaaloppervlak regelmatig schoonmaken om putinitiatie door het ontstaan van een beluchtingscel te voorkomen
- agressieve ionen (Cl^- etc.) zoveel mogelijk uit het milieu verwijderen
- stilstaande vloeistof voorkomen
- ontluchte vloeistof toepassen (in een gesloten systeem)
- gebruikstemperatuur zo laag mogelijk houden
- verandering van de pH van het milieu
- toevoeging van inhibitoren aan het milieu.

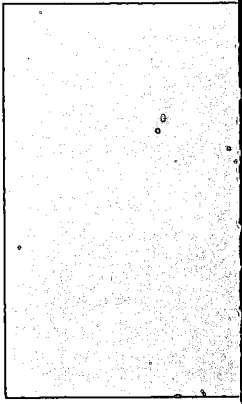
Bij al deze maatregelen moet worden bedacht dat het optreden van een enkele put in veel gevallen schadelijker is dan het optreden van vele putten tegelijkertijd.

VII-5

LITERATUUR

- [7.1] V.C.R. McLoughlin : Corrosion Control Measures for Military Aircraft-Present UK Requirements and Future Developments. AGARD Conf. Proc. CP-315 Aircraft Corrosion, pp. 8/1 - 8/15, 1981
- [7.2] Boeing : Boeing Corrosion Prevention Manual, Part I General Information Section 20-10-00 Boeing Commercial Airplane Company Doc. D6-41910, Seattle, 1974
- [7.3] McDonnell Douglas : Engineering Methods Authorization Program Report: Corrosion Prevention Technology. McDonnell Douglas Doc. MDC-J1551, Long Beach, 1976
- [7.4] M.J. Pryor : Galvanic Corrosion: Part II Effect of pH and Dissolved Oxygen Concentration on the Aluminium-Steel Couple. Journ. of the Electrochem. Soc., Vol. 105, no. 11, pp. 629-634
- [7.5] C.A. Smith : Potentials of Selected Metal Alloys in Sea Water at Elevated Temperature Corrosion Corrosion Nace, Vol. 31, No. 9, pp. 320-326, 1975
- [7.6] M.G. Fontana : Corrosion Engineering pp. 29-39. N.D. Greene McGraw Hill, New York, 1967
- [7.7] Hegin BV : Galvano-Aluminium. Hegin Galvano-Aluminium BV
- [7.8] F.P. IJsseling : Electrochemical Methods in Crevice Corrosion Testing. British Corrosion Journal, 1980, Vol. 15, No. 2, pp. 51-69
- [7.9] R.R. Shuck : Analysis of Transport in Crack-like Regions. J.L. Swedlow Part I and II: Proceedings of the Int. Conference on Localized Corrosion (NACE-3), 1971, Williamsburg, USA
- [7.10] Z. Szkarska-Smialowska : Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion-Nace, Vol. 27, June 1971, p. 223
- [7.11] N. Kanani : Lockkeimbildung bei der Lochfrässkorrosion von Aluminium. Aluminium 1980, No. 12, p. 776.
- [7.12] W.J. Rudd : The function of the repassivation process J.C. Scully in the inhibition of pitting corrosion on aluminium. Corrosion Science, Vol. 20, p. 611

- [7.13] H. Kaesche : Korrosion der Metalle.
Springer Verlag, 2nd ed., Berlin 1979
- [7.14] M.J. Pryor : The influence of the defect structure of
aluminium oxide films on the pitting of
aluminium in chloride solutions.
Proceedings of the Int. Conf. on Localized
Corrosion (NACE-3), 1971, Williamsburg, USA
- [7.15] J.R. Galvele et al. : Critical potentials for localized corrosion of
aluminium alloys.
Proceedings of the Int. Conf. on Localized
Corrosion (NACE-3), 1971, Williamsburg, USA
- [7.16] H.P. Godard : The Corrosion of Light Metals.
Aluminium, chapter 5, p. 49
J. Wiley and Sons Inc., New York, 1967
- [7.17] P. McKay,
D.B. Mitton : An Electrochemical Investigation of Localized
Corrosion on Titanium in Chloride Environments.
Corrosion NACE, Vol. 41, No. 1, p. 52, Jan. 1985.



Rapport 527 deel 1



60141070578