

# Introductie op Corrosie

Er bestaan verschillende vormen van corrosie. Er wordt onderscheid gemaakt tussen chemische ofwel droge corrosie en elektrochemische ofwel natte corrosie. Chemische corrosie treedt op wanneer metalen worden aangetast door de chemische inwerking van bepaalde elementen of verbindingen. Zo kan bij hoge temperaturen door de zuurstof een dun laagje metaaloxide worden gevormd dat bij koolstofstaal bekend staat onder de naam hamerslag of walshuid.

Elektrochemische corrosie doet zich in de praktijk veruit het meeste voor. Dit doorgaans gecompliceerde proces verloopt in de meeste gevallen onder gelijktijdige inwerking van lucht en water. Er zijn twee reactievormen te onderscheiden, namelijk:

- de anodische reactie, de oxidatie van metaalatomen tot metaalionen die daarbij in oplossing gaan, waardoor er elektronen worden geproduceerd die in het metaal achterblijven;
- de kathodische reactie, de reductie van een component uit het milieu, bijvoorbeeld opgeloste zuurstof of zuur ( $H^+$  ionen) aan het metaaloppervlak, waarbij elektronen aan het metaal worden onttrokken.

## 1 Corrosiemechanismen en haar effecten

### 1.1 Algemene aantasting

Deze vorm van corrosie wordt ook wel gelijkmatige aantasting genoemd en het is de minst gevaarlijke vorm van corrosie omdat de aantasting zich uitspreidt over het gehele oppervlak van een metalen voorwerp. De mate van aantasting is vrij gemakkelijk te bepalen door bijvoorbeeld het gewichtsverlies per tijdseenheid en per oppervlakte-eenheid uit te drukken of een dikteafname per tijdseenheid zoals in millimeter per jaar. Deze laatste maat is de meest gebruikte aanduiding in de praktijk. Op deze wijze kan men bepalen hoeveel corrosietoeslag gegeven moet worden aan een bepaald onderdeel teneinde een gewenste levensduur te verkrijgen. Algemene aantasting vindt vooral plaats op metalen die een actief oppervlak hebben zoals koolstofstaal.

### 1.2 Galvanische corrosie

Deze vorm van corrosie, die ook wel contactcorrosie wordt genoemd is een gevolg van een elektrisch geleidende verbinding van twee verschillende metalen die in aanraking zijn gekomen met een agressief milieu. Het minst edele metaal zal in dit geval veel sneller worden aangetast dan wanneer het alleen in aanraking met dit milieu was geweest. Het metaal wat in oplossing gaat is de anode van het galvanische element. Zelfs in één metaal kan men een vorm van deze corrosie krijgen door bij voorbeeld een potentiaalverschil dat optreedt door samenstellingverschillen van het metaal of milieu. In zo'n geval spreekt men van lokaal-element-corrosie. Galvanische corrosie wordt in eerste instantie voorkomen door geen

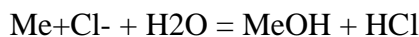
metallisch contact te laten plaatsvinden van metalen die een groot verschil in de elektrodepotentiaal bezitten.

### **1.3 Spleetcorrosie**

Wanneer twee oppervlakken van metalen in een vloeistof tegen elkaar liggen of wanneer een niet metallisch voorwerp het metaal geheel of gedeeltelijk bedekt, ontstaat een spleet waarin de vloeistof maar weinig uitwisseling heeft met de zuurstof in de vloeistof daarbuiten. De zuurgraad wordt hierdoor verhoogd waardoor in zulke gevallen ernstige corrosie op kan treden. De reacties die dan optreden zijn de volgende:



In een spleet of onder een deposit raakt de zuurstof op waardoor de  $\text{Me}^{+}$  chloorionen aantrekken, met de volgende reactie tot gevolg:



Dat laatste is dus zoutzuur en dat is voor de meeste metalen zeer corrosief omdat het sterk reducerend is.

Voorbeelden vindt men bij pakkingen tussen flenzen, waarbij de vloeistof tussen pakking en metaal kan kruipen. Andere voorbeelden zijn de pijp en pijpplaatverbinding, koel- en verhitingspiralen.

Vooral door capillaire werking kan spleetcorrosie ontstaan. Men kan deze gevreesde vorm van corrosie o.a. bestrijden door dergelijke spleten af te dichten met bijvoorbeeld het lasproces.

### **1.4 Pitting**

Pitting wordt ook wel putvormige corrosie of selectieve corrosie genoemd. De aantasting kenmerkt zich door het lokale karakter. De verschijnselen zijn dan ook putvormige aantastingen die zich in het algemeen vrij snel en diep vormen. De hoofdoorzaak is veelal een plaatselijke beschadiging van de passieve oxidehuid waardoor een agressief milieu op die plaatsen een verwoestend werk kan gaan doen. Zo zullen halogeenionen voorkomen dat op die beschadigde plaatsen een nieuwe passieve oxidehuid zal ontstaan en dat geeft putcorrosie als gevolg. Er zal dan een relatief hoge stroom gaan lopen tussen de anode en de kathode waardoor de putcorrosie verder wordt versneld. Ook imperfecties in een dergelijke huid of ongewenste inbeddingen van andere metaaldeeltjes in het oppervlak kunnen een oorzaak zijn van putvormige corrosie. Een voorbeeld vormen de stalen slijpdeeltjes die zich in een roestvast staal oppervlak binnendringen. Ook een belangrijke oorzaak is de penetratie van specifieke componenten uit een milieu zoals chloorionen en andere halogenen.

Daarom is naast de pH waarde en het geleidende vermogen van het elektrolyt ook relevant te

weten hoe groot het percentage chloorionen is. Overige oorzaken zijn zwerfstromen en stromingsverschillen die veelal door turbulentie ontstaan waardoor er verschillen ontstaan in het zuurstofgehalte.

Voor het vaststellen van de weerstand tegen putvormige corrosie is de zogenaamde Pitting Resistance Equivalent (PREn) ontwikkeld. De hoogte van deze waarde zegt iets over de weerstand tegen putcorrosie. Deze waarde wordt bepaald door de onderstaande formule:

$$\text{PREn} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{ Mo} + 16\% \text{ N.}$$

Duidelijk is het versterkte effect van molybdeen en stikstof te zien. Is dit getal hoger dan veertig dan kan men stellen dat dit een behoorlijke garantie geeft dat het materiaal niet meer gevoelig is voor putcorrosie in chloridenhoudende milieus.

Om putcorrosie van roestvast staal te bestrijden dient men goed te beitsen en te passiveren. Tijdens het gebruik is het belangrijk dat het roestvast staal goed wordt schoongehouden waardoor men kan stellen dat roestvast staal niet onderhoudsvrij is.

## **1.5 Interkristallijne corrosie**

Deze vorm van corrosie komt hoofdzakelijk voor bij austenitische roestvast staal soorten. Deze bevatten in leveringstoestand, afhankelijk van hun samenstelling, een hoeveelheid koolstof die meestal voor een groot gedeelte in de austenietstructuur is opgelost. Door verhitting tussen 550 en 850°C kan deze koolstof zich met chroom verbinden tot carbiden, die zich in en op de korrelgrenzen gaan uitscheiden. De vormingssnelheid van deze carbiden is het grootst bij 650 tot 750°C (afhankelijk van het roestvast staal type). Dit noemen we het sensitieve gebied. In het temperatuurgebied 450-850°C verplaatsen de koolstofatomen zich vrij gemakkelijk naar de kristalgrenzen. De diffusiesnelheid (verplaatsingssnelheid) van chroom is echter niet groot. Op de korrelgrenzen is het rooster verre van ideaal. Er ontbreken atomen tussen de kristallen en er zijn allerlei dislocaties. Dergelijke ruimtes worden ook wel vacatures genoemd. Koolstof diffundeert graag naar deze vacatures en bindt zich daar aan het aanwezige element chroom. Hierdoor ontstaan ongewenste chroomcarbiden op en in de omgeving van de kristalgrenzen. Het chroom wordt echter aan de matrix (grondmassa) onttrokken, die dus plaatselijk armer aan chroom wordt.

Het chroomgehalte kan hierdoor lokaal zelfs onder 12% komen waardoor op die plaatsen een corrosiegevoelige zone ontstaat. Het materiaal verliest daardoor plaatselijk zijn passiviteit. De aantasting die hier het gevolg van is, wordt interkristallijne corrosie genoemd. De corrosie plant zich langs de korrelgrenzen voort waardoor de korrels er zelfs uit kunnen vallen. Het gevoelig worden voor interkristallijne corrosie door hoge temperatuur beïnvloeding heet sensitiveren. Indien bij afkoeling of verhitting de betreffende neus van het sensitiveringsdiagram wordt doorsneden, ontstaat chroomcarbidevorming. Chroomcarbidevorming is dus afhankelijk van:

- het percentage chroom;
- het percentage koolstof;
- de temperatuur;
- de verblijftijd op die temperatuur.

## **1.6 Selectieve corrosie**

Zie putcorrosie.

## **1.7 Kavitatiecorrosie**

Deze aantasting ontstaat door het gelijktijdige optreden van corrosie en erosie in een snel stromende vloeistof. Deze combinatie die ook wel kavitatiecorrosie wordt genoemd leidt ook tot versnelde corrosie die veelal een algemene aantasting betreft. De hoofdoorzaak is veelal dat de passieve metaaloxidehuid weggesleten wordt door een abrasief middel en dat het metaal hierdoor geen kans krijgt zich opnieuw te passiveren waardoor het weer versneld corrodeert. Roestvast staal heeft een goede weerstand tegen corrosie/erosie in neutrale waterige oplossingen. In zekere sterke zure milieus echter moet de stroomsnelheid zo hoog mogelijk zijn om corrosie/erosie te voorkomen. Indien er een verhoogd risico is om corrosie/erosie te krijgen, zal het systeem zo ontworpen moeten worden dat er een geringe kans op turbulentie ontstaat en dat er geen onnodig extra hoge stromingssnelheden zich zullen voordoen in vooral bochten en verbindingen.

## **1.8 Spanningscorrosie**

Een combinatie van mechanische spanning, temperatuur en een chloridenhoudend corrosief milieu bewerkt een versnelde corrosie op die plaatsen waar de spanning het hoogste is. Hierdoor treedt relatief snel scheurvorming op terwijl het materiaal in de buurt nog volkomen gezond is. Meestal lopen de scheuren dwars door de korrels heen (transkristallijn). De reden dat de corrosie zich zo hevig focust op een spanningsgebied kan verklaard worden door het feit dat ten gevolge van de spanning scheurtjes in de oppervlaktehuid komen waardoor er een potentiaalverschil komt tussen de veelal geoxideerde huid en het blanke metaal in de scheurtjes. Op deze wijze staat een relatief klein actief breukoppervlak tegenover een groot passief glad oppervlak. Bovendien krijgt men door de kerfwerking in de scheurtjes plaatselijk hoge piekspanningen in het metaal waardoor de scheurvorming met rasse schreden zich kan voortplanten wat uiteindelijk breuk tot gevolg heeft.

Tijdens de galvanische werking ontstaan er waterstofionen die gedeeltelijk het materiaal binnendringen (diffunderen) bij een temperatuur boven de 50°C en dat zal in de regel weer plaatselijk verbrossing van bijvoorbeeld het roestvast staal opleveren waardoor de scheurvorming nog sneller verloopt. Waterstofbrosheid is dan ook een praktisch voorbeeld van deze corrosievorm. Enkele belangrijke regels voor de constructeur om spanningscorrosie van roestvast staal te voorkomen zijn:

- zo weinig mogelijk lasnaden toestaan, omdat door het lassen altijd spanningen in het materiaal worden gebracht, wat in kritische gevallen spanningscorrosie ten gevolge kan hebben;
- kruisingen of het samenkomen van lasnaden moet zoveel mogelijk worden vermeden omdat ter plaatse van de kruisingen de spanningen sterk verhoogd kunnen zijn;
- grote veranderingen in de doorsnede kunnen aanleiding zijn tot spanningsverhoging en kunnen gemakkelijk lasfouten veroorzaken;
- uit te gaan van genormaliseerde tubelures en fittingen zodat later het aanlassen van kleine ringen of plaatjes niet nodig is;
- de constructeur dient bekend te zijn met de specifieke eigenschappen van het materiaal

- zoals slechte warmtegeleiding, hoge uitzettingscoëfficiënt, hoge elektrische weerstand, lage vloeigrens, deformatiegevoeligheid en de chemische samenstelling;
- bij de fabricage van het werkstuk moet zo min mogelijk worden gehamerd. Hameren geeft plaatselijke spanningsconcentraties en ook veelal deformatiemartensiet met alle nadelen van dien. Spanningsarm gloeien bij 1050°C gevolgd door afschrikken in water is een goede methode om spanningscorrosie te voorkomen. De hoge temperatuur is echter meestal niet toe te passen en daarom wordt er ook wel langdurig gegloeid bij 300°C tot 450°C. Hierbij blijven echter nog vrij veel restspanningen over die aanleiding tot spanningscorrosie kunnen geven.

## **1.9 Zwerfstroomcorrosie**

Men kent twee soorten van deze corrosievorm namelijk zwerfstroomcorrosie geïnduceerd door gelijkspanning (DC) en door wisselspanning (AC).

### **1.9.1 Zwerfstroomcorrosie door gelijkspanning (DC)**

Indien een metalen leiding die zich in de grond bevindt en in de buurt ligt van een stroomvoerend net dan kan een gedeelte van die stroom via de bodem en de leiding terugvloeien naar het net. Op die plaats waar de stroom uit de leiding treedt, zal de zogenaamde zwerfstroomcorrosie optreden omdat op die plaats als gevolg van een elektrochemisch proces de leiding wordt opgelost.

Dergelijke corrosie komt nog wel eens voor bij rails t.b.v. treinen die in een elektriciteitscircuit zijn opgenomen.

### **1.9.2 Zwerfstroom geïnduceerd door een wisselspanning (AC)**

Steeds meer aandacht gaat deze vorm van zwerfstroomcorrosie krijgen. Het treedt vooral op bij die plaatsen op leidingsystemen die soms gedeeltelijk meelopen met verbindingen waar een hoogspanning op staat. Hierdoor wordt een elektrische wisselspanning in het leidingsysteem geïnduceerd wat risico's met zich meebrengt zoals de aanraakveiligheid en de zogenaamde ACcorrosie. Deze vorm van corrosie is zelfs mogelijk bij een goed functionerend KB systeem (kathodische bescherming).

## **1.10 Waterstofschade**

Zie ook onder spanningscorrosie. Waterstofschade, ook wel waterstofverbrossing genoemd, is een gevolg van spanningscorrosie en het is een bijzonder ernstig fenomeen omdat men de breuk niet van te voren aan ziet komen. Tijdens de galvanische werking in oppervlaktescheurtjes ontstaan er waterstofionen die bij een bepaalde temperatuur gedeeltelijk het materiaal binnendringen (diffunderen) en dat zal in de regel weer verbrossing van bijvoorbeeld het roestvast staal opleveren waardoor de scheurvorming nog sneller verloopt.

## 1.11 Microbiologische corrosie

De oorzaak van microbiologische aantasting moet gezocht worden in de activiteiten van vooral ijzer- en mangaanoxiderende bacteriën. Ijzer- en mangaanoxiderende bacteriën van de geslachten *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Crenotrix* en *Leptotrix* ontleen hun energie aan de oxidatie van  $\text{Fe}^{2+}$  tot  $\text{Fe}^{3+}$  respectievelijk  $\text{Mn}^{2+}$  tot  $\text{Mn}^{4+}$  ionen en vormen hierbij omvangrijke neerslagen van oxiden en slijm. De oxiden worden o.a. afgezet aan de buitenzijde van hun filamentvormige lichaam, en hierdoor ontstaan schachten en kokervormige structuren, die door hun sponsachtig karakter gemakkelijk andere stoffen uit het water filteren en daardoor tevens een habitat vormen voor andere bacteriën. Verder kunnen de gevormde  $\text{Fe}^{3+}$  respectievelijk  $\text{Mn}^{4+}$  ionen met in het water aanwezige chloriden corrosieve metaalchloriden vormen die het metaal verder aantasten. Naast neerslag van mangaan en ijzer is ook microbiële oxidatie en neerslag van chroom mogelijk. Het is dan ook zeer goed mogelijk dat binnen een jaar leidingen door deze corrosievorm lek raken.

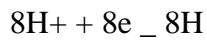
Een voorbeeld uit de praktijk is dat aan de pijpzijde van een warmtewisselaar zich rivierwater bevindt met een temperatuur van maximaal  $32^{\circ}\text{C}$ . Aan de mantelzijde zit het product met een temperatuur van maximaal  $70^{\circ}\text{C}$ . Het materiaal van de pijpen is roestvast staal AISI 316L. De rivier waaraan het koelwater wordt onttrokken bevindt zich op slechts enkele kilometers van de zee zodat het chloridgehalte fors schommelt. Afhankelijk van de rivierwaterstand, de zeewaterstand, het seizoen en externe factoren als het gebruik van sluizen, variëren de waarden tussen 100 en 10.000 mg/liter chloorionen. De laatste waarde komt in de buurt van die van zeewater terwijl de eerste waarde dicht bij die van rivierwater ver landinwaarts ligt. Belangrijk is ook het sulfaatgehalte in het water en dat varieert tussen 30 en 100 mg/liter. Sulfaat is voornamelijk afkomstig van lozingen van organisch afval in het water.

Een lekke pijp is over de lengte doorgezaagd en visueel geïnspecteerd. Hieruit bleek dat de lekkage begon aan de waterzijde van de pijp. Verder was aan de binnenzijde van de pijp op het pijppoppervlak een dun aangekoekt laagje te zien. Gezien het hoge sulfaatgehalte is een corrosieput onderzocht met behulp van een elektronenmicroscop. Het zwavelgehalte bleek met zes gewichtsprocenten behoorlijk hoog te zijn. Ook het corrosieproduct in de put is geanalyseerd en hier bleek het zwavelgehalte plaatselijk nog veel hoger te zijn, namelijk gemiddeld 12%. Het hoge koolstofgehalte in het corrosieproduct bevestigt de aanwezigheid van de micro-organismen aangezien deze uit organisch materiaal bestaan.

De hoge zwavelgehalten zijn een bewijs dat men hier te maken heeft met activiteit van zwavelreducerende bacteriën. Het is uitgesloten dat de geringe sulfaatgehalten in het water ten gevolge van een directe reactie met het roestvast staal een dusdanig hoog zwavelgehalte van het corrosieproduct veroorzaken. De omstandigheden in de warmtewisselaar zijn ideaal voor de ontwikkeling van een biofilm op het metaal met daarin de sulfaatreducerende bacteriën. Het sulfaatgehalte in het water is hiervoor meer dan hoog genoeg. Vandaar dat uit deze resultaten kan worden geconcludeerd dat microbiologische corrosie een rol in de schade heeft gespeeld. Het mechanisme achter corrosie door sulfaatreducerende bacteriën is kathodische depolarisatie. Een bekend type sulfaatreducerende bacterie is de zogenaamde *Desulfovibrio*. Deze gedijt alleen bij aanwezigheid van sulfaat of sulfiet en onder anaërobe omstandigheden omdat daar meerdere lagen bacteriën op elkaar kunnen zitten.

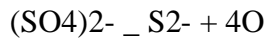
Kathodische depolarisatie door sulfaatreducerende bacteriën kan als volgt worden omschreven:

- waterstof wordt gevormd tijdens een gewone kathodische corrosiedeelreactie:

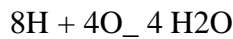


De 8 waterstofatomen krijgen geen tijd om zich tot waterstofgas  $\text{H}_2$  te vormen vanwege de volgende reacties:

- omzetting van sulfaat door de bacteriën:



- kathodische depolarisatie:



Het  $\text{S}^{2-}$  reageert met het metaal tot metaalsulfide dat de hoge zwavelgehalten in het corrosieproduct verklaart. Samengevat wordt het waterstof, dat ten gevolge van corrosie ontstaat aan de kathode door zuurstof, opgebruikt waardoor er ruimte is gekomen voor nieuwe kathodische corrosiereacties. De remedie is het verwijderen van de biofilm met biociden en het verder tegengaan van een nieuwe biofilm d.m.v. het continu doseren van biocides zoals natriumhypochloriet (chloorbleekloog).

## **1.12 Lasbederf**

Lasbederf, dat ook wel 'weld-decay' wordt genoemd, is eigenlijk een vorm van interkristallijne corrosie die kan ontstaan in het sensitieve gebied (500 - 800°C) bij roestvaststaalsoorten die een relatief hoog koolstofgehalte hebben. Dit sensitieve gebied ligt in de 'Heat Affected Zone' (HAZ) op circa 5-15 mm van de lasverbinding. Deze afstand is afhankelijk van de wanddikte, warmte-inbreng en warmtegeleiding. Als men roestvast staal afkoelt vanuit een hoge temperatuur dan moet men ervoor zorgen dat de afkoelingslijn nooit komt in de neus van het sensitieve gebied (TTT-diagram). Als men deze neus wel doorsnijdt, m.a.w. de afkoeling geschiedt te traag, dan zullen tijdens het verblijf in dat gebied chroomcarbiden ontstaan die dit lasbederf initiëren. Dit geschiedt in de praktijk alleen maar met bijvoorbeeld AISI 304 en 316 omdat deze kwaliteiten een relatief hoog koolstofgehalte hebben. Een remedie is dus een L-kwaliteit toepassen of oplossend te gloeien bij 1065°C en daarna afschrikken in water. Overigens is er bij dunne materialen in 304 en 316 nauwelijks of geen tijd om deze carbiden te vormen zodat in principe ook geen lasbederf op kan treden.

## **1.13 Besmettingscorrosie**

Besmettingscorrosie, ook wel contaminatie genoemd, valt onder galvanische corrosie. Deze aantasting ontstaat doordat vreemde metaaldelen op de een of andere manier op roestvast staal terecht zijn gekomen. Hierdoor ontstaat een potentiaalverschil met alle gevolgen van dien. Bovendien wordt de toetreding van zuurstof belet zodat het metaaloppervlak plaatselijk actief kan worden. De vreemde deeltjes en verontreinigingen kunnen bijvoorbeeld ontstaan bij het gebruik van gereedschappen zoals gewone staalborstels en slijpschijven die ook voor ongelegeerd staal worden gebruikt. In het algemeen moet daarom het verwerken van gewoon staal en roestvast staal in dezelfde ruimte met dezelfde gereedschappen met nadruk worden gemeden.

Besmettingscorrosie kan men voorkomen met:

- koolstofstaal en roestvast staal gescheiden bewerken en dat betekent in de praktijk veelal
- dat er een aparte ruimte dient te zijn voor het verwerken van roestvast staal;
- de gereedschappen en hulpgereedschappen bewust kiezen;
- roestvast staal nooit zandstralen want dat is meestal verontreinigd met kleine deeltjes koolstofstaal;
- beitsen en passiveren.

### **1.14 Vermoeiingscorrosie**

Hier is sprake van een combinatie van metaalmoetheid ten gevolge van een lang aanhoudende wisselende spanning en de aanwezigheid van een corrosief milieu waardoor er een aanleiding is tot versnelde corrosie op die plaatsen die als anode fungeren.

### **1.15 Zuurstofcorrosie**

Deze vorm van corrosie wordt veroorzaakt door zuurstof dat uit de lucht in condensaat en/of in suppletiewater is opgelost. De opgeloste zuurstof reageert met de metaalwand en vormt een metaaloxide. Dit metaaloxide kan afhankelijk van de omstandigheden een wel of niet beschermende laag vormen of oplossen. Als de zuurstof met staal reageert wordt slecht oplosbaar ijzeroxide ( $\text{FeOOH}$  of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gevormd. Dit oxide kan een inhibiterende c.q. beschermende functie hebben waardoor verdere oxidatie afgeremd wordt. Bij aanwezigheid van bijvoorbeeld sporen zout of koolzuur wordt deze beschermende werking verstoord en zal de oxidatiereactie doorgaan waarbij meestal putvormige aantasting ontstaat. Dit laatste is kenmerkend voor zuurstof. Bij putvormige corrosie verloopt de lokale aantasting vaak zeer snel en kan leiden tot het uit bedrijf nemen van de installatie. Deze vorm van corrosie is daarom erg gevreesd. De plaatsen die het meest gevoelig zijn voor deze vorm van corrosie zijn o.a. leidingen van ketels, inclusief eventuele voorwarmers en economiser. Bovendien kan men denken aan componenten waar condensatie plaatsvindt zoals condensors, koelers en verzadigde stoomleidingen. De zuurstofcorrosie zal sneller verlopen naarmate de temperatuur en het zoutgehalte van het water hoger is.

Tijdens stilstand van een installatie kan ook zuurstofcorrosie optreden. Door het condenseren van stoom in de ketel wordt lucht aangezogen, die een zuurstofhoudende vochtlaag op de betreffende wanden geeft. Een goede conservering kan dit voorkomen. De gevormde corrosieproducten kunnen op zich weer problemen veroorzaken, doordat ze meegevoerd worden en zich op kritische plaatsen opnieuw kunnen afzetten (appendages, ventielen en warmte overdragende oppervlakken).

Zuurstofcorrosie in stoomleidingen en condensaatssystemen kan op de volgende manieren worden bestreden:

- voorkomen van het binnendringen van lucht of belucht water;
- ontgassen van zuurstofhoudend water zoals suppletiewater, terugkerend condensaat of voedingwater;
- katalytische reductie van de in het water opgeloste zuurstof;



- doseren van zuurstofbindende chemicaliën;
- doseren van filmvormende amines (in stoom).

### **1.16 Lokaalelementcorrosie**

Lokaalelementcorrosie is een vorm van galvanische corrosie. Deze vorm van corrosie, die ook wel contactcorrosie wordt genoemd is een gevolg van een elektrisch geleidende verbinding van twee verschillende metalen die in aanraking zijn gekomen met een agressief milieu. Het minst edele metaal zal in dit geval veel sneller worden aangetast dan wanneer het alleen in aanraking met dit milieu was geweest. Het metaal wat in oplossing gaat is de anode van het galvanische element. Zelfs in één metaal kan men een vorm van deze corrosie krijgen door bijvoorbeeld een potentiaalverschil dat optreedt door samenstellingverschillen van het metaal of milieu. In zo'n geval spreekt men van lokaalelementcorrosie.

### **1.17 Ammoniakcorrosie**

Ammoniakcorrosie kan optreden in koperen condensatiekoelers en condensors en wel in de zogenaamde koude hoek waar de luchtafzuiging plaatsvindt. Hier kan ammoniak, dat voor conditionering wordt gebruikt, concentreren met als gevolg dat pH-waarden worden bereikt waarbij bijvoorbeeld koperoxide oplost. Als ook voldoende zuurstof aanwezig is door ondichtheden in het vacuümsysteem, zal het koper snel worden aangetast en vroegtijdig tot lekkage leiden. Verhoogde ammoniakconcentraties in het gehele systeem door conditioneringfouten kunnen spanningscorrosie van messing pijpen veroorzaken. De scheuren treden bij voorkeur op achter de pijpenplaat waar de pijpen zijn vervormd door het uitrollen of in de messing bouten. Verhoogde ammoniakconcentraties kunnen ook als gevolg van hoge hydrazineconcentraties optreden.

### **1.18 Koolzuurcorrosie**

Koolzuur kan een systeem binnenkomen dat opgelost is in onthard suppletiewater. De waterstofcarbonaationen splitsen bij verhoging van temperatuur kooldioxide af (onder meer in ketelwater) dat in de stoom wordt meegevoerd. Het kooldioxide lost weer in het condensaat op onder vorming van koolzuur. Dit kan een pH-daling tot een waarde van maximaal 4,5 veroorzaken in het gevormde condensaat. In dat milieu neemt de oplosbaarheid van het beschermende ijzeroxide sterk toe en dat resulteert in een gelijkmatige aantasting. Bij aanwezigheid van zuurstof kan echter ook putvormige corrosie ontstaan. Deze corrosie is te verwachten op plaatsen waar condensatie van stoom plaatsvindt en in de condensaatleidingen.

Koolzuurcorrosie in stoomcondensaatsystemen kan door de volgende maatregelen worden tegengegaan:

- decarbonatie van het suppletiewater;
- dosering van pH-verhogende chemicaliën;
- een meer corrosiebestendig materiaal in het condensaatstelsel toepassen.

## **1.19 Hoge temperatuurcorrosie**

Deze corrosievorm wordt ook wel oxidatie genoemd omdat het een kwestie is van het reageren van het metaal met zuurstof bij verhoogde temperatuur. Op deze wijze ontstaan er oxideschillen op het metaal die een andere uitzetting bezitten dan het moedermateriaal waardoor bij mechanische spanningen (door bijvoorbeeld grote temperatuurverschillen) zo'n schil afbreekt van de grondlaag. Door het juist legeren van zo'n metaal met bepaalde elementen zoals silicium of aluminium kan men de oxidatievastheid enorm vergroten. Ook een verhoogd chroomgehalte is dan van belang.

## **1.20 Filiforme corrosie**

Filiforme of draadvormige corrosie vormt zich onder een organische deklaag op metalen als fijne slangetjes die de deklaag optillen. Soms zijn deze zo dun zijn dat ze doorgaans nauwelijks opvallen. Deze corrosievorm gaat bijna altijd uit van een scherpe rand of een beschadiging. Het verschijnsel is al jaren bekend op staal, maar wordt nu vooral op aluminium geconstateerd. Na verloop van tijd gaat filiforme corrosie altijd over in een vorm van uniforme corrosie of pitting.

## **1.21 Biologische corrosie**

Bij het afsterven van micro-organismen, is er zuurstof nodig om dergelijke organische stoffen om te zetten in koolstof en waterstof. Zodoende ontstaan er verschillen in zuurstofgehalte waardoor er zgn. biologische corrosie kan ontstaan. Daarom is het zo belangrijk dat bacteriën e.d. zich niet kunnen afzetten in dode hoeken van systemen omdat op dergelijke locaties dit soort corrosie kan optreden. Het zal duidelijk zijn dat regelmatig reinigen van dergelijke constructies een noodzaak is. Soms wordt biologische corrosie door het metaal zelf bestreden indien er ionen ontstaan die de groei van dergelijke organismen remmen zoals in het geval van koperionen. Het is dus belangrijk dat bacteriën zich niet kunnen afzetten in dode hoeken van systemen, omdat juist hier corrosie kan optreden. De volgende maatregelen kunnen worden genomen om dit te voorkomen:

- Men dient de constructie zodanig te maken dat dode hoeken niet voorkomen. Als dit niet of
- niet volledig te realiseren is dan past men een behandeling toe van beitsen en passiveren.
- Men dient de constructie regelmatig te reinigen.
- Kies een materiaal dat minder gevoelig is voor deze soort aantasting, zoals roestvast staal met een verhoogd chroom- en molybdeengehalte.
- Toevoeging met koper aan de legering zorgt ook voor positieve effecten.

## **1.22 Atmosferische corrosie**

Atmosferische corrosie kan ontstaan indien bijvoorbeeld roestvast staal staat opgesteld in de buitenlucht. Het corrosieve medium is in dit geval water met een hoge concentratie zuurstof gecombineerd met een relatief lage temperatuur en een hoge concentratie luchtverontreinigingen.

Ook factoren zoals zonlicht en wind spelen hierbij een rol. Onderscheid wordt gemaakt in een zee-, industrieel- landelijk- en een stadsmilieu. Onderzoek en praktische ervaring hebben aangetoond dat roestvast staal een zeer goede bestendigheid bezit tegen atmosferische corrosie. Voor wat betreft het aspect verkleuring dient men de volgende richtlijnen aan te houden. Een zeewatermilieu vereist een roestvast staal kwaliteit dat minstens 2% molybdeen bevat, terwijl andere milieus meestal kunnen volstaan met AISI 304 kwaliteiten. Bij een droog landelijk milieu is veelal chroomstaal voldoende. Ook is het belangrijk om het oppervlak voldoende glad te maken om ongewenste corrosie-effecten tegen te gaan. In een atmosfeer die ernstig is verontreinigd, zal het oppervlak niet altijd hoogglanzend blijven en moet het roestvast staal regelmatig worden schoongemaakt. In de buurt van de kust dient men altijd het type AISI 316(L) te gebruiken.

### **1.23 Corrosie door thermische spanningen**

Dit is een vorm corrosie waarbij de oxidehuid door thermische spanningen wordt beschadigd. Het wordt in de Duitse vakliteratuur aangeduid als 'Dampfspaltungskorrosion' en in de Engelse als 'steamlanketing'. Dit treedt bij voorkeur op in schuin verlopende pijpen, bijvoorbeeld in de bodem van waterpijpketels. Door een te sterk kookverschijnsel in deze pijpen blijven stoombellen aan de verhitte bovenzijde van de pijp hangen.

Hierdoor wordt de koeling ter plaatse sterk verminderd en treedt versterkte oxidegroei op. Wordt de stoombel door belastingswisselingen verdreven, dan herstelt de koeling zich tijdelijk en kan het gevormde oxide afspringen. Dit verschijnsel kan in betrekkelijk korte tijd aanmerkelijke wanddiktevermindering geven. Bovendien kunnen alkaliën en zouten (bijvoorbeeld chloriden) uit het ketelwater zich ter plaatse concentreren en de aantasting versnellen.

### **1.24 Corrosie van zink**

Drs. G.H.J. Reimerink, Stichting Doelmatig Verzinken:  
"Duurzaam bouw materiaal"

#### **1.24.1 Toepassing van zink**

Het gebruik van zink was al lang voor onze jaartelling bekend in legeringen. Het maken van het zuivere metaal werd voor het eerst rond 1200 AD in India beschreven. In de 14-de eeuw werd het herkend als een nieuw metaal (1). Vanaf dat moment zijn er steeds opnieuw nieuwe toepassingen gevonden voor dit flexibele, laagsmeltende metaal. In 2003 was de wereldconsumptie van zink 9,5 miljoen ton (2).

Bekende toepassingen zijn de bescherming van staal tegen corrosie, (spuit-)gieten, legeringen (koper (messing), aluminium, magnesium), gewalst zink (daken, goten), batterijen en chemische verbindingen van zink (2).

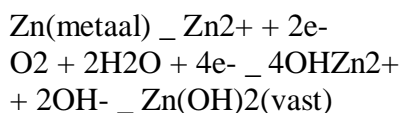
Van belang is daarom, dat de corrosiemechanismen in de verschillende toepassingsomgevingen van zink en zinklegeringen worden beschreven. Dit geeft ontwerpers de gelegenheid een goede afweging te maken over de duurzaamheid van de producten die zij ontwerpen en de mate van onderhoud, die voor een lange levensduur noodzakelijk is, in te

schatten. Een belangrijke bron van kennis hierover is te vinden in (3). Samen met (4) geeft dit een grondig overzicht van de materiaaleigenschappen van zink en zinklegeringen. Recent is door Xiaolong Zhang in zijn proefschrift (5) een overzicht van recent werk aan zinkcorrosie gepubliceerd.

## 1.24.2 Atmosferische corrosie

Voor veel toepassingen is de atmosferische corrosie van belang. Een systematische behandeling hiervan geeft de norm ISO 9223 (6). De norm geeft daarbij een vergelijking in corrosiviteit van atmosferen voor koolstofstaal, zink, koper en aluminium en deelt de atmosferische condities in corrosiviteitsklassen in. Koorenromp heeft een analyse gemaakt van de basiscorrosiviteit in Nederland (7), waarin hij aangeeft, hoe corrosief de atmosfeer in Nederland in 1998 is.

Belangrijke parameters zijn vochtigheid, temperatuur, luchtvervuilende stoffen, neerslag, wind en zonnestraling. Een maagdelijk zinkoppervlak, dat bij kamertemperatuur aan droge lucht wordt blootgesteld zal langzaam oxideren waarbij een laagje ZnO ontstaat. In een vochtiger omgeving zal zinkhydroxide worden gevormd.



Een schone atmosfeer (zonder vervuilende stoffen) en vocht zorgen er vervolgens voor, dat CO<sub>2</sub> wordt ingebouwd in de zinkhydroxidelag. Hierdoor ontstaat het metastabiele hydrozinciet (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>). De zo ontstane laag is een barrière tegen verdere corrosie van het zink en wordt aangeduid als de patinalaag. Deze laag brengt de voortgang van de corrosie van het metaal terug tot heel lage waarden. De corrosie wordt beperkt door de diffusie van zuurstof door de hydrozincietlaag en komt in een schone atmosfeer vrijwel tot stilstand.

De aanwezigheid van zure, of zuurvormende componenten in de lucht, hebben zowel invloed tijdens het vormen van de patina als tijdens wanneer de patina nat is op de dikte ervan, en dus op de diffusie van zuurstof.

Op vochtige, slecht geventileerde plaatsen kan er te weinig patina worden gevormd en ontstaat er een hoeveelheid volunineus corrosieproduct (vooral  $\_ \text{Zn(OH)}_2$  een beetje ZnO en maar weinig ZnCO<sub>3</sub>• 3 H<sub>2</sub>O. Dit wordt vaak aangeduid als 'witte roest'.

Er zijn verschillende empirische formules afgeleid, die de corrosiesnelheid van het zink beschrijven als functie van de tijd, dat het oppervlak vochtig is, de zuurgraad (vaak alleen als SO<sub>2</sub>), het aanwezige chloride (dat een goede onoplosbare patina verhindert te vormen) en de temperatuur. Ook speelt bij de duurzaamheid dan ook nog windkracht en  $\_ \text{richting}$  en stofgehalte een rol. Recent is er veel studie gedaan naar de atmosferische corrosie van zink, omdat het SO<sub>2</sub>-gehalte van de atmosfeer in West-Europa zo drastisch is gedaald. In Nederland, zo is vastgesteld, is de gemiddelde corrosiesnelheid vrijwel overal onder de 1,5  $\mu\text{m}/\text{jaar}$  (4). Internationaal zijn er al diverse kaarten gepubliceerd (zie bijv. Verenigd Koninkrijk: <http://www.hdg.org.uk/map/index.htm>, Australië: <http://www.corp.indgalv.com.au>), waarin de gemeten corrosiesnelheden van zink,

gestandaardiseerd blootgesteld aan lokale atmosferische belasting zijn weergegeven. Voor Nederland is een dergelijk onderzoek nog niet gedaan.

### **1.24.3 Corrosie in water**

Onder laboratoriumcondities is een relatie vastgesteld tussen zinkafname en pH van het water. Curves als nevenstaand laten zien, dat in een gebied van pH = 6 tot pH = 12 slechts een geringe, tussen pH = 4 en pH = 6, resp. pH = 12 en pH = 13 enige en bij lagere pH's dan 6, resp. hogere pH's dan 13 aanzienlijke corrosie optreedt. In de praktijk bevatten waters over het algemeen andere stoffen (hardheid, organische complexvormende stoffen), die corrosie juist weer tegengaan. Praktijkproeven voor een bepaald water blijven dus altijd nodig en alertheid bij het gebruik van dit soort curven is geboden.

### **1.24.4 Corrosie in grond**

Ook bij corrosie in grond speelt de pH, de aanwezigheid van (vrij) water en de organische complexvormende stoffen een belangrijke rol. Er zijn geen gevallen bekend van bacteriële corrosie van zink. Wel moet men altijd bedacht zijn op zuurvorming, waardoor lokaal de pH van aanwezig water te laag kan worden.

### **1.24.5 Corrosie in andere media**

Verzinkt staal dat in beton wordt gebruikt vertoont een karakteristiek corrosiepatroon, dat onlangs nog uitvoerig is onderzocht (8). Ook van gebruik van zink op daken en voor goten zijn specifieke corrosieproblemen bekend. Wanneer sprake is van zinklegeringen zijn er weer afwijkende gedragingen in corrosieve condities. Voor het gedrag van zink en zinklegeringen is het boek van F.C. Porter (3) het aangewezen naslagwerk.

### **1.24.6 Conclusie**

Zink is één van de meest gebruikte metalen ter wereld. Er is vrijwel geen economische activiteit, die niet op één of andere manier met dit metaal is verbonden. De belangrijkste daarvan, zowel in economisch als ecologisch opzicht, is het gebruik als conservering van ijzer en staal. En juist hierbij blijkt, dat door een goed begrip van de corrosiemechanismen van dit metaal corrosie tot een waardevolle bijdrage aan de duurzaamheid kan maken.

### **1.24.7 Literatuur**

- 1 Fathi Habashi, Discovering the 8th metal - A history of Zinc (Zincworld.org)
- 2 Zinc Guide 2004, International Zinc Association, Brussel
- 3 F.C. Porter, Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys (Marcel Dekker 1994)
- 4 Frank Porter, Zinc Handbook – Properties, Processing, and Use in design (Marcel Dekker 1991)
- 5 Xiaolong Zhang, Cr(VI) and Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc (TU Delft, 2005)

- 6 Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification (ISO 9223, 1992)
- 7 R.H.J. Korenromp en J.C.Th. Hollander, Diffusive emissions of zinc due to atmospheric corrosion of zinc and zinc coated (galvanised) materials (TNO-MEP R 99/441, 1999)
- 8 S. Yeomans, Galvanized Steel Reinforcement in Concrete (Elsevier, 2004)

## **2 Corrosiepreventie en bestrijding**

### **2.1 Corrosiebescherming door verschillende soorten deklagen**

#### **2.1.1 Organisch**

Organische deklagen zijn samengesteld op basis van organische stoffen en dat zijn in principe altijd koolstofverbindingen. De belangrijkste groepen organische deklagen zijn:

- . deklagen voor een tijdelijke bescherming;
- . lak- en verflagen;
- . poedercoatings;
- . linings (veelal dikkere bekledingen).

In de meeste gevallen wordt voor het aanbrengen van permanente organische deklagen een geschikte voorbehandeling uitgevoerd die soms zelfs een aantal voorbehandelingen met zich meebrengt. Ook bij het aanbrengen van tijdelijke beschermingslagen wordt vaak ook een voorbehandeling gegeven. Voor de bescherming van metalen tegen corrosie worden organische deklagen het meest toegepast. De voornaamste redenen hiervan zijn:

- . ruime keuze zowel in technische eigenschappen als een esthetische functie;
- . meestal eenvoudige toepassing;
- . gemakkelijk te repareren;
- . gunstige prijs/kwaliteitsverhouding.

#### **2.1.2 Anorganisch**

Bij anorganische deklagen die metalen moeten beschermen denk men in de eerste plaats aan conversielagen. Voorbeelden hiervan zijn anodiseren, chromateren, fosfateren en patineren. Bij hoge temperaturen maakt men in dit geval veelal gebruik van emaille dat voor vele toepassingsgebieden een uitstekende corrosiebestendigheid geeft.

#### **2.1.3 Metallisch**

Metallische deklagen kan men onderscheiden in geplaatte lagen (explosief aangebracht of opgewalst), door thermisch aangebrachte deklagen en door het te dompelen in gesmolten metaal. Voorts zijn er galvanische deklagen die aangebracht worden m.b.v. galvanotechnieken, opgespoten en opgedampte metaallagen. Tenslotte zijn er legeringslagen die aangebracht worden m.b.v. diffusie en deklagen die door trommelen zijn verkregen. De bescherming m.b.v. een metaallaag komt vooral door het feit dat de aangebrachte deklaag edeler of onedeler is dan het grondmateriaal.

Zink is onedeler dan staal zodat het als eerste corrodeert en daarom noemt men het een opofferingsmetaal. Daardoor zal een onderbreking c.q. beschadiging in de zinklaag op staal geen corrosie veroorzaken. Een nikkellaag op het staal echter moet voor een goede corrosiebescherming juist geheel gesloten zijn.

### **2.2 Elektrochemische bescherming**

Corrosie van een metaal kan worden verminderd door de elektronenstroom naar een minder edel metaal te laten stromen. Dit wordt elektrochemische bescherming genoemd. Het minder edele metaal zal dan in oplossing gaan. Dit minder edele metaal kan men speciaal hebben aangebracht om de constructie niet te laten corroderen. Ook kan men de elektronenoverdracht 'bijvoeren', zodat er een evenwicht ontstaat tussen de anodische en kathodische kanten. Er bestaan een aantal methoden om op een elektrochemische manier het metaal te beschermen tegen corrosie.

## **2.3 Kathodische bescherming**

Kathodische bescherming is een elektrochemische corrosiebescherming doordat men de elektrodepotentiaal verlaagt. Dit is een veel gebruikte methode om corrosie te bestrijden doch primair vindt men deze methode bij actieve metalen.

Men kent in principe twee methoden en dat zijn kathodische bescherming met behulp van galvanische anoden en kathodische bescherming met behulp van een externe voedingsbron. Kathodische bescherming m.b.v. een opofferingsanode (bijvoorbeeld zink bij staal) is een bekende methode om corrosie te bestrijden. In de praktijk blijkt echter dat het niet praktisch is voortdurend opofferingsanoden op tijd te vervangen en daarom is er ook een manier om stroom op te drukken waardoor het vervangen van anoden in principe niet meer nodig is. In dit geval is er uiteraard wel een stroombron nodig en hulpelektrodes zoals grafiet of geplatineerd titaan. In feite is het beschermingsmechanisme hetzelfde als bij het geval van de opofferingsanoden echter de anoden gaan in principe niet of nauwelijks in oplossing. D.m.v. meetpalen kan men altijd bepalen hoeveel stroom men op het systeem moet drukken teneinde corrosie tegen te gaan. Zo kan men grote objecten beschermen tegen galvanische- en zwerfstroomcorrosie. Aan de kathode ontwikkelt zich waterstof in rechte evenredigheid met de hoeveelheid opgedrukte stroom. Daarom is het van belang dat men niet onbeperkt stroom opdrukt waardoor de waterstofproductie dusdanig op kan lopen dat het de isolatie van het te beschermen object kan afdrukken.

Corrosie onder de waterlijn kan op een elektrolytische manier uitgeschakeld worden, door het inbouwen van een kathodische beschermingsconstructie met "vreemdstroom" of een "opofferingsanode". Bij al ontstane wapeningsschade herstelt deze methode de functie van de wapening niet. Daarom is een combinatie met herstellmethoden noodzakelijk, waarna kathodische bescherming preventief werkt tegen corrosie. Soms wordt deze methode gecombineerd met een coating.

### **2.3.1 Principe**

Chemische reacties kunnen worden gestuurd door elektrische stroom op te leggen. Door elektronen in de wapening te brengen ("vreemdstroom" of "opgelegde stroom") wordt het potentiaal van het staal verlaagd waardoor er geen corrosie meer kan plaatsvinden. Het wapeningsstaal wordt met behulp van een gelijkspanningsstroom kunstmatig negatiever gehouden waardoor het staal van anode tot een kathode wordt gemaakt. Dit dwingen van het staal in een kathodedefunctie noemen we kathodische bescherming.

principe legenda bij principe preventie

1. Transformator/gelijkrichter



2. Meet en regelapparatuur
3. koolstof inboor anode
4. Kathodeverbinding op wapening
5. Anode verbinding
6. Beton elektrolyt

### **2.3.2 Gebruik**

Kathodische bescherming is bv. bijzonder geschikt voor damwandconstructies die in een getijdengebied staan (zeewater). Daar waar sanering of vernieuwing te kostbaar is, wordt ook kathodische bescherming toegepast. Zink en magnesium worden ook wel gebruikt als opofferingsanode voor de bescherming van het stalen onderwatergedeelte van schepen. (Denk er wel aan dat er zich geen magnesiumoxide tussen het staal en het magnesium mag bevinden omdat er anders geen stroom loopt en er dus geen kathodische corrosiebescherming is.) Boilers zijn voorzien van een opofferingsanode die de kuip tegen corrosie beschermt. Kathodische bescherming komt ook voor bij ondergrondse stalen pijpleidingen, boorplatforms, steigers, ondergrondse olietanks, rioolzuiveringsinstallaties en filters in drinkwaterinstallaties. Met dank aan Ervas International en Nebest.

### **2.4 Maatregelen tegen DC zwerfstromen**

Zwerfstromen zijn dus retourstromen van elektrische gelijkstroomtractie zoals dat het geval is bij spoor- en tramwegen, die niet door de rails maar via de bodem en de hierin gelegen leidingen naar het voedende onderstation willen gaan. Als gevolg van een elektrochemisch proces wordt de leiding op die plaatsen opgelost waar de retourstromen de buis verlaten. Als deze zwerfstromen niet worden onderkend en gecontroleerd, kan in korte tijd aanzienlijke schade ontstaan. Om een goed inzicht te verkrijgen in de mate van de zwerfstroombeïnvloeding, worden een aantal metingen uitgevoerd, zoals dagelijkse potentiaal registraties op meerdere meetpunten en stroominrichtingsmetingen waarbij met een hulpsonde de richting van de stroom kan worden bepaald. Gespecialiseerde bedrijven beschikken hiervoor over de modernste computergestuurde apparatuur. De computer analyseert de meetwaarden en geeft inzicht in gemiddelde buisbodempotentiaal, maximale buisbodempotentiaal, minimale buisbodempotentiaal, meetduur overschrijding onderwaarde en meetduur overschrijding van de bovenwaarde. De verkregen meetresultaten en analyses geven dan een inzicht van de te nemen maatregelen. Het kan zijn dat het tractiebedrijf verbeteringen kan aanbrengen om de zwerfstromen te beperken. Veelal wordt ook overgegaan tot de installatie van een zogenaamd drainagetoestel. Hiermee wordt de zwerfstroom gecontroleerd teruggevoerd naar de rails. Een hierin opgenomen regelweerstand zorgt voor begrenzing van deze retourstroom. Een diode voorkomt het omkeren van de stroomrichting.

### **2.5 Wisselspanningbeïnvloeding c.q. AC-corrosie op metalen leidingen**

Door corrosieschades veroorzaakt door wisselspanning, is er bij leidingeigenaren veel aandacht voor wisselspanningbeïnvloeding op buisleidingen. Hoogspanningsverbindingen die

soms voor een deel parallel lopen met buisleidingen induceren deze elektrische wisselspanningen. Treinen met een AC voeding kunnen overigens ook elektrische spanningen induceren. Deze geïnduceerde wisselspanning op de leiding geeft twee risico's namelijk aanraakveiligheid en AC-corrosie. Voor de aanraakveiligheid moet rekening worden gehouden met de norm NPR 2760 'Wederzijdse beïnvloeding van buisleidingen en hoogspanningsverbindingen'. Voor continue beïnvloeding wordt o.a. een spanning van 50 volt toelaatbaar geacht. Voor AC-corrosie is momenteel nog niets in normen vastgelegd. In de CeoCor publicatie 'AC corrosion on cathodically protected pipelines' zijn enige criteria, meetmethoden en maatregelen aangegeven. Algemeen wordt inmiddels aangenomen dat AC-corrosie niet is uit te sluiten op leidingen met een goed functionerend kathodisch beschermingssysteem. Bodemweerstand en AC stroomdichtheid zijn belangrijke risicofactoren. Bij een lage bodemweerstand bestaat er een verhoogd risico. Een stroomdichtheid van 3mA/cm<sup>2</sup> gemeten op coupons, wordt thans als maximaal aanvaardbaar beschouwd.

## **2.6 Bescherming tegen zwerfstromen**

Met het gebruik van offeranoden of met opgedrukte stroom kan men de potentiaal verlagen op kwetsbare plaatsen waardoor men zwerfstroomcorrosie kan bestrijden. De risico's op zwerfstroomcorrosie zijn het grootst bij pijpleidingen die parallel lopen met spoorlijnen in bijvoorbeeld tunnels. Met goed geleidende dwarsverbindingen tussen rails en pijp neemt de parallelgeleiding daarbij toe maar de corrosieschade neemt dan af. Dit komt omdat er dan minder entree en uittredeplaatsen zijn voor de gelijkstroom.

## **2.7 Inhibitoren**

Inhibitoren zijn corrosieremmers. Het gebruik van inhibitoren beoogt dus een corrosiereactie af te remmen of zelfs geheel te verhinderen d.m.v. een inhibitor die men aan het corrosieve medium toevoegt. In feite is dit een uiterst simpele methode om corrosie tegen te gaan. De kwestie is echter wel om de juiste remstoffen te bepalen. Empirisch is er in de praktijk heel veel bepaald zoals organische amines die de agressiviteit van zoutzuur t.o.v. staal laten afnemen. Een ander voorbeeld is het gebruik van natriumchromaat als inhibitor bij een corrosieve belasting van geconcentreerd calcium- of natriumchloride t.o.v. staal. Het remmechanisme kan worden verklaard door adsorptie (deklaagvorming) op de anode of kathode. Daarom spreekt men in de praktijk over anodische- en kathodische inhibitoren.

Inhibitoren zijn in feite negatieve katalysatoren die de corrosiereactie vertragen. Een voorbeeld van een inhibitor die met succes is toegepast is kopersulfaat dat in kleine hoeveelheden toegevoegd aan zwavelzuur bescherming geeft. Hiermee in overstemming is het feit dat de toevoeging van koper aan corrosievast staal leidt tot een betere bestendigheid tegen zwavelzuur. Vandaar dat enkele speciale roestvaste staalsoorten, die speciaal ontwikkeld zijn voor het gebruik in zwavelzuur, ongeveer 3 à 4% koper bevatten.

## **2.8 Corrosiebestrijding door waterbehandeling**

Elk systeem dat water transporteert, is in principe gevoelig voor corrosie en daarom is het vanaf de beginfase van een ontwerp zo belangrijk dat de diverse specialisten diverse zaken op elkaar afstemmen. Hierbij wordt dan gedacht aan de expertise die de ontwerper, de procestechnoloog en de materiaalspecialist kunnen inbrengen om gezamenlijk een goed rendement en een acceptabele levensduur van het systeem te bewerkstelligen. Vooral de procestechnoloog kan op dit gebied veel bijdragen omdat hij condities kan creëren t.a.v. de watertoebereiding en/of waterconditionering. Bij watertoebereiding kan men dan denken aan het toedienen van suppletiewater via filters, ontgassers, ontharders en het gebruik van ionenuitwisselaars. Bij waterconditionering kan men dan vooral denken aan het doseren van chemicaliën, ionenuitwisseling, beluchten, filteren en spuien.

### 3 Meettechnieken

Er zijn diverse meetmethoden ontwikkeld om een goede indruk te krijgen of in een leiding of apparaat wel of geen corrosie is opgetreden zowel kwalitatief als kwantitatief. Een voorbeeld hiervan is de FSM-methode en dat staat voor 'Field Signature Method'. In offshore toepassingen, in de procesindustrie en in raffinaderijen wordt zeer veel inspectiewerk uitgevoerd in de vorm van röntgen-, ultrasoon- en wervelstroomonderzoek. De FSM-techniek kan deze technieken voor een groot deel vervangen waarbij vanwege het aspect van 'continue bewaking' de risico's worden verlaagd en/of de kosten flink kunnen worden gereduceerd.

De FSM methode is gebaseerd op het sturen van een stroomstoot door een geselecteerd gedeelte van het te bewaken object. Sensorpennen op het object meten het elektrische veld tijdens het lopen van de stroom. De eerste meting is voor het vastleggen van de 'handtekening' of 'vingerafdruk'. Bij iedere volgende meting wordt een verandering in de wanddikte gedetecteerd t.g.v. het veranderen van het elektrische veld tussen één of meerdere 'sensorpenparen'. Omdat de sensormatrix tenminste 28 sensorpennen of een veelvoud hiervan bevat, kan een nauwkeurig driedimensionaal beeld van de toestand van de wand onder de matrix worden weergegeven.

Voordelen van de FSM methode zijn:

- de mogelijkheid om in een breed temperatuursgebied te meten (-40° tot +500 °C);
- de meting is niet intrusief;
- de meting is niet afhankelijk van de operator;
- hoge resolutie;
- de meting gebeurt op afstand (via kabels, of draadloos). D.w.z. verbeterde veiligheid, steigers bouwen is niet noodzakelijk en isolatiemateriaal en coating kunnen blijven zitten.

## 4 Inspectietechnieken

### 4.1 Monitoring van corrosie

Binnen het kader van nieuwe onderhoudstechnologieën is monitoring van corrosie sterk in opkomst. Met deze techniek is het mogelijk om corrosieprocessen binnen het bedrijf goed in de gaten te houden waardoor men een beter grip krijgt op de processen. Men kan monitoring van corrosie onderverdelen in de volgende groepen:

- detectie door metaalverlies;

Dit is een eenvoudige maar ook effectieve wijze d.m.v. de detectie van het metaalverlies door het plaatsen van corrosiecoupons. Deze methode wordt niet alleen toegepast bij atmosferische corrosie (bijvoorbeeld door het plaatsen van proefplaten op een dak) maar ook in leidingen en tanks. Interpretatie geschiedt meestal visueel en d.m.v. het wegen van de coupons. Vooral bij leidingen en tanks wordt hiermee meteen het nadeel van deze techniek duidelijk: Men kan niet continu meten en de coupons zijn niet altijd even goed bereikbaar.

- meten met ER-probes;

Een meer directe methode is het meten met ER-probes. ER staat voor 'Electrical Resistance'. Van een draad, buis of strip wordt continu de elektrische weerstand gemeten via referentieschakelingen met een Thomson brug. T.g.v. corrosie verandert de weerstand en op deze wijze kan dus on-line worden gemeten. De resolutie van de meting is 1  $\mu\text{m}$  en dat is een waarde welke bijzonder hoog is, veel hoger dan de resoluties die met een US-onderzoek wordt behaald. Een praktisch toepassingsvoorbeeld is het zogenaamde 'sand monitoring' bij de olie- en gaswinning. Verandert de samenstelling van het product (corrosiviteit of erosiviteit), dan wordt dit tijdig gedetecteerd zodat men kan ingrijpen voordat systemen teveel corroderen of slijten. ER-probes zijn alleen geschikt voor het detecteren van uniforme aantasting.

- elektrochemische technieken.

Met elektrochemische technieken kan naast een beeld over uniforme aantasting ook het putcorrosiegedrag en spleetcorrosiegedrag van metalen in een bepaalde stroom worden bepaald. Er zijn verschillende technieken beschikbaar t.w. bepaling van de polarisatieweerstand, bepalen van de electrode-impedantie en het meten van de rustpotentiaal. Een nieuwe ontwikkeling is het meten van de elektrochemische ruis voor het tijdig signaleren van putcorrosie. Door Bank Elektronik en door Hoechst is een systeem ontwikkeld dat voor deze toepassing continu de conditie van een distillatiekolom bewaakt. Bij overschrijding van bepaalde waarden kan tijdig worden ingegrepen en aldus wordt productiestilstand t.g.v. schade vermeden. Een vrij nieuwe elektrochemische monitoring techniek is corrosie monitoring van betonstaal. Bij kritische (civiele) constructies kan hiermee tijdig worden ingegrepen bij dreigende betonrot.

Ondersteunende technieken. Hieronder vallen allerlei meetmethoden die indirect informatie geven over corrosiegedrag zoals het monitoren van biofilms, pH-waarde, temperatuur, chemische samenstelling van de vloeistof enz.

## **5 De corrosie-materiaal engineer**

### **5.1 Meerwaarde van een corrosie-materiaal engineer**

In Nederland is het begrip corrosie-materiaal engineering als vakgebied niet zo bekend. Alleen grote maatschappijen kennen dit en passen dit dan ook toe. Daarvoor hebben ze de mensen, corrosie-materiaal engineers in dienst, die over de nodige vakkennis bezitten. In de meeste kleinere bedrijven wordt deze vorm van engineering niet of vrijwel niet toegepast, met als gevolg dat men vaak tegen corrosieproblemen aanloopt.

De meerwaarde van deze vorm van engineering wordt vaak niet erkend of men weet niet hoe men dit moet aanpakken. In andere landen zoals Amerika en Duitsland is dit niet het geval, daar is corrosie-materiaal engineering veel meer ingeburgerd dan in Nederland. De belangrijkste reden is mogelijk dat er in die landen betere opleidingen zijn voor dit vak. Een andere reden is, dat men het aanstellen van een corrosie-materiaal engineer vaak te duur vindt. De meerwaarde van een corrosie-materiaal engineer is moeilijk te meten. Dit wordt pas duidelijk als men ernstige corrosieschade heeft, die achteraf gezien, voorkomen had kunnen worden! In 1952 is er een artikel van Frank L. LaQue verschenen met bovenstaande titel. Dertig jaar later is het nogmaals gepubliceerd in "Material Performance" (MP augustus 1985). Sheldon W. Dean publiceerde in 1991 (MP juni) een artikel met de naam: "Corrosion engineering in the chemical process industries, a story of significant success". Beide artikelen belichten de meerwaarde van het beroep van corrosie-materiaal engineering. In dit artikel wordt gebruik gemaakt van beide documenten.

### **5.2 Het "gereedschap" van een corrosie-materiaal engineer**

Om dit vak met succes uit te kunnen oefenen moet men over een bepaalde kennis beschikken. Helaas is er in Nederland geen speciale opleiding voor dit beroep en daarom zal men de benodigde kennis via allerlei deelopleidingen en praktische ervaringen moeten verwerven. Wat moet een corrosie-materiaal engineer zoal weten:

- kennis van corrosie;

Het zal duidelijk zijn dat men moet beschikken over veel kennis van corrosie in al zijn verschijningsvormen. Niet alleen van metalen, maar ook van kunststoffen en coatings.

- kennis van de corrosieweerstand van materialen;

Bij het selecteren van een materiaal voor een bepaald doel men moet weten hoe dit zich zal gedragen. Naast zijn parate kennis moet de engineer weten waar hij die eventuele informatie in de literatuur kan vinden. Er is enorm veel literatuur over corrosie.

- kennis van de corrosiviteit van chemicaliën / producten;

Hoe reageren chemicaliën in bepaalde omstandigheden. Invloed van de concentratie, de temperatuur, oxiderend, reducerend, de invloed van spoorelementen etc. Naast deze chemische kennis is het noodzakelijk ook inzicht te hebben in processen, in wat er gebeurt als druk en temperatuur wijzigen, weten welke reacties er mogelijk zijn, etc.

- kennis van de fysische en mechanische waarden van materialen;

Corrosiebestendigheid is belangrijk, maar ook de sterkte, de warmtegeleidbaarheid, uitzetting enz, kunnen in bepaalde gevallen van belang zijn.

- kennis over de beschikbaarheid en kosten van een materiaal;

Men kan wel een materiaal selecteren, maar als men het niet kan krijgen of de kosten zijn erg hoog, dan heeft dit weinig zin.

- kennis van fabricagetechnieken;

Dus weten of een materiaal lasbaar is en hoe dit moet worden uitgevoerd. Kan een materiaal alleen maar worden gegoten, gesmeed etc. Hoe is de bewerkbaarheid? Deze kennis is van belang bij het kiezen een materiaal voor een bepaald doel, b.v. pompen, warmtewisselaars, instrumenten etc.

- het plannen, uitvoeren en interpreteren van corrosietests;

Er zijn vele corrosietests, elk met zijn eigen limitaties. Speciale laboratoriumproeven, maar ook corrosiemonitoring in het proces. De engineer moet weten welke testen mogelijk wel of niet toepasbaar zijn en hij of zij moet de resultaten kunnen interpreteren.

- goed kunnen samenwerken met andere disciplines.

Uit het bovenstaande zal duidelijk zijn dat niemand al de bovengenoemde kennis voor 100% in huis zal hebben. Tijdens zijn werkzaamheden zal hij/zij dan veel gebruik moeten maken van de literatuur en mogelijk van zijn netwerk wat hij in de loop der jaren heeft opgebouwd. Daarnaast is het van groot belang dat hij/zij zeer goed kan samenwerken met anderen.

In principe moet een corrosie-materiaal engineer op de engineering afdeling werken, waar hij/zij direct wordt betrokken bij nieuwe procesontwerpen of veranderingen. Er moeten zeer goede contacten zijn met de onderhoudsafdeling. Overleg over reparaties, veranderingen. Contact met de operators van de plant is van belang, b.v. storingen in het proces kunnen corrosie veroorzaken. Samenwerking met de afdeling inkoop is belangrijk. Bij aankoop van apparaten, materialen, etc. zijn technische specificaties nodig en vaak ook aanvullende inspecties. De corrosie-materiaal engineer moet het management steeds goed informeren over de dingen waar hij mee bezig is. Uiteindelijk beslist het management of bepaalde zaken wel of niet worden uitgevoerd.

### ***5.3 De taken van een corrosie-materiaal engineer***

Omdat dit vakgebied niet zo bekend is in Nederland, volgt hier een puntsgewijze opsomming met beschrijving, van de taken van een corrosie-materiaal engineer:

- het voorkomen van corrosie;

Het is altijd beter om corrosie te voorkomen dan later uit te moeten leggen waarom de corrosie is opgetreden en wat er gedaan had moeten worden om het te voorkomen. Ontwerpers hebben vaak meer oog voor het goed functioneren en sterkte van een apparaat, dan voor het eventueel later falen door corrosie. Het is juiste deze samenwerking met een corrosie-materiaal engineer en de ontwerpers waardoor dit kan worden voorkomen. Hij/zij overziet het gehele procesontwerp en weet waar de problemen mogelijk zouden kunnen optreden. Door een juiste materiaalkeuze, een goed ontwerp en de juiste constructiewijze kan dan veel toekomstige corrosieproblemen worden vermeden.

De ervaring heeft geleerd dat daar waar deze samenwerking tussen ontwerpers / constructeurs en een corrosie-materiaal engineer bij de bouw van een nieuwe installatie niet heeft plaatsgevonden er later vaak veel onverwachte corrosieproblemen optreden. De dooddoener: “Wij hebben veel ervaring en doen dit altijd zo!” heeft de uiteindelijke gebruiker vaak veel geld gekost.

- diagnose van materiaalschade;

Als er toch corrosie is opgetreden dan zal hij/zij de corrosie-materiaal engineer de oorzaak moeten vaststellen. Daarvoor moet hij/zij veel ervaring en kennis hebben om de corrosievorm te kunnen bepalen en/of deze met behulp van diverse onderzoekstechnieken te kunnen vaststellen: b.v. chemische analyses van het aangetaste materiaal of de gevormde corrosieproducten, metallografisch onderzoek enz. Ook de literatuur kan in deze fase soms zeer nuttige zijn.

- het reparatie van schade voorkomen van verdere corrosie;

Bij corrosieschade zal moeten worden vastgesteld of reparatie mogelijk is en op welke wijze, b.v. oplassen of delen vervangen e.d. Uiteraard wordt er dan gekeken of een beter materiaal het bestaande corrosieprobleem kan oplossen, maar ook kan er onderzocht worden of een proceswijziging een oplossing is, b.v. het veranderen van de temperatuur, of de snelheid, het elimineren van zuurstof of juist een betere beluchting toepassen of is een inhibitor een mogelijkheid, enz.?

Als de aantasting van dien aard is dat reparatie of andere middelen niet mogelijk zijn, dan blijft er niets anders over om het betreffend object te vervangen, maar dan uitgevoerd in een voor dat doel een meer corrosiebestendig materiaal.

- het uitvoeren van inspecties;

Ondanks het feit dat de juiste materialen zijn toegepast in een installatie, zal er altijd periodieke inspecties moeten worden uitgevoerd. Er zijn altijd plaatsen in een proces die om wat voor reden dan ook meer of minder kritisch zijn. In principe moeten deze plaatsen of apparaten al bij de materiaalselectie een “uitroepteken” krijgen ; met andere woorden, de materiaalkeuze lijkt in orde te zijn, maar voor alle zekerheid is extra inspectie in de eerste fase van het proces belangrijk.

Men moet zich realiseren dat in een proces vaak een breed spectrum van omstandigheden kunnen bestaan, maar waarvoor maar een of twee materiaaltypes zijn toegepast. Dus komt het voor dat een bepaald materiaal in een situatie soms aan de grens van zijn mogelijkheden wordt toegepast, dus kritisch moet worden gevolgd. Het is aan de corrosie-materiaal engineer om voor een installatie een inspectieprocedure op te stellen en zelf ook de inspecties uit te voeren. Daarmee wordt eventuele corrosie vroegtijdig ontdekt, welke dan vaak door minder ingrijpende reparaties of aanpassingen kan worden verholpen.

Ook het installeren van een corrosiemonitoringsysteem is een van de hulpmiddelen om corrosie in een vroeg stadium te detecteren.

- het maken van specificaties en standaards;

Het maken en controleren van materiaalspecificaties, waardoor de juiste materialen met de juiste samenstelling en eigenschappen worden gebruikt of gekocht. Standaards en procedures ontwikkelen b.v. voor het uitvoeren van inspecties, corrosiepreventie van equipment gedurende shutdowns of voor de tijdelijke opslag van materialen en equipment enz.

- het bijhouden van een archief.

Meestal gebeurt deze activiteit in samenwerking met de afdeling inspectie. Voor elk stuk equipment is er een file in een archief ondergebracht. Daarin vindt men dan de oorspronkelijke bestelling met de datasheets, de lasprocedures etc. dus alles wat te maken heeft met het betreffende onderdeel. Alle resultaten van inspecties, eventuele testen, reparaties enz, moeten in deze file terechtkomen. Niets uit het archief mag worden meegenomen, alleen maar kopiëren. Het bijhouden van een archief is vaak veel werk, echter bij eventuele toekomstige reparaties of wijzigingen aan het betreffende onderdeel is deze informatie zeer belangrijk; welke lasprocedure/kwalificatie, eventuele gloeibehandeling, materiaaltype enz. Ook bij vervanging of nieuwbouw is deze informatie zeer belangrijk, namelijk gedurende de



levensduur van een installatie worden er, b.v. vanwege corrosie of procesaanpassingen, dingen veranderd. Als deze informatie niet wordt doorgegeven naar de nieuwbouw, dan maakt men de oude installatie na met al zijn oorspronkelijke kinderziekten. Het opslaan van deze gegevens in een databank behoort tegenwoordig tot de mogelijkheden, waardoor een iedere betrokkene “on-line” hiervan gebruik kan maken.

#### **5.4 Tot slot**

Het is belangrijk dat de corrosie-materiaal engineer de resultaten van zijn activiteiten rapporteert aan alle betrokken disciplines en vooral aan het management. Daarmee worden allen goed geïnformeerd en blijft iedereen “goed bij de les”. Om zijn werk goed te kunnen doen is een corrosiemateriaal engineer deels afhankelijk van de informatie die hij krijgt van andere disciplines in een bedrijf, zoals de onderhoudsafdeling, de operators, afdeling inkoop etc. Goede informatie over en weer zorgt ervoor dat er niet langs elkaar heen wordt gewerkt. Voor het management is het belangrijk te weten dat de kans op productiestoringen of ongelukken als gevolg van corrosie tot het minimum zijn beperkt.

Een van de belangrijkste conclusies is het gegeven dat corrosie-materiaal engineering niet alleen geld kost maar uiteindelijk ook geld opbrengt. Dit laatste is vaak niet goed aan te tonen. Want als er door de werkzaamheden van een corrosie-materiaal engineer en alle andere betrokkenen vroegtijdige maatregelen zijn getroffen waardoor onverwachte shutdowns zijn voorkomen, is het achteraf moeilijk aan te geven hoeveel men heeft bespaard. En wat levert op den duur een betere en duurdere materiaalkeuze op, t.o.v. van een goedkopere oplossing? Zeker is dat bedrijven die een corrosie- materiaal engineer in dienst hebben op dit gebied minder problemen hebben dan bedrijven die een dergelijke discipline niet in huis hebben.