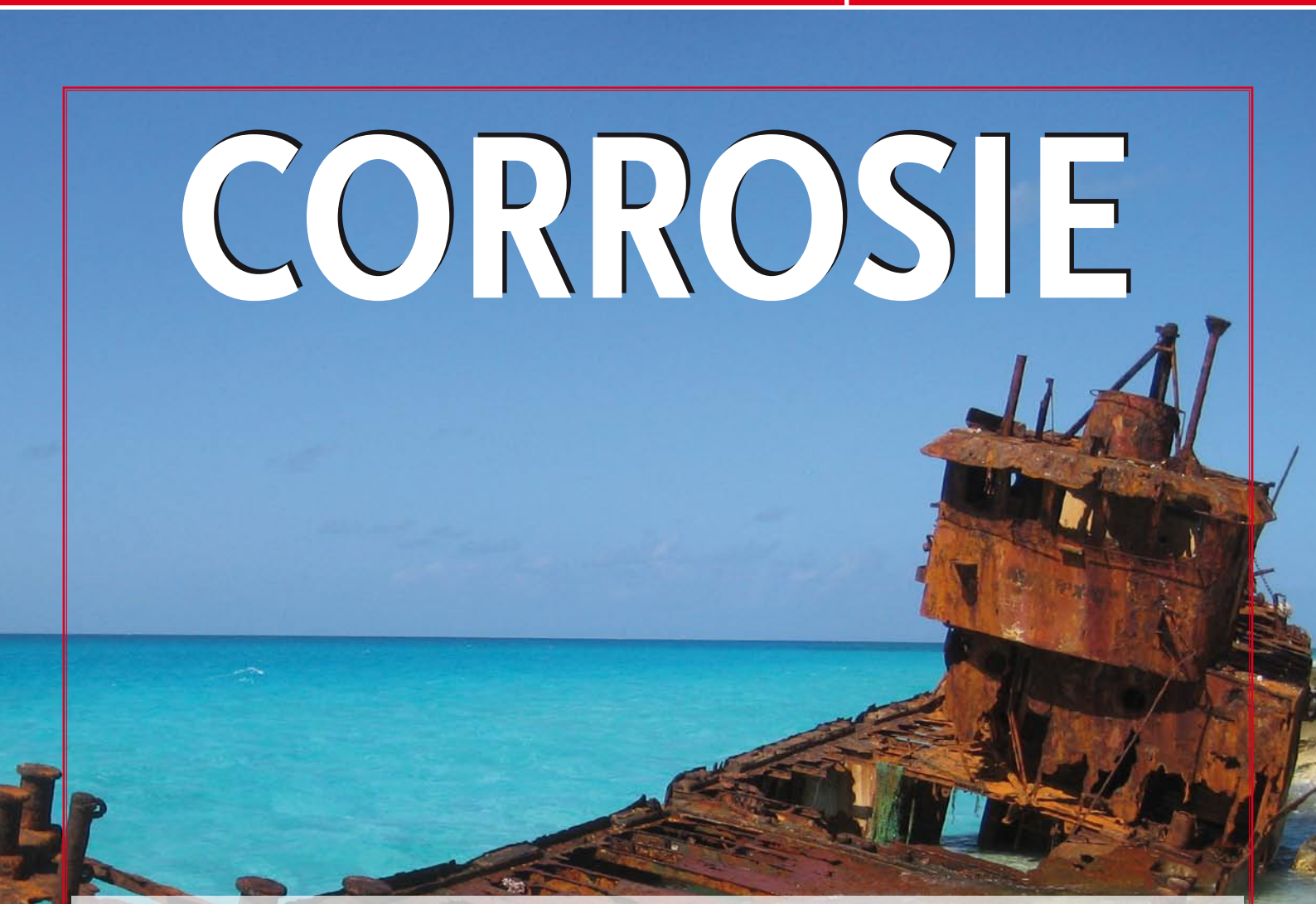
Chemische Feitelijkheden

editie 69 | nr 288 | december 2012

DE CONTEXT Meer dan roest alleen
DE BASIS Een elektronenspel
DE DIEPTE Speuren naar scheurtjes

AUTEUR: MARIËTTE BLIEKENDAAL

CORROSIE



Elektrochemische schade

Roestende fietsen, ingestorte bruggen en kapotte afvalvaten zijn bekende beelden van corrosie. IJzer, staal, bijna alle metalen en ook sommige keramische materialen kampen ermee. Architecten maken er juist gebruik van. Wie kent ze niet, de kathedralen met een mooi groen corrosielaagje op het koperen dak? Maar het is niet altijd zichtbaar, bijvoorbeeld in de dragende constructie van een brug. En het zorgt voor miljardenschades aan wagenparken, gebouwen, fabrieken en boorplatforms.
Corrosie is een samenspel van ionen en elektronen, dat begint bij contact van het materiaal met een elektronenacceptor, zoals zuurstof, en vocht. Corrosiepreventie is er dan ook op gericht om deze vorming van metaalionen te voorkomen of er voor te zorgen dat er geen contact is met vocht. Dat kan met speciale coatings of extra lagen van een zogenoemd opofferingsmetaal (galvaniseren) die het onderliggende metaal beschermen.

Maar vooral de moeilijker zichtbare vormen (spanningscorrosie) van corrosie vormen het grootste probleem. Ook moderne legeringen (metaalmengsels), zoals roestvast staal en aluminiumlegeringen voor de vliegtuigbouw, hebben hiermee te maken. Slimme analysemethodes moeten helpen om die corrosie op microschaal te ontmaskeren.

In deze Chemische Feitelijkheid

- De Context: Aantasting van metaal vormt een gevaar voor mens en milieu. Corrosie kost de samenleving miljarden euro's per jaar.
- De Basis: Welke chemie zit er achter corrosie? En hoe behoeden we metalen voor ontsnappende elektronen en agressieve ionen?
- De Diepte: De gevaarlijkste vormen van corrosie zijn niet altijd met het blote oog te zien. Geavanceerde elektronenmicroscopen en spectroscopie maken microschade zichtbaar. |

Roestende fietsen en vaten zijn de bekendste vorm van corrosie. Maar alle metalen, goud en platina uitgezonderd, zijn er gevoelig voor. En het Vrijheidsbeeld dankt er haar groene uiterlijk aan.

Meer dan roest alleen

Roestende fietsen, ofwel corrosie van ijzer en staal, laten de meest alledaagse vorm van corrosie zien. Maar ook auto's, schepen en stalen balken in oude gebouwen kunnen helemaal wegroesten als je ze niet beschermt. Net als ijzer corroderen de meeste metalen. Een voorbeeld is zilveren bestek dat zwart uitslaat wanneer je er een gekookt ei mee eet. Het zwavel in het ei reageert dan met het zilver in het bestek en vormt een laag zilversulfide. En anders dan roestbruin ijzer, krijgt koper een blauwgroen laagje patina. Dat is een mengsel van koperoxide, kopercarbonaat, -sulfides en -sulfaten. Kunstenaars en architecten gebruiken dit effect in hun kunstwerken, denk aan het groene Vrijheidsbeeld in New York. Edelmetalen zoals goud en platina oxideren nauwelijks, vandaar de naam edelmetaal. Die metalen zijn daarom flink duur.

Foto: Zach Clemence and Alex Doyle

Zout en extra vochtige lucht versnellen het corrosieproces.

Beschadiging van het metaal is meestal het gevolg van een elektrochemische reactie van een metaal met zuurstof (een elektronenacceptor) of waterstofionen. Het metaal staat daarbij elektronen af aan die oxidator en ondergaat zelf oxidatie. Op het metaal ontstaat dan een laagje metaaloxide of metaalhydroxide, bijvoorbeeld een ijzeren voorwerp waarvan het oppervlak verandert in ijzeroxide (roest). Die reacties treden alleen op in een bepaalde omgeving, het chemisch milieu. Voor de oxidatie met zuurstof is een neutraal of basisch milieu (hoge zuurgraad of pH) nodig, terwijl waterstofionen pas reageren met het metaaloppervlak in een zuur milieu (lage pH). Een ander vereiste voor de reacties is water, dat zorgt als medium voor het transport (geleiding) van de elektronen en ionen. In een vochtig klimaat corroderen metalen dan ook sneller dan in de droogte. De woestijnstaat Arizona kent veel vliegtuigkerkhoven. De oude toestellen blijven er zo goed als roestvrij vanwege de droogte.

Ook bacteriën kunnen corrosie veroorzaken door bijvoorbeeld zwavelzuur of waterstofsulfide en ammonia aan te maken. Die zure stoffen tasten vervolgens het metaaloppervlak aan.

MILJARDENSCHADE

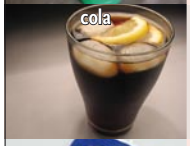
Corrosie veroorzaakt niet alleen cosmetische schade, maar heeft ook flinke gevolgen voor onderhoud en veiligheid van voertuigen, bruggen en gebouwen. Roest vermindert bijvoorbeeld de dikte van metaal en daarmee de sterkte en stijfheid van een constructie. Jaarlijks kost alle corrosie bij elkaar de Nederlandse samenleving zo'n 5 tot 7 miljard euro voor onderhoud en reparatie.

Grote metalen constructies, zoals bruggen, kunnen onveilig worden en hun stevigheid verliezen doordat een groot deel van het metaal is weggeroest. Ook een roestvast stalen brug is bijvoorbeeld vatbaar voor chloriden uit de zoute, vochtige zeelucht. In chemische installaties kunnen pijpleidingen gaan lekken, waardoor olie of andere milieubelastende stoffen vrijkomen.

Bierbrouwers worstelen eveneens met het probleem. Zo wordt bier ondoorzichtig als er zich op het koperen brouwvat een patinalaag vormt. Die laag kan oplossen in het lichtzure bier. Wie het drinkt, kan kopervergiftiging oplopen.

Britse soldaten in India ondervonden al in de 19e eeuw dat messing, een mengsel van koper en zink, kan breken door corrosie. In het regenseizoen braken de patronen van hun kogels steeds. Pas in 1921 ontdekte men dat het ammonia uit de urine van hun paarden de boosdoener was. Dit vormt met het koper een

HUISHOUDMIDDELTJES TEGEN ROEST

Product	Hoe werkt het?
uiensap	Sulfeenzuren uit het uiensap reageren met de roestlaag (hydroxides en oxides), waardoor de roest in vlokken uiteenvalt. Quercetine in het uiensap neemt elektronen op.
citroen en zout	Meng 1 theelepel citroensap en een beetje tafelzout. Het zuur laat de roestlaag (hydroxides en oxides) oplossen.
schoonmaakazijn	Het azijnzuur reageert met de roestlaag (hydroxides en oxides) tot water.
 cola	Het fosforzuur in de cola reageert met de roestlaag (hydroxides en oxides) tot water.
een warme soda-oplossing en aluminiumfolie	Zwart uitgeslagen zilver wordt weer glad doordat het aluminium elektronen afstaat aan het zilver. Hierdoor ontstaan weer vast zilver en aluminiumsulfide.

IJZER, STAAL EN RVS

Staal is een mengsel (legering) van ijzer met andere metalen, zoals vanadium, wolfraam en mangaan en koolstof (0,2 tot 2,1 procent). Het is daardoor sterker dan ijzer alleen. Er zijn verschillende soorten staal, bijvoorbeeld constructiestaal dat door zijn lage koolstofgehalte (0 tot 0,3 procent) goed te lassen is. Voor harde boren gebruikt men staal met een hoger koolstofgehalte (0,6 tot 0,9 procent). Dit is harder, maar lastiger te lassen. Om staal te versterken, is het mogelijk constructies dikker te maken, zodat ze dan een paar jaar langer meegaan. Experts noemen dit een corrosietoeslag.

In 1913 kwam er voor het eerst roestvast staal (RVS) op de markt. Dit is een mengsel van ijzer, koolstof en chroom (11 à 12 procent). Het chroom vormt in contact met bijvoorbeeld zuurstof en vocht een beschermend chroomoxidelaagje, waardoor het onderliggende staal minder makkelijk roest. Desondanks kan dit in de volksmond vaak genoemde 'roestvrij staal' gewoon roesten. Zogenoemde microgalvanische cellen kunnen voor snelle, lokale putvormige corrosie zorgen. |

'roestvrij staal bestek.'

oplosbaar koper-ammoniumcomplex, dat wegspoelt in het regenwater.

Al eeuwen is er een strijd gaande tegen de aantasting van schepen en gebouwen. Bij schepen is het ook van belang om de aangroei van algen en zeepokken te voorkomen. Als de scheepsromp glad blijft, bespaart dat de reder brandstof. Hiervoor zijn tegenwoordig speciale coatings te gebruiken, zogeheten *antifouling*. Vroeger voorzagen scheepsbouwers de rompen van zeilschepen van koperbeslag om het vaartempo op peil te houden. Koperionen zijn namelijk giftig (toxisch) voor algen en zeepokken. Maar doordat die platen wegcorrodeerden was dit een dure grap.

OFFERMETAAL

In 1824 kwam de wetenschapper Humphrey Davy op het idee om zogenoemde offermetalen te gebruiken. Davy ontdekte dat een stukje zink aanbrengen op het koper de scheepsrompen kon beschermen tegen corrosie. Het zink raakt dan aangetast en dat spaart het koper. Het Britse fregat de Samarang is naar dat voorbeeld uitgerust met een paar gietijzeren anodes. Toen het schip terugkwam, bleek het koper nog volledig intact. De missie was echter niet helemaal geslaagd. Doordat het koper niet meer corrodeerde (ioniseerde), was het niet meer toxisch voor algen en nam de aangroei van algen op de romp dus toe.

Davy heeft het zelf niet meer mee gemaakt, maar toch bleek zijn beschermingstechniek een goed idee. Ingenieurs in Texas beschermen al 100 jaar ondergrondse stalen oliepijpen met een zinken offermetaal. En verzinkt staal is inmiddels een ingeburgerd begrip. Zo'n 100 jaar geleden is het eerste roestvaste staal gegoten: een mengsel (legering) van ijzer, 11 procent chroom en maximaal 1,2 procent koolstof. Als het chroom met zuurstof reageert, ontstaat een afsluitend laagje chroomoxide, dat het ijzer beschermt tegen corrosie. Toch kan roestvast staal alsnog roesten. Zo is het materiaal erg gevoelig voor chloriden, waardoor je bijvoorbeeld erg op moet oppassen met roestvast staal in zwembaden (zie basis).

CORROSIE VERWIJDEREN

Wie al corrosie heeft, doet er goed aan die snel weg te halen. De wijze van verwijderen vormt al eeuwenlang een onuitputtelijke bron voor inventiviteit. Een manier vindt plaats met elektrische stroom. Door elektronen toe te voegen aan het metaaloxidelaagje ontstaat weer een vast metaal. In de industrie gebruikt men beitsen (zure of alkalische oplossingen) om te ontroesten. Daarbij lost de oxide op. Voor koolstofstaal kun je bijvoorbeeld fosforzuur gebruiken. De fosfaten vormen een laagje op de oppervlakte, waardoor het metaal intact blijft, terwijl het oxidelaagje oplost. Wie thuis een poging wil wagen om roest te verwijderen, kan vriendelijkere zuren gebruiken, zoals azijn of citroensap (zie tabel).

Roest overschilderen helpt helaas niet, onder de laklaag vreet roest gewoon verder. In de roestlaag zit namelijk ijzersulfaat, dat fungeert als elektrolyt. En omdat het volume van een corrosieproduct groter is dan het oorspronkelijke staal, barst de verflaag op den duur. |

RAMPEN DOOR CORROSIE

Door corrosieschade ontplofte een chemische fabriek in Bhopal, India. Meer dan 3.500 mensen kwamen om het leven. Het ijzeroxide in een van de verroeste tanks fungeerde als katalysator voor een explosie, waarna een toxische gaswolk met methylisocyanaat (MIC) ontstond.

Tijdens een vlucht scheurt het dak van een vliegtuig open. De fatale scheur ontstond door een combinatie van spleetcorrosie en metaalvermoeiing langs de rij met klinknagels die twee platen van de romp aan elkaar verbond. Een stewardess komt om het leven. De piloten weten uiteindelijk veilig te landen op Maui.

Een verkeersbrug in Minneapolis stort in doordat kaliumacetaat uit ijzelbestrijding de brug sneller heeft laten roesten. Er vallen dertien doden.

De galerijen van een flat in Leeuwarden storten in doordat chloriden in het strooizout de wapening in het beton lieten roesten. Hierdoor ontstond schade in het beton. Niemand raakte gewond.

Olieterminal Odfjell legt de productie stil vanwege de slechte staat van de tanks. Er worden roestgaten en andere corrosie onder de isolatie geconstateerd.

Corrosie is een elektrochemisch proces: een samenspel van ionen en elektronen. Preventiemethodes zijn er daarom op gericht om te voorkomen dat ionen ontstaan.

Samenspel van ionen en elektronen

Corrosie is een chemische reactie in een vochtige omgeving. Hierbij staat een metaal elektronen af (reductor) aan een stof die elektronen accepteert (oxidator). Opname van de elektronen kan bijvoorbeeld optreden door reductie van zuurstof (O_2) tot hydroxide (OH^-). De daarbij ontstane opgeloste ijzerionen (Fe^{2+}) en het gevormde hydroxide slaan neer als een laagje ijzerhydroxide, dat uiteindelijk verder oxideert tot een oxidelaag (roest).

Het corrosieproces is eigenlijk een elektrochemisch oplosproces. Daarvoor is altijd een vloeistof nodig waarin ionen kunnen bewegen (elektrolyt). Dit is meestal water. En er is een elektronenacceptor nodig, zoals zuurstof of waterstofionen.

Tijdens het reactieproces staat het metaal een of meerdere elektronen af en raakt daardoor zelf positief geladen (geïoniseerd). Het proces start als het metaal in aanraking komt met een oxidator zoals zuurstof, die de elektronen, die het metaal afstaat, opneemt. Die reactie verloopt alleen maar als er ook vocht (water) aanwezig is en in een omgeving met een neutrale zuurgraad, een zogenoemd neutraal milieu (pH=7). Het zuurstof lost op in het water. Ook is water nodig voor het transport van de metaalionen. Ze vormen samen met het ontstane hydroxide een laagje op het metaaloppervlak. Dit reageert vaak verder met zuurstof opgelost in water, waardoor er een laagje van gehydrateerd metaaloxide tot stand komt. Bij ijzer is dit het bruine roestlaagje.

SOORTEN CORROSIE

Naast zuurstofcorrosie zijn er nog meer vormen. Galvanische corrosie treedt op als twee metalen met elkaar in contact komen én er een elektrolyt, meestal een vloeistof, aanwezig is. Er gaat dan een elektrische stroom lopen, waardoor het ene metaal elektronen opneemt (oxidator), en het ander de elektronen afstaat (reductor). Als koper op deze wijze met gietijzer in contact komt, slaat het gietijzer roestbruin uit. Het koper behoudt daarentegen zijn eigen kleur. Vroeger werden in waterleidingen nog wel koper en gietijzer samen gebruikt. Nu zijn daar hulpstukken voor, die galvanische corrosie voorkomen.

Het koper op de gevel van wetenschapscentrum Nemo in Amsterdam is niet helemaal egaal groen uitgeslagen.

Spanningscorrosie veroorzaakt veel schade aan metalen constructies, zoals bruggen en fabrieken. Daarbij speelt, naast water en zuurstof, ook de spanning in en op de constructie een belangrijke rol in het corrosieproces. Vaak is het de combinatie van een corrosieve omgeving en de trekspanning in het metaal die zorgt voor de schade, terwijl alleen de elektrochemische corrosie of de materiaalspanning geen schadelijke invloed zou hebben. Een recent voorbeeld is het zwembaddrama in Tilburg waarbij een baby is omgekomen die een luidspreker op zich kreeg. Die speaker hing aan een roestvast stalen kabel boven het bad. Volgens berekeningen was de kabel sterk genoeg om het gewicht van de luidspreker te dragen. Maar de combinatie met de chloordamp in de zwembadlucht veroorzaakte spanningscorrosie, waardoor de kabel toch is gebroken.

Spanningscorrosie treedt ook op bij kunststoffen. Polymere materialen die zijn aangetast door stoffen uit de omgeving én onder spanning komen te staan door een te strak aangedraaide beugel, kunnen snel breken. Een bekend voorbeeld is plexiglas (PMMA), dat kan beschadigen na contact met aceton en andere oplosmiddelen.

Putcorrosie is een van de vaakst geziene vormen van corrosie bij roestvast staal (RVS). Bij putcorrosie ontstaan kleine

DOFFE GLAZEN

Glas is geen metaal, toch bestaat er glascorrosie, zoals iedereen weet die een vaatwasser heeft. Door de hoge temperatuur en de basische afwasmiddelen krijgen de glazen een doffe aanslag. Ook glas-in-loodramen en antieke voorwerpen van gekleurd glas vertonen verval.

Glas, siliciumoxide, bevat vaak metaalionen. Het silicium zit in een netwerk van silicium- en zuurstofatomen. Als de pH stijgt, breekt het siliciumnetwerk en ontstaan steeds meer SiO^--deeltjes en SiOH-deeltjes. Als die hydroxidedeeltjes weer samen een netwerk vormen, komt er water vrij:

$-Si-OH + HO-Si- \leftrightarrow -Si-O-Si + H_2O$

Als dit water verdampt, slaan metaalzouten, zoals calciumsulfaat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), arcaniet (K_2SO_4) en syngeniet ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$) neer op het glas.

In de vaatwasser komt ook calcium uit het waswater, als dat te hard is. De calciumzouten zijn de witte aanslag die je op je glas ziet. Is het water te zacht, dan wordt calcium aan het glas onttrokken, hierdoor lijkt het alsof het glas geëtst is.

Glascorrosie is vervelend voor de vaat, maar nog gevaarlijker als je bedenkt dat veel nucleair afval in glazen vaten wordt opgeslagen. |

HET ROESTEN VAN IJZER

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \quad (2x)$$

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4OH^- \quad (1x)$$

Som:

$$2\,Fe + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_2$$

Verdere reactie:

$$4\,Fe(OH)\,2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,Fe_2O_3.H_2O$$

putjes in het materiaal, vaak op de plek waar de beschermende lak of oxidelaag beschadigd is. Soms zijn de putjes zo klein dat het oppervlak er nog schijnbaar onaangetast uitziet.

SCHADE VOORKOMEN

Door te verhinderen dat het metaal elektronen afstaat en door contact met vocht te vermijden, kun je aantasting van het materiaal voorkomen. Dit kan door een beschermende laag polymeer (coating) of metaal (galvaniseren) aan te brengen of het metaaloppervlak op een bepaalde manier te oxideren (anodiseren). Staal is te behandelen met een speciale staalcoating. Soms wordt die in poedervorm op het staal aangebracht en daarna in een oven uitgehard (moffelen). Dit zorgt voor een extra sterke beschermlaag van hoge kwaliteit.

Veel schepen krijgen een siliconencoating om ze te beschermen tegen de aangroei van algen en zeepokken. Een nadeel van die zogenoemde antifouling is het zeswaardig chroom dat erin zit. Dit Cr(VI) beschermt geweldig tegen corrosie, maar komt terecht in het zeewater en is slecht voor mens en milieu. Recente wereldwijde regelgeving voorziet in toekomstige vervanging van Cr(VI) als corrosie-inhibitor. Wetenschappers en bedrijven zoeken naar alternatieven voor Cr(VI). Zo zijn er alternatieven in ontwikkeling op basis van zeldzame aardmetalen en ook biologische producten zoals exopolysachariden, grote suikermoleculen gemaakt door bacteriën. Antifoulings voor de plezierjacht met bijvoorbeeld koper zijn inmiddels verboden, omdat bodems van rivieren en meren verontreinigd raken met het materiaal.

OPOFFERINGSMETAAL

Bij galvaniseren breng je een laagje onedeler metaal aan dat sneller corrodeert dan het metaal dat je wilt beschermen, dit heet kathodische bescherming. Het extra metaallaagje is in feite een opofferingsmetaal dat langzaam oplost door de elektronenstroom tussen de twee metalen en weer neerslaat op het te beschermen oppervlak. Om staal te vrijwaren van corrosie kun je zink inzetten. Galvaniseren is goedkoper dan verven, en hoeft niet steeds opnieuw te gebeuren als de zinklaag beschadigd raakt. Bij een defect in de zinklaag, bijvoorbeeld een kras, beschermt het zink het blootgelegde staal. Een veelgebruikte manier om staal te galvaniseren is thermisch verzinken. Hierbij doop je een stalen voorwerp in een bad vloeibare zink.

Als het lastig is om het hele voorwerp te coaten, kun je ook alleen een blokje zink aanbrengen. Zink, magnesium en aluminium fungeren nog steeds als opofferingsmetaal om schepen, booreilanden en chemische fabrieken te behoeden. Het staal in gewapend beton is te beschermen met stroom. De ene pool sluit je aan op het wapeningsstaal en de andere op een gaas van een onedeler metaal – bijvoorbeeld titanium – dat op het betonoppervlak is aangebracht en dat als anode (elektronendonor) werkt.

ANODISEREN

Bij sommige metalen dient de corrosielaag (het metaaloxide) zelf als protectie. De oxidehuid vormt een goed afsluitende laag aan het oppervlak, waardoor het onderliggende metaal beschermd is tegen corrosie. Als een metaal zelf heel snel corrodeert, zoals aluminium en chroom, treedt daarnaast een snelle en autonome reparatie van dit laagje zelf op. In dat geval is zo'n oxidelaagje vaak voldoende als corrosiebescherming.

Door aluminium in een zuur bad, zoals zwavelzuur of fosforzuur, onder te dompelen en het gecontroleerd elektrisch te oxideren (anodiseren), vormt zich een dikkere homogene oxidehuid. Die bestaat vaak uit een dikke barrièrelaag en daarop een nog dikkere poreuze laag. De ontstane oxidelaag beschermt dan het onderliggende metaal tegen verdere corrosie en kan voorzien worden van kleurpigmenten. Fietsfabrikanten passen anodisering toe om het aluminium er mooi glimmend te laten uitzien. Ook wordt het proces ingezet om voorwerpen te voorzien van een goede hechtlaag voor lakken.

MATERIAALCHECK

Een techniek om te controleren of je coating nog steeds in orde is, is elektrochemische impedantie spectroscopie (EIS). Die techniek volgt vochtopname door de coating door meting van de elektrische weerstand en capaciteit van een coating als functie van de tijd. Dit maakt duidelijk in hoeverre de coating nog corrosiebescherming kan geven, of dat er bijvoorbeeld door de aanwezigheid van coatingdefecten corrosie onder de coating kan optreden. Ook kun je bekijken of een coating echt een *heavy-duty* coating is, zoals vaak op het etiket staat. De EIS-techniek is in de R&D al jaren geaccepteerd. Inmiddels gebruiken ook steeds meer scheepsbouwers en -eigenaren haar.

EDEL EN ONEDEL METAAL

De elektrodepotentiaal geeft een beeld van de spontaniteit van oxidatie van een metaal tot een positief geladen ion. Metalen met een lage elektrodepotentiaal zijn minder edel en kunnen makkelijker tot corrosie leiden dan edeler metalen in eenzelfde milieu. Hoewel de elektrodepotentiaal niet aangeeft hoe snel de corrosie gaat, geeft de waarde wel een eerste indicatie voor de corrosievastheid van een metaal.

Materiaal	E.M.F. (Volt)	
Platina		Edel
Goud	+0,15	
Grafiet		
Zilver	0,00	Nulgebied
Roestvast staal (gepassiveerd)*		
Chroomstaal (gepassiveerd)*		
Vernikkeld	-0,14	
Zilversoldeer		
Nikkel/Koper (Monel)	-0,16	
Brons		
Koper	-0,18	
Koper/nikkel	-0,18	
Fosfor/Brons	-0,22	
Roestvast staal	-0,24	
Messing	-0,30	
Nikkel		
Tin		
Lood		
Lood/tin soldeer		
Verchroomd staal	-0,50	
Gietijzer	-0,70	
Aluminium Koperhoudend		
Cadmium		
Gegalvaniseerd ijzer	-1,06	
Aluminium		
Zink		
Magnesiumlegering	-1,58	
Magnesium		Minst edel

* Gepassiveerd is behandeld met beits (zuur) waarna een beschermende oxidehuid ontstaat.

De stalen balken van Station Leiden zijn behandeld met een speciale watergedragen staalcoating.

Schade-experts en wetenschappers gebruiken diverse technieken om corrosie te ontmaskeren. Dat gaat tot nanometerniveau. Want de gevaarlijkste vorm is niet altijd zichtbaar voor het blote oog.

Speuren naar scheurtjes

Een stuk glinsterend metaal met flinke ronde beschadigingen ligt op een tafel bij Schielab (Element Breda), een metaalkundig laboratorium. Het komt uit een roestvast stalen tankwagen. De tank is per ongeluk beladen met een ijzerchlorideoplossing. Daardoor trad binnen enkele uren dermate ernstige putcorrosie op dat de tank als verloren moest worden beschouwd. Het is een schadepost van meer dan 40.000 euro. De oorzaak was in dit geval redelijk makkelijk te achterhalen. De putcorrosie is goed zichtbaar en het logboek van het bedrijf laat zien dat een ijzerchlorideoplossing is vervoerd.

Ook bij corrosie door slecht laswerk is de menselijke factor van belang. Bij lassen is het belangrijk om lucht (zuurstof) te verdrijven met bijvoorbeeld argon. Hiermee voorkom je dat een verdikte oxidehuid met barstjes ontstaat. Die zichtbare onvolkomenheden, zogenoemde aanloopkleuren variërend van strogeel tot donkerbruin olieachtig, zijn goed waar te nemen met het blote oog.

Omdat er regelmatig menselijke fouten in het spel zijn, kijkt een schadeanalist allereerst naar logboeken en onderhoudsgegevens. Bijvoorbeeld naar de temperatuur in een reactievat in een chemische fabriek, die weleens hoger staat ingesteld om de reactie te versnellen (verhoging opbrengst). Maar helaas voor de reactievaten verloopt ook het corrosieproces sneller bij hogere temperatuur. Verder bekijken schadeanalisten of het materiaal goed is schoongehouden. Bij een vuil oppervlak neemt de kans op corrosie toe, bijvoorbeeld doordat bacteriën zich sneller aanhechten.

HET BLOTE OOG

Veel gevaarlijke situaties ontstaan door schade die ongezien optreedt. Corrosie begint vaak op kleine plekjes in het metaal, bijvoorbeeld op plaatsen waar de beschermende chroomoxidehuid niet perfect is. Dit kan bij roestvast staal intrinsiek optreden door de aanwezigheid van insluitsels in het materiaal (mangaansulfiden en titaancarbiden) die de passieve huid doorbreken. Het kan ook gebeuren door lokale aantasting van het oppervlak door chloriden of de aanwezigheid van verontreinigingen aan het oppervlak. Eveneens kan de isolatie van een pijpleiding nat worden, waardoor het staal ongezien onder de isolatielaag corrodeert (CUI: *corrosion under insulation*).

Aluminium wordt onder meer gelegeerd ('gemengd') met magnesium, silicium, koper of zink om de sterkte van het materiaal te vergroten. De vliegtuigindustrie profiteert zo van een lichtgewicht, maar sterk materiaal. Eventuele corrosie is bij dit materiaal vaak lastig met het blote oog te zien. In de metaallegering kunnen zich microgalvanische cellen vormen, die voor lokale corrosie zorgen (zie kader: galvanische cel). Die microschade kan grote gevolgen hebben voor de veiligheid van het vliegtuig. De putjes kunnen spanningsconcentraties veroorzaken waaraan vermoeiingsscheurtjes kunnen ontstaan die snel verder kunnen groeien. Kosten noch moeite worden dan ook bespaard om dit sluipende gevaar te detecteren, bijvoorbeeld met een mobiele röntgenscanner. Hiermee is ter plekke het materiaal van vliegtuigen te onderzoeken. Een andere manier is om metaalmonsters in een lab te onderzoeken. Bijvoorbeeld de extra testplaatjes die men maakt bij het verzinken (galvaniseren) van een metaal in een dompelbad.

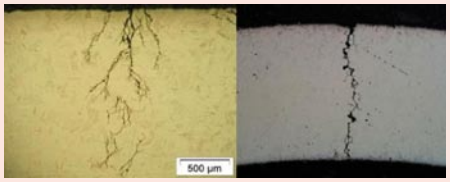
NANOSCHADE

Soms zijn de imperfecties zo klein dat ze ook onder een lichtmicroscoop niet zichtbaar zijn. Dat heeft te maken met de golflengte van de zichtbare lichtstralen,

KWALITEITSCONTROLE

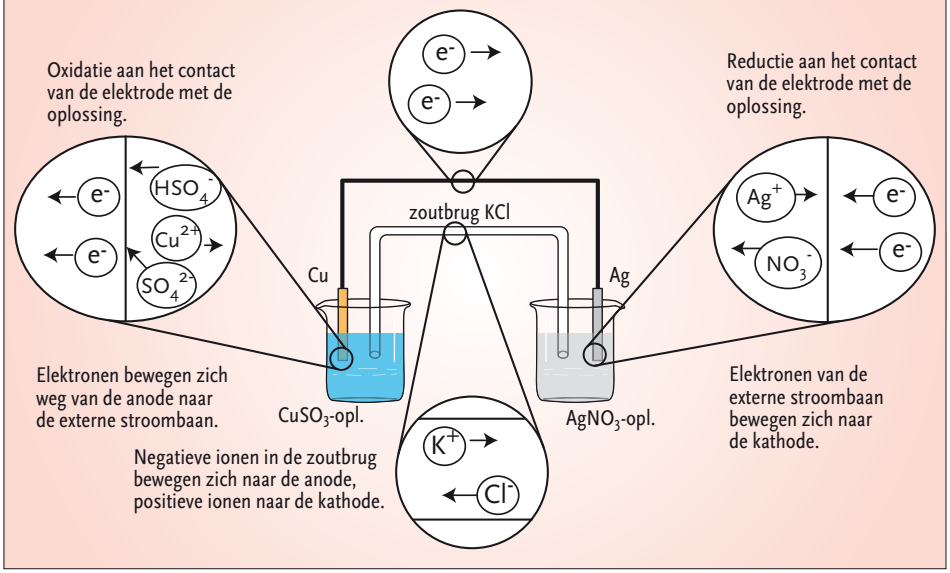
Het komt voor dat fabrikanten het dure nikkel in roestvast staal vervangen door goedkoper mangaan, zonder dat te melden. Dit is nadelig voor de corrosiebestendigheid. Ook krijgt het materiaal andere mechanische eigenschappen. Schadeanalisten controleren de staalkwaliteit daarom vaak op locatie met röntgenfluorescentie-analyse. Ze exciteren atomen met röntgenstraling (golflengte 0,1 tot 10 nm) en injecteren deze in het te onderzoeken materiaal, waarna de zachte röntgenstraling (lage golflengte) fluoresceert (oplicht). De golflengte van die straling is specifiek voor elk element. Zo is de aanwezigheid van bijvoorbeeld nikkel simpel aan te tonen.

De techniek energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) exciteert atomen in het metaal met een hoogenergetische (5-30 kV) elektronenbundel, zodat ze röntgenstraling uitzenden. De energie en hoeveelheid van de karakteristieke röntgenstraling geven aan welke metaalatomen in een legering aanwezig zijn. Om de veroorzaker van de corrosie te vinden en de samenstelling van een dunne oxidehuid te onderzoeken, zijn geavanceerde technieken met een hogere diepteresolutie als X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) en Auger electron spectroscopy (AES) aan te wenden. |



Transkristallijne corrosie (links) en interkristallijne corrosie (rechts)

GALVANISCHE CEL



van 380 nanometer voor violet tot 780 nanometer voor rood licht. Om die zogenoemde nanoschade te detecteren, kun je elektronenmicroscopie inzetten. Daarmee zijn beschadigingen tot 10 nanometer (ongeveer 5.000 keer kleiner dan de doorsnede van een haar) te vinden.

Scanning elektronenmicroscopie (SEM) tast het te onderzoeken materiaal in vacuüm met een bundel elektronen af. Het monster krijgt als het ware een bombardement met (primaire) elektronen, die andere (secundaire) elektronen aan het materiaaloppervlak wegstoten. De ruwheid en oneffenheden aan een metaaloppervlak bepalen (mede) hoeveel secundaire elektronen er dan per tijdseenheid worden vrijgemaakt. Een scintillatorplaat vangt vervolgens de secundaire elektronen op. Die plaat bevat een materiaal (bijvoorbeeld fosforverbindingen) dat de energie van de elektronen kan opnemen en omzetten in licht. Hierdoor is op een beeldscherm een beeld (lichtpatroon) te zien van het materiaaloppervlak.

SEM-opname van corrosieproducten op *hot dip* gegalvaniseerd staal na een onderdompeling in een natriumchloride-oplossing.

Nog kleinere defecten, tot 0,1 nm, zijn te ontdekken met een transmissie-elektronenmicroscoop (TEM), die verder gaat dan alleen het oppervlak. Hiermee is het mogelijk de doorlaatbaarheid van een zeer dunne plak materiaal voor elektronen te meten. Op plekken waar het materiaal bestaat uit lichtere atomen of waar het dunner is of minder geconcentreerd (corrosie) is de doorlaatbaarheid het grootst. Met TEM is ook een doorsnede van dunne plakjes materiaal te maken, waardoor dieper liggende scheurtjes zichtbaar worden.

SCHEURONDERZOEK

De vorm van een scheurtje verraadt vaak de oorzaak. Zo duidt een breukpatroon dwars door de metaalkristallen heen (transkristallijn) bij een bepaald soort roestvast staal vaak op spanningscorrosie door invloed van chloriden. Bij interkristallijne spanning, duidend op contact met organische zuren, schrijdt de corrosie langs de metaalkristalgrenzen voort, vergelijkbaar met een scheur in natuurijs.

Voor scheuronderzoek aan dikkere metaalmonsters maakt men geprepareerde doorsnedes waarvan het oppervlak op een lab met lichtmicroscopie of SEM is te onderzoeken. Met scanning electrochemische microscopie (SECM) kunnen wetenschappers bij de TU Delft het exacte verloop van corrosieprocessen op micrometerschaal bestuderen. Bijvoorbeeld door de concentraties van zuurstof en metaalionen net boven een corroderend oppervlak te meten.

Andere meetmethodes gebruiken de gradiënt in de elektrochemische potentiaal als maat voor de snelheid van oxidatie- en reductiereacties (corrosieprocessen). Om corrosie en oxidatieprocessen te inspecteren en monitoren, kun je de stroomdoorgang aan een elektrode van het te testen materiaal in een geconditioneerd bad met corrosieve testvloeistof (elektrolyt) meten, als functie van de aangelegde elektrodepotentiaal (polarisatiemetingen). Die techniek is direct in de praktijk in te zetten. Het te onderzoeken object, bijvoorbeeld een lantarenpaal, fungeert daarbij als elektrode. Er zijn speciale sensoren beschikbaar waarmee onderhoudsmensen zelf corrosie detecteren, zonder dat er direct een deskundige nodig is.

Met de meer exclusieve scanning vibrating elektrodetechniek (SVET) is met een vibrerend naaldje de potentiaalgradiënt net boven het oppervlak te meten, tijdens het corrosieproces.

ZELFHELEND

Gewapend beton (beton met staal erin) is zelfhelend te maken om tegen te gaan dat het staal corrodeert. Delftse ingenieurs hebben bacteriën in het betonmengsel verwerkt die goed gedijen in het basische beton. Die bacteriën produceren nieuw beton (calciumcarbonaat) en zorgen zo voor reparatie.

Speciale zelfhelende coatings moeten zorgen voor de bescherming van het metaal in vliegtuigmotoren, chemische fabrieken, schepen en boorplatforms. Voorlopig rijden alleen auto's, bijvoorbeeld de Toyota Prius of Nissan, rond met een zelfhelende reparatielak. De andere toepassingen van zelfhelende coatings vragen nog flink wat onderzoek. Naar verwachting komt er binnen 5 tot 10 jaar een grote verscheidenheid aan zelfhelende coatings op de markt.

Nissan komt met een zelfherstellende iPhone-hoes.

Meer weten

AANBEVOLEN LITERATUUR

- Herbert H. Uhlig, *The corrosion handbook*, John wiley & Sons inc, London, 1948.
- Pierre R Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill, 2000.
- LL. Shreir, *Corrosion- volume 2: Corrosion control.* Newsnes-Butterworths, London, 1977.
- Evert D.D. During, *Corrosion Atlas: A collection of illustrated case Histories* , Third expanded and revised edition, Elsevier Science Publishers B.V., Amersfoort, 1997 (tip via de universiteitsbibliotheek).
- Chemische Feitelijkheden 250, Platina; 243, Beton; 141, Aangroeiwering; 125, Nikkel; 40, Koper.

AANBEVOLEN WEBSITES

- www.npl.co.uk/science-technology/advanced-materials/lifetime-management-of-materials/publications/corrosion-guides: Corrosion Guides van de National Physics Laboratory
- https://perswww.kuleuven.be/~u0008825/Cursusmateriaal_html/Cursus%20Corrosie/Corrosion_text.pdf
- www.kennislink.nl/publicaties/roest-is-genadeloos: Carl Koppeschaar, gepubliceerd op Kennislink op 28 augustus 2003.
- www.tudelft.nl: zoekterm: DI05-4-5stroomstootjes_1_.pdf
- www.vcbio.science.ru.nl/fesem/info/principe/: hoe werkt een TEM, SEM

VOOR OP SCHOOL

1. Geef een heldere omschrijving van oxidatie, reductie, oxidator en reductor.
2. Geef de redoxreacties die horen bij schoonmaken van zwart uitgeslagen zilver (Ag_2S) met aluminiumfolie.

Hoe lang kunnen we nog genieten van de Pier in Schevingen?

3. Geef aan hoe ammoniumzouten (bijvoorbeeld NH_4Cl in paardenurine) in water zuur kunnen reageren.
4. Wat is een elektrolyt?
5. IJzer roest en vormt aanvankelijk FeO. Welke andere ijzeroxides en -hydroxides ontstaan na verloop van tijd?
6. Malachiet (koperhydroxycarbonaat) kleurt koperen daken groen. Geef de reacties die de vorming van malachiet (groene koperen daken) weergeven.
7. Geef drie manieren om corrosie te voorkomen. Zie basis.
8. Wat wordt bedoeld met elektrische weerstand en elektrische capaciteit? (IES, coating).
9. Geef overeenkomsten tussen corrosie en een 'galvanische cel'; een batterij zonder draadjes.
10. Geef de halfreacties van chroom en ijzer en laat zien dat chroom sneller oxideert. En wat maakt aluminium en chroom geschikt als beschermlaag van ijzer?

COLOFON

Chemische Feitelijkheden: actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt driemaal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

Redactie:
Corry van Driel (C2W), Franny Scholte (C2W), Gerard Stout (NHL Hogeschool), Nienke Beintema

Basisontwerp: Menno Landstra

Redactie en realisatie:
Bèta Publishers, tel. 070-262 91 00
info@betapublishers.nl

Opmaak:
F.Koeman DTP Services
f.koeman@casema.nl

Fotoverantwoording:
Foto's zonder bronvermelding zijn afkomstig van www.dreamstime.com

Uitgever:
Sijmen Philips, Bèta Publishers
Postbus 19949, 2500 CX Den Haag
tel. 070-26 29 100, info@betapublishers.nl

Abonnementen:
Abonnementenland, Antwoordnummer 1822
1910 VB Uitgeest
tel. 0900–226 52 63 (€ 0,10/minuut)
klantenservice@aboland.nl

Abonnementen kunnen elk gewenst moment ingaan. Wij hanteren de opzegregels uit het verbintenissenrecht. Wij gaan ervan uit dat Chemische Feitelijkheden altijd wordt ontvangen uit hoofde van het beroep. Hierdoor wordt het abonnement automatisch met een jaar verlengd tenzij 2 maanden vóór de einddatum een opzegging is ontvangen.

Een abonnement op Chemische Feitelijkheden geeft via de website toegang tot tien nieuwe edities per jaar en het totale online archief. Daarnaast ontvangen abonnees in drie zendingen per jaar de losbladige edities.

Tarieven vanaf 2013
Voor particulieren:
Online toegang met inlogcode en papieren editie (inclusief verzamelmap): € 81,95. Leden van KNCV, KVCV en NVON krijgen € 10,- korting.

Voor bedrijven en (onderwijs)instellingen:
Onbeperkt toegang tot de digitale edities op basis van IP -adres en papieren editie in drievoud (inclusief verzamelmappen): € 246,-.

CORROSIE

editie 69
nummer 288
december 2012

Met dank aan:
- Dr.ir. Jan Peter van Houten, Schielab
  peter@schielab.nl
- Dr.ir. Arjan Mol, TU Delft
  j.m.c.mol@tudelft.nl

ISSN 0168-3349