

Staal en corrosie

Dr Geert Potters

Inhoudstafel

Inhoudstafel	3
Lijst met figuren	6
Lijst met Tabellen	9
Voorwoord	10
Hoofdstuk 1. Herhaling - De chemische binding.....	11
1.1. Elektronegativiteit	11
1.2. Soorten chemische bindingen	12
1.2.1 De covalente binding	13
1.2.2 De metaalbinding	14
1.2.3 De ionbinding	15
1.2.4 De waterstofbinding	16
Hoofdstuk 2. Structuur van vaste stoffen.....	18
2.1. Kristalstructuren.....	18
2.1.1 De kristalroosters	18
2.1.2 Microstructuur van een materiaal.....	21
2.1.3 Allotropie	24
2.2. Fasediagrammen.....	26
2.2.1 Eenvoudige fasediagrammen in 2D en 3D	26
2.2.2 Binaire fasediagrammen	29
2.2.3 Complexere fasediagrammen: eutectische systemen.....	31
2.3. Vragen en oefeningen	34
2.4. Oplossingen van de oefeningen	36
Hoofdstuk 3. Staal	37
3.1. De ijzermetalen.....	37
3.2. Microstructuur van ijzer en staal.....	38
3.3. Het ijzer-koolstofdiagram	42
3.4. Van erts tot ijzer.....	45
3.4.1 Het erts	45
3.4.2 De klassieke hoogoven	47
3.4.3 Alternatieve methoden	48
3.5. De productie van staal.....	50
3.6. Legeringen	52
3.6.1 Nut van legeringen.....	52
3.6.2 Voorbeelden van staallegeringen.....	53
3.6.3 Voorbeelden van non-ferro legeringen.....	53
3.7. De thermische behandeling van metalen	55
3.7.1 Quenching (met allotropische transformatie van staal)	55
3.7.2 Harden (tempering).....	56
3.7.3 Gloeien	57
3.7.4 Het TTT-diagram.....	58
3.7.5 Cementeren	58
3.7.6 Stikstofharding	59
3.7.7 Gietijzer:smeedbaar maken	59
3.7.8 Opmerking:	60
3.8. Vragen en oefeningen	61

Hoofdstuk 4. Eigenschappen van materialen	62
4.1. Spanning	62
4.1.1 Elasticiteit en plasticiteit	62
4.1.2 Elasticiteit in 3D	68
4.1.3 Schuifmodulus	70
4.1.4 Insnoering - Werkelijke stress en rek	71
4.1.5 Kruip	73
4.1.6 Vermoeidheid.....	75
4.2. Kerfslagproeven	77
4.3. Hardheid.....	79
4.4. Oefeningen.....	81
4.5. Oplossingen van de oefeningen	83
Hoofdstuk 5. Elektrochemie en redoxreacties	85
5.1. De redoxreactie	85
5.1.1 De halfvergelijkingen.....	85
5.1.2 Het balanceren van redoxreacties	86
5.1.3 Richting van een redoxreactie.....	87
5.1.4 De galvanische reeks – definitie van edelmetalen	88
5.1.5 Enkele demonstraties van redoxreacties.....	88
5.2. De galvanische cel	89
5.3. Richting van een redoxreactie	91
5.3.1 De redoxpotentiaal.....	91
5.3.2 Lijnnotatie van een galvanische cel	95
5.3.3 Volledige beschrijving van een galvanische cel	95
5.3.4 De galvanische reeks – definitie van edelmetalen	96
5.3.5 Complexe galvanische systemen: zeewater	96
5.4. Oefeningen.....	97
5.4.1 Balanceren van reactievergelijkingen	97
5.4.2 De galvanische cel - Het gebruik van de redoxpotentiaal	98
5.5. De batterij.....	99
5.5.1 De loodaccu.....	99
5.5.2 De zink-koolstofcel.....	100
5.5.3 De nikkel-metaalhydridecel.....	101
5.6. Oplossingen van de oefeningen	102
5.6.1 Oplossingen voor oefeningen 5.4.1.	102
5.6.2 Oplossingen voor oefeningen 5.4.2	102
5.7. Thermodynamica van elektrochemie : de Nernstvergelijking	105
5.8. Oefeningen en vragen	107
Hoofdstuk 6. Corrosie.....	108
6.1.1 Enkele inleidende concepten	108
6.1.2 De ijzer-corrosiecel	109
6.1.3 Het elektrochemisch gedrag van water: het Pourbaixdiagram	110
6.1.4 Het chemisch gedrag van ijzer en zijn Pourbaixdiagram	112
6.1.5 Passivering	115
6.1.6 Corrosie in zuur milieu	115
6.2. De kinetiek van corrosie: Faraday's wetten	117
6.3. Verschillende vormen van corrosie.....	119

6.3.1	Algemene corrosie	119
6.3.2	Pitting.....	120
6.3.3	Spleetcorrosie	121
6.3.4	Galvanische corrosie	121
6.3.5	Interkristallijne corrosie	122
6.3.6	Corrosie door mechanische spanningen.....	124
6.3.7	Erosie-corrosie.....	124
6.3.8	Corrosie in basisch milieu	125
6.3.9	Waterstofbroosheid.....	125
6.3.10	Bacteriologische corrosie.....	125
6.4.	Omgevingsfactoren met een invloed op het corrosieproces.....	126
6.5.	Veelgebruikte methoden om corrosie te controleren	131
6.5.1	Fysische metingen: gewichtsverlies en pitting	131
6.5.2	Elektrochemische methoden.....	131
6.5.3	Materiaalonderzoeksmethoden.....	133
6.6.	Het bestrijden van corrosie	134
6.6.1	Overzicht.....	134
6.6.2	Kathodische bescherming met opofferingsanode	135
6.6.3	Kathodische bescherming via opgedrukte stroom	137
6.6.4	Verven	139
6.6.5	Bescherming van de schroef, het roer en stabilisatorvinnen.....	140
6.7.	Oefeningen en vragen	141

Lijst met figuren

Figuur 1-1. Molecule met verschil in elektronegativiteit tussen de samenstellende atomen.	11
Figuur 1-2. Waar vind je de elektronegativiteit van een element op de UCB Tabel van Mendeliev?	11
Figuur 1-3. Waarden voor de elektronegativiteit van de verschillende elementen.	12
Figuur 1-4. Weergave van de valentie-elektronen	12
Figuur 1-5. Hybridisatie bij koolstof.....	14
Figuur 1-6. Voorstelling van de metaalbinding.....	14
Figuur 1-7. Vorming van een ionbinding	15
Figuur 1-8. Kristalstructuur van natriumchloride. Groen: chloorionen; paars: natriumionen.	16
Figuur 1-9. Waterstofbruggen tussen watermoleculen	17
Figuur 2-1. Voorbeelden van eenheidscellen	19
Figuur 2-2. Kristalsystemen en hun eigenschappen	19
Figuur 2-3. Bravaistralies.....	20
Figuur 2-4. Vorming van de kristallijne microstructuur van materialen	22
Figuur 2-5. Dendriet in een stuk kopermetaal.....	23
Figuur 2-6. Dendrieten in ledeburiet (een allotroop van staal)	23
Figuur 2-7. Allotropen van koolstof:	24
Figuur 2-8. Druk-temperatuursfasediagrammen.....	26
Figuur 2-9. Een 3D-fasediagram (p, V en T) voor een normale stof.	27
Figuur 2-10. Binaire fasediagrammen.....	29
Figuur 2-11. Koper-nikkel fasediagram.....	30
Figuur 2-12. Eutectisch systeem : ijs en keukenzout.	32
Figuur 2-13. Lood-tin-fasediagram.	32
Figuur 2-14. Al-Si fasediagram	34
Figuur 2-15, Fasediagram voor suikerwater	35
Figuur 3-1. Koolstofconcentratie in verschillende ijzerkoolstoflegeringen.....	37
Figuur 3-2 Ferriet.....	38
Figuur 3-3. Perliet (pearlite)	39
Figuur 3-4. Austeniet of γ -ijzer.....	40
Figuur 3-5. Martensiet op microschaal	40
Figuur 3-6. Microstructuren in een eutectoid staal.....	41
Figuur 3-7. Vereenvoudigde weergave van het Fe-C-diagram	42
Figuur 3-8. Tijd-temperatuurscurve voor het afkoelen van zuiver ijzer	43
Figuur 3-9. Het volledige ijzer-koolstofdiagram.....	44
Figuur 3-10. IJzerertsen.....	46
Figuur 3-11. Schema van een hoogoven (blast furnace).....	48
Figuur 3-12. Productie van staal uit gietijzer.....	51
Figuur 3-13. Weergave van het kristalrooster van een legering.	52
Figuur 3-14. Verkleuringen door tempering	57
Figuur 3-15. Het TTT-diagram	58
Figuur 3-16. Het TRC diagram	59
Figuur 4-1. De fundamentele belastingsgevallen.....	62
Figuur 4-2. Proefstaafje en trekproef	63

Figuur 4-3. Spanning-rekdiagram	64
Figuur 4-4. Insnoering (Eng. necking) bij plastische deformatie en breuk.	65
Figuur 4-5. Het verschil tussen brosse en ductiele materialen.	66
Figuur 4-6. Elasticiteit in drie dimensies	68
Figuur 4-7. Schuifspanning in een materiaal	70
Figuur 4-8. Roosterfouten door invoegen van een extra atoom of aan de korrelgrenzen.	71
Figuur 4-9. Een typische spanning-rekcurve uit een test vs. het werkelijke spanning- rekgedrag.	71
Figuur 4-11. Typische curve van het verloop van kruipdeformatie in functie van de tijd.	74
Figuur 4-12. Invloed van spanning en temperatuur op kruiprek.....	75
Figuur 4-13. Voorbeeld van een Wohlercurve of metaalmoeheidscurve voor 42CrMo4	76
Figuur 4-14. Kerfslagproef.	77
Figuur 4-15. Genormaliseerde afmetingen van het teststaafje	78
Figuur 4-16. Meetwaarden voor kerfslagproeven op vier soorten ductiel staal.....	78
Figuur 4-19. Enkele waarden voor de Brinellindex	80
Figuur 5-1. Een Cu/Zn galvanische cel.....	89
Figuur 5-2. Een Cu/H ₂ galvanische cel met aanduiding van anode en kathode.	90
Figuur 5-3. Enkele voorbeelden van redoxpotentialen	91
Figuur 5-4. Voorbeelden van elektroden.....	92
Figuur 5-5. Standaardredoxpotentiaal voor een aantal redoxkoppels.	94
Figuur 5-6. Galvanische reeks voor de meest voorkomende metalen in zeewater van 20°C	96
Figuur 5-7. Acidometer voor bepaling van de lading van een loodaccu	99
Figuur 5-8. De loodaccu	100
Figuur 5-9. Opbouw van klassieke batterijen.....	101
Figuur 5-10. Galvanische cel opgebouwd uit koper (als kathode) en magnesium (als anode)	103
Figuur 5-11. Galvanische cel opgebouwd uit koper (als kathode) en magnesium (als anode)	104
Figuur 6-1. Corrosie is het terugkeren van het metaal naar zijn natuurlijke (geoxideerde) toestand.....	108
Figuur 6-2. Corrosiecel aan de oppervlakte van een voorwerp uit ijzer	110
Figuur 6-3. Vereenvoudigd Pourbaixdiagram van water.....	112
Figuur 6-4: Vereenvoudigd Pourbaixdiagram voor ijzer in water bij 25°C en een ijzerionconcentratie van 0.001 molaal	114
Figuur 6-5. Corrosie van ijzer onder invloed van zoutzuur (HCl).	115
Figuur 6-6. Onderverdeling van verschillende corrosievormen.....	119
Figuur 6-7. Algemene corrosie in de ballasttanks van de Algoma Guardian, 25/09/2009	120
Figuur 6-8. Putcorrosie	121
Figuur 6-9. Spleetcorrosievormen	121
Figuur 6-10: Vorming van een galvanische cel door het aaneenschakelen van twee metalen.....	122
Figuur 6-11. Galvanische corrosie door contact tussen twee verschillende staalsoorten	122

Figuur 6-12. Corrosie in een koppeling tussen een gegalvaniseerde buis en een koperen buis.....	122
Figuur 6-13. Intergranulaire corrosie in austenitisch koud gerold roestvast staal	123
Figuur 6-14. Effect van temperatuur op corrosiesnelheid van staal in zeewater.....	126
Figuur 6-15. Dikteverlies door corrosie na een jaar, in functie van concentratie opgeloste zuurstof en watertemperatuur	127
Figuur 6-16. Corrosiesnelheid in functie van de pH van de omgeving.....	128
Figuur 6-17. Effect van stroomsnelheid op corrosie van staal in zeewater.....	129
Figuur 6-18: De corrosiedriehoek verklaart hoe corrosie kan worden tegengegaan....	134
Figuur 6-19. Principe en voorbeeld van een opofferingsanode.	135
Figuur 6-20. ICCP-systeem	138
Figuur 6-21. Opbouw van opgedrukte-stroombescherming van een schip.....	139

Lijst met Tabellen

Tabel 4-1. Enkele elasticiteitsmoduli op een rij.....	67
Tabel 4-2. Typische mechanische eigenschappen van verschillende metalen en legeringen.....	67
Tabel 4-3. Poissonverhoudingen voor verschillende materialen.....	69
Tabel 4-4. n- en K-waarden voor verschillende legeringen.....	72
Tabel 4-5. De schaal van Mohs	79
Tabel 6-1. Conversie tussen stroomdensiteit (in mA/cm ²), massaverlies (g/ (m ² .dag) en penetratie (mm/jaar of mpy) voor alle metalen (gegeven molaire massa M).	118
Tabel 6-2. Conversie tussen stroomdensiteit (in mA/cm ²), massaverlies (g/ (m ² .dag) en penetratie (mm/jaar of mpy) voor staal	118
Tabel 6-3. Effect van de stroomsnelheid van het elektrolyt op de corrosiesnelheid van verschillende metalen en legeringen.	130
Tabel 6-4. Gebruik van anodes in zoet en zout water	137

Voorwoord

De cursus Staal en corrosie biedt de student Nautische Wetenschappen en Scheepswerktuigkunde inzicht in de structuur van staal en het gedrag van staal in zeewater (wat dan leidt tot corrosie). Na een korte herhaling van het begrip *Chemische binding* gaat de cursus dieper in op het de opbouw van vaste stoffen, meer in het bijzonder van metalen en legeringen. Daarna bespreken we het meest bekende en gebruikte metaal, *staal*, in al zijn vormen.

In een tweede luik gaan we dieper in op de achtergronden van elektrochemische reacties (*redoxverschijnselen*). Dat zorgt ervoor dat we een beter inzicht krijgen in het fenomeen *corrosie*. Tot slot behandelen we de verschillende soorten corrosie en de manieren om een industriële asset tegen corrosie te beschermen.

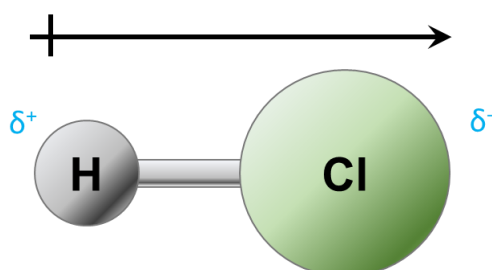
Microbiële corrosie komt aan bod in een aparte presentatie waar ook het lopend onderzoek aan Antwerp Maritime Academy rond het thema wordt besproken.

Hoofdstuk 1. Herhaling - De chemische binding

1.1. Elektronegativiteit

De elektronegativiteit van een element is de grootte die weergeeft in welke mate dat element in staat is om de elektronen, die bij een binding met een ander element gedeeld worden, naar zich toe te trekken. Het verschil in elektronegativiteit tussen de twee elementen die aan mekaar gebonden zitten, bepaalt de natuur van de chemische binding tussen deze elementen: zij is covalent als het verschil in elektronegativiteit klein is (kleiner dan 1.7 -1.9), anders gaat het over een ionbinding.

Het minst elektronegatieve atoom is gedeeltelijk positief geladen en wordt aangeduid met het symbool δ^+ . Het andere is gedeeltelijk negatief en dit wordt aangegeven met het symbool δ^- (Figuur 1-1).



Figuur 1-1. Molecule met verschil in elektronegativiteit tussen de samenstellende atomen. Let op hoe er wordt aangeduid welk atoom het meest elektronegatief is (met het symbool δ^- , hier toegevoegd aan het chlooratoom) en welk atoom het minst elektronegatief is (aangeduid met het symbool δ^+ , hier toegevoegd aan het waterstofatoom). De pijl \rightarrow toont de richting van de gradiënt.

De elektronegativiteit van de elementen (voorgesteld in Figuur 1-3) neemt per groep in de Tabel van Mendeliev af van boven naar onder, met stijgend atoomnummer. De verklaring hiervoor is, dat de kern bij grotere atomen verder af ligt van de subschil met de valentie-elektronen. Daarentegen neemt de elektronegativiteit toe van links naar rechts binnen eenzelfde periode, vermits de elektrostatische lading van de kern (evenredig met het aantal protonen) toeneemt en dus de interactie met de valentie-elektronen (die binnen dezelfde periode op dezelfde subschil liggen). Het minimum ligt dus bij francium (linksonder), het maximum rechtsboven bij fluor.

2	11	1
8		
1		
	(Ne)3s ¹	
	0.54793	0.90
5.139		0.1713
	0.1570	0.97
Na	23.7	4.2
	1.42	881.4
	97.8	97.0519
Sodium (Natrium)		2.6042
22.9898	1.23	

Figuur 1-2. Waar vind je de elektronegativiteit van een element op de UCB Tabel van Mendeliev?

V·T·E																		
Periodic table of electronegativity using the Pauling scale																		
→ Atomic radius decreases → Ionization energy increases → Electronegativity increases →																		
Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
* Lanthanoids	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27			
** Actinoids	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3			

Figuur 1-3. Waarden voor de elektronegativiteit van de verschillende elementen. Van links naar rechts daalt de atoomstraal, stijgt de ionisatie-energie, en stijgt ook de elektronegativiteit.

Bron: DMacks, Wikimedia, CC BY SA 3.0

1.2. Soorten chemische bindingen

De chemische binding is een fysisch fenomeen waarbij atomen aan mekaar gekoppeld worden door een of meerdere elektronen te delen (= een covalente binding) of door onderlinge elektrostatische aantrekking (bij de andere vormen). Sterke bindingen (covalente binding, ionbinding, metaalbinding) leiden tot georganiseerde structuren zoals moleculen of kristalroosters bestaande uit ionen of metalen; zwakkere vormen van bindingen steunen meestal op zwakke elektrostatische aantrekking tussen polaire structuren tussen moleculen onderling, bv. waterstofbruggen.

Wil men de valentieschil grafisch weergeven, dan tekent men (Figuur 1-4):

- de gevulde orbitalen (doubletten) met een lijntje;
- de enkelvoudig gebleven elektronen met een punt.



Figuur 1-4. Weergave van de valentie-elektronen

1.2.1 De covalente binding

Een covalente binding is een binding tussen twee niet-metalen waarbij de valentie-elektronen worden gedeeld tussen beide atomen. Bij dit type wordt het onderlinge verschil in elektronegativiteit lager geacht dan 1.7 op de schaal van Pauling. Een covalente binding wordt gevormd wanneer twee atoomorbitalen met telkens één valentie-elektron gaan overlappen, met als gevolg het ontstaan van één enkele, gemeenschappelijke bindingsorbitaal. Deze wordt schematisch aangeduid met een streepje tussen de atomen.

Hoe meer elektronegatief een atoom is, hoe harder het de gemeenschappelijke elektronen in de bindingsorbitaal gaat aantrekken. In een niet-polaire covalente binding verdelen de elektronen zich netjes tussen beide atomen. Wanneer een van beide echter meer elektronegatief is dan het andere, zullen de elektronen in de bindingsorbitaal eerder aan de zijde van dat atoom tijd doorbrengen. Door de ladingsverschuiving wordt dit dan een polaire covalente binding.

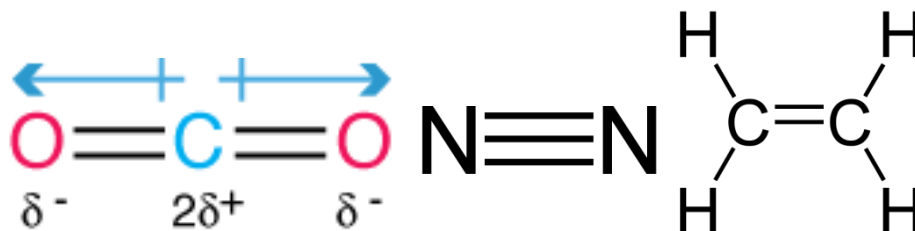
Als een atoom verschillende vrije valentie-elektronen te verdelen heeft via covalente bindingen, dan kan het niet alleen meerdere enkelvoudige bindingen aangaan met verschillende atomen, maar ook dubbele of zelfs drievoudige bindingen aangaan met een en hetzelfde atoom. Deze worden dan aangeduid met een dubbele of driedubbele lijn :

Voorbeelden

koolstofdioxide (CO₂)

distikstof (N₂)

ethyleen



Denk eraan dat :

H, F, Cl, Br, I een elektron tekortkomen om een edelgasconfiguratie te bekommen ;

B beschikt over een doublet en een vrij elektron

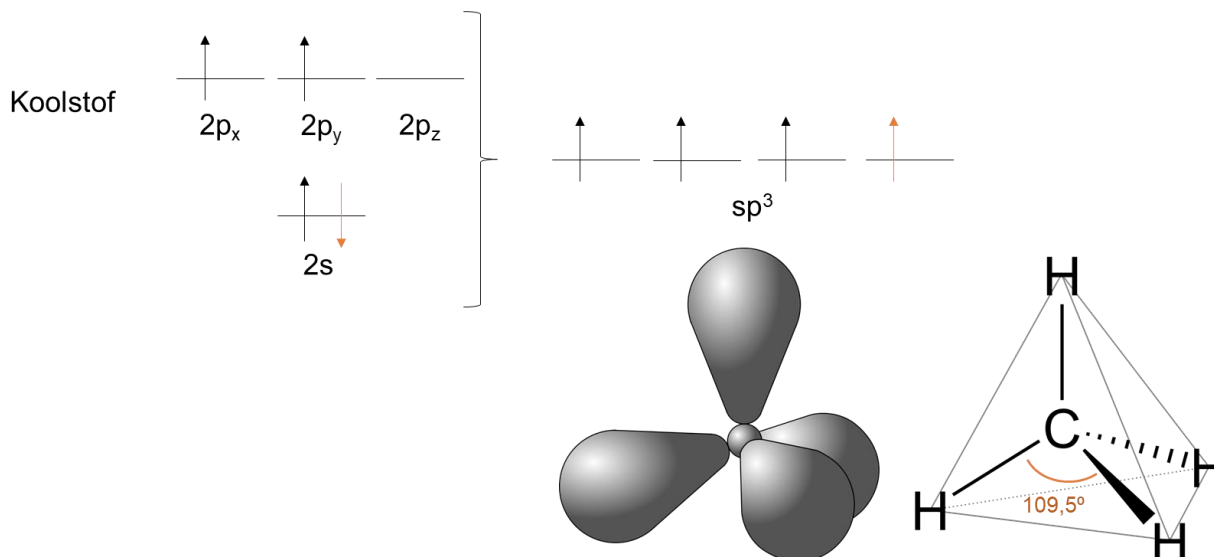
N en P beschikken over een doublet en drie vrije elektronen

O en S beschikken over twee doubletten en twee vrije elektronen

F, Cl, Br en I beschikken over drie doubletten en één vrij elektron

Koolstof is een speciaal geval. Normaal gesproken beschikt een koolstofatoom over een doublet en twee vrije elektronen. Echter, de vorming van twee bindingen volstaat niet om uit te komen op een edelgasconfiguratie (en dus een zeer stabiele toestand). Wat er echter gaat gebeuren bij koolstofatomen, is dat de valentie-elektronen zich gaan herorganiseren: in plaats van 1 orbitaal 2s en 3 orbitalen 2p (met een klein verschil in energie-inhoud tussen 2s en 2p) vormen deze orbitalen zich samen om tot vier orbitalen sp³. De kleine investering aan energie die nodig is voor deze transformatie (die we een hybridisatie noemen) weegt daarbij niet op tegen de grote winst aan vrij te stellen energie

bij het maken van vier covalente bindingen en het bereiken van de daaruit voortvloeiende octetstructuur (zie ook Figuur 1-5).



Figuur 1-5. Hybridisatie bij koolstof

De vier gevormde sp^3 -orbitalen richten zich naar de hoepunten van een tetraëder (hierbij spreiden ze zich maximaal in de ruimte). Elk van deze sp^3 -orbitalen kan nu een enkelvoudige covalente binding aangaan, bv. met waterstofatomen in de molecule methaan (CH_4).

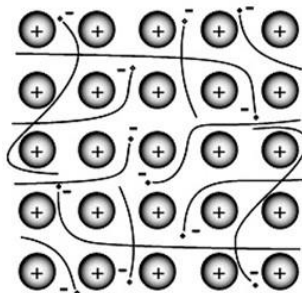
Bron: orbitaalschets: Cdang, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

Structuurformule methaan: Hbf878, Wikimedia, publiek domein (aangepast)

Een aparte vorm van de covalente binding is de **datieve binding**. Hierbij is het doublet van de binding afkomstig van slechts één van beide atomen (de donor), die het in zijn geheel ter beschikking stelt van zijn partner (acceptor), wanneer deze laatste geen elektronen te verdelen heeft. Vb: de vorming van het hydronium-ion (H_3O^+).

1.2.2 De metaalbinding

De metaalbinding is een soort van chemische binding die de cohesie van de atomen in een stuk (zuiver) metaal verzorgt. Deze binding steunt op een zeer groot aantal atomen (typisch verscheidene miljoenen en meer). De metaalatomen in een metaalrooster stellen immers de elektronen in hun buitenste schil (valentie-elektronen) gemeenschappelijk, waardoor de elektronen voortdurend overspringen tussen de verschillende atomen in het metaal.



Figuur 1-6. Voorstelling van de metaalbinding

Bron: J:136401, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

Daar de metalen een kleine elektronegatieve waarde hebben is de aantrekking tussen de atoomkern en de buitenste elektronen gering. In vergelijking met de covalente binding zijn deze elektronen « gedelocaliseerd ». De kracht die het geheel bijeenhoudt is zodoende van elektrostatische aard.

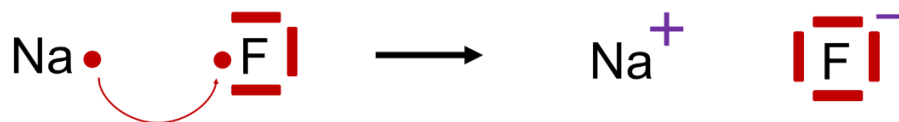
Deze atomaire opbouw van een metaal heeft drie (goed bekende) gevolgen voor het macroscopische gedrag van metalen:

1. **Geleiding van elektriciteit:** doordat de elektronen in een metaal makkelijk tussen de atomen door kunnen bewegen, is maar een klein potentiaalverschil nodig tussen beide zijden van een stukje metaal om de elektronen doorheen dat metaal te laten vloeien. Dit verklaart waarom een metaal goed geleidend is voor elektrische stroom.
2. **Warmtegeleiding:** de temperatuur van een voorwerp wordt bepaald door de snelheid van bewegen van de atomen en moleculen waar het van gemaakt is. In een metaal zijn dit de atomen en de toevallig op dat moment aanwezige valentie-elektronen. Op het moment dat een elektron van het ene atoom naar het andere overstapt, neemt het ook zijn deel van de warmtebeweging mee. Deze warmtebeweging komt dan bij het ontvangende atoom terecht, dat daardoor (een deel van) de warmtebeweging overneemt van het eerste atoom. Door de grote snelheid waarmee elektronen van het ene atoom naar het andere springen verspreidt de warmtebeweging van een atoom zich snel door het hele stukje metaal.
3. **Vervormbaarheid van metalen:** ten derde kunnen de atomen in een metaal makkelijk langs elkaar heen schuiven. Daardoor vervormt een metaal gemakkelijk onder invloed van relatief kleine krachten. Wel kan het gebeuren dat de atomen, zeker bij legeringen, na de vervorming niet opnieuw op een ideale plaats komen te zitten, en zo ontstaat er een zwakkere plek, en op langere termijn, metaalmoeheid (zie ook 4.1.6). Koper is erg goed bestand tegen metaalmoeheid, ijzer tot op zekere hoogte, maar aluminium is dit in het geheel niet. Een voorwerp van aluminium kan verbogen worden zonder te breken, een poging tot terugbuigen is fataal.

Het geheel van de vrij bewegende valentie-elektronen heet ook wel de Fermi-zee. De atomen in een metaal(binding) hoeven ook niet te behoren tot hetzelfde element. Het hier besproken model is ook van toepassing op legeringen.

1.2.3 De ionbinding

Bij ionbindingen zijn het de ionen die de uiteindelijke binding zullen aangaan. De oorspronkelijke atomen zullen eerst een of meerdere elektronen afstaan of opnemen om tot hun edelgasconfiguratie te komen. Dit bezorgt hen (de zo gevormde ionen) een elektrische lading. Via elektrostatische krachten interageren ionen met tegengestelde tekens met elkaar.

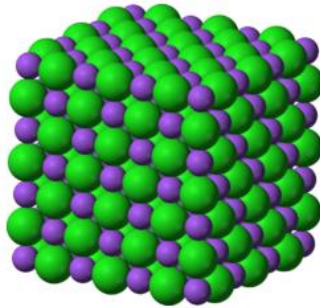


Figuur 1-7. Vorming van een ionbinding

Vermits een geladen deeltje de elektrische velden in zijn omgeving beïnvloedt, kunnen nu ook andere geladen deeltjes zich aansluiten. Verschillende positieve ionen kunnen zich dus organiseren rond een negatief geladen ion en vice versa. Zo komt men tot een regelmatige rangschikking van ionen in een driedimensionaal rooster oftewel een zoutstructuur.

Voorbeeld

Het meest simpele en best bekende voorbeeld is dat van keukenzout, NaCl, waarbij de ionen zich in een kubische geometrie ordenen.

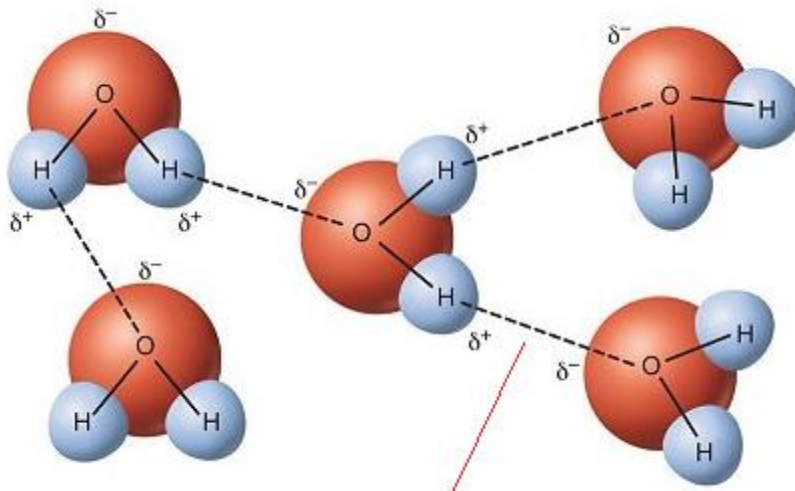


Figuur 1-8. Kristalstructuur van natriumchloride.
Groen: chloorionen; paars: natriumionen.
Bron: Benjah-bmm27, Wikimedia, publiek domein

Een zoutstructuur is daarom een structuur die (theoretisch) oneindig uitbreidbaar is. Het is dus ook niet mogelijk om met een formule (zoals NaF) aan te geven hoeveel ionen er zich in de structuur bevinden; men kan enkel een soort basiseenheid definiëren. Deze basiseenheid moet neutraal zijn qua lading en dus de juiste verhouding tussen de samenstellende ionen weergeven.

1.2.4 De waterstofbinding

Wanneer een waterstofatoom aan een elektronegatiever element gebonden zit via een covalente binding, dan wordt het doublet elektronen in de bindingsorbitaal weggetrokken van de waterstofkern. Het H-atoom krijgt daardoor een partieel positieve lading en is dan in staat om een derde atoom (met een partieel negatieve lading) aan te trekken, via een elektrostatische aantrekkingskracht. Het gaat hier niet om een echte binding, en deze aantrekking wordt dan ook aangeduid met de term **waterstofbrug**.



Figuur 1-9. Waterstofbruggen tussen watermoleculen
De stippellijnen geven de **waterstofbruggen** weer, tussen de elektronegatievare zuurstofatomen en de minder elektronegatieve waterstofatomen uit een andere molecule.
Bron: J:136401, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

Hoofdstuk 2. Structuur van vaste stoffen

Alle vaste stoffen op aarde kunnen op drie manieren voorkomen: kristallijn, amorf of een tussenvorm hiervan. Kristallijne stoffen (zoals diamant, ijs, of ionenverbindingen) zijn opgebouwd uit netjes gerangschikte atomen, die samen een kristalrooster vormen. Ook metalen behoren tot deze groep. Glas en plastics zijn amorf van structuur.

In deze kristallijne structuur worden de metaal-atomen bijeengehouden via de typische metaalbinding (zie 1.2.2, Figuur 1-6): de elektronen in de valentieschil worden afgestoten en vormen samen de zogenaamde Fermi-zee (de verzameling van alle vrije elektronen in een metaal) rondom de positief geladen metaal-ionen. De metaal-ionen zitten netjes geordend en worden in dat geordende kristal vastgehouden door de elektrostatische interactie met de omgevende elektronen. Doordat de elektronen in de Fermi-zee vrij kunnen bewegen, kunnen ze gemakkelijk energie (zoals warmte en elektriciteit) geleiden.

2.1. Kristalstructuren

2.1.1 De kristalroosters

Er zijn verschillende manieren waarop kristallijne stoffen gerangschikt kunnen worden.

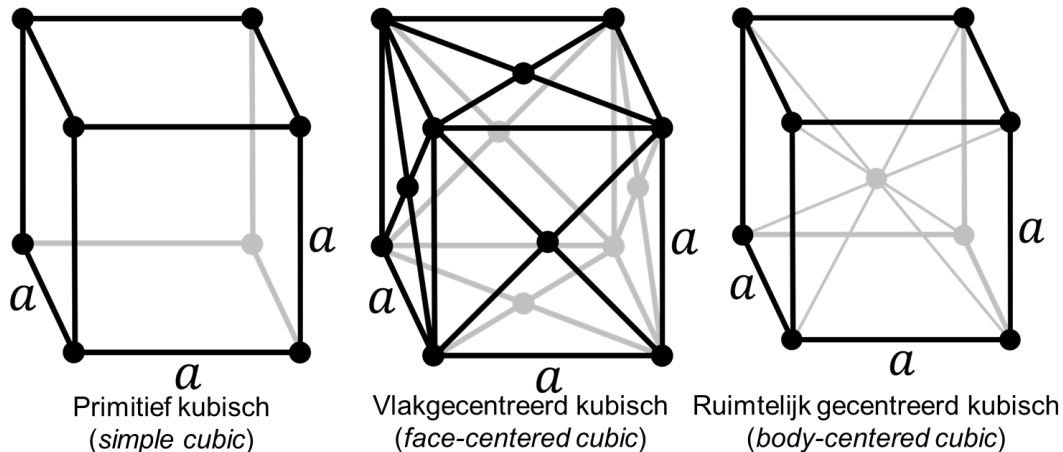
Dit doen we op basis van de eigenschappen van hun eenheidscel. Dit is een basiseenheid, waaruit het gehele kristal kan worden opgebouwd. De eenheidscel is gedefinieerd als het element in het kristalrooster met de hoogste symmetrie, en eventueel met het kleinste volume, waarmee de hele kristalstructuur beschreven wordt. Door translatie van de eenheidscel in deze drie richtingen kan het gehele kristal worden opgebouwd. De eenheidscel bevat 1 of meer atomen. Elk atoom heeft een vaste positie binnen de cel, die uitgedrukt kan worden in relatieve (x,y,z)-coördinaten. Tegenover elkaar liggende zijvlakken van de eenheidscel zijn parallel aan elkaar, dat betekent dat elke eenheidscel een parallellepipedum is.

Een eenheidscel laat zich beschrijven als een parallellepipedum met assen a , b , c en hoeken α , β en γ . Ze worden verder ingedeeld naar gelang de plaats en het aantal van de atomen die de cel uitmaken. Let op – elke cel wordt begrensd door meerdere atomen, maar die worden slechts voor een deel meegeteld. Als een atoom thuishoort in 2 eenheidscellen, dan telt het in elke cel voor de helft mee. Ligt het atoom bv. op een hoekpunt en telt het dus mee in 8 aan mekaar grenzende eenheidscellen, dan telt het voor één achtste mee.

We onderscheiden:

- P: primitief, bevat in totaal slechts één atoom (8 atomen op de hoekpunten, die telkens meetellen voor één achtste).
- F: vlakgecentreerd, bevat 4 atomen (1 atoom af te leiden uit de 8 atomen op de hoekpunten, en drie maal twee half te tellen atomen in het midden van elke set tegenoverliggende vlakken).
- I: ruimtelijk centreerd, 2 atomen (8 atomen op de hoekpunten, die telkens meetellen voor één achtste, en één volledig te tellen atoom in het centrum van de cel)

- S: grondvlakgecentreerd, 2 atomen (8 atomen op de hoekpunten, die telkens meetellen voor één achtste, en twee half te tellen atomen in het midden van één set tegenoverliggende vlakken)



Figuur 2-1. Voorbeelden van eenheidscellen

Bron: Original: Daniel Mayer, DrBob Vector: Stannered - Crystal structure, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1735630>

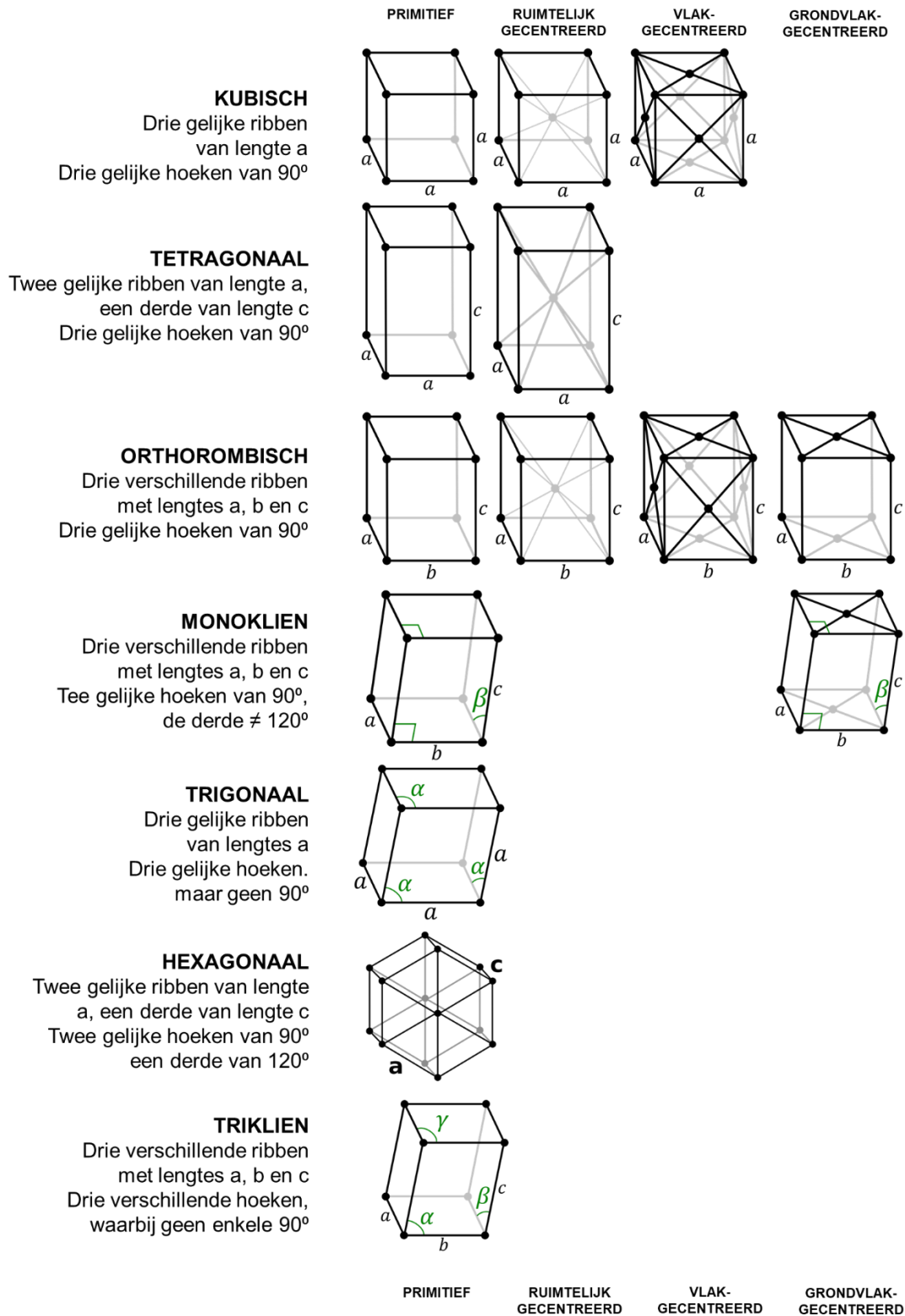
Verder valt elk van de eenheidscellen binnen één van de zeven kristalssystemen. Deze worden gedefinieerd op basis van hun symmetrie-eigenschappen, en van de meetkundige eigenschappen van hun eenheidscel (Figuur 2-2).

Figuur 2-2. Kristalssystemen en hun eigenschappen

Kristalstelsysteem	zijden	hoeken	symmetrie-elementen
Triklien	$a \neq b \neq c$	α, β, γ	1 symmetrie-centrum
Monoklien	$a \neq b \neq c$	β willekeurig $\alpha = \gamma = 90^\circ$	1 tweevoudige rotatie-as of 1 spiegelvlak
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 tweevoudige rotatie-assen of 1 tweevoudige rotatie-as en twee spiegelvlakken
Tetragonaal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 viervoudige rotatie-as
Trigonaal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	1 drievoudige rotatie-as
Hexagonaal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	1 zesvoudige rotatie-as
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 drievoudige rotatie-assen

Alle combinaties van kristalssystemen en eenheidscellen kunnen meetkundig worden beschreven met de veertien tralies van Bravais. In

Figuur 2-3 zijn die verschillende tralies weergegeven.



Figuur 2-3. Bravaistralies

Bron: Original: Daniel Mayer, DrBob Vector: Stannered - Crystal structure, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1735630>

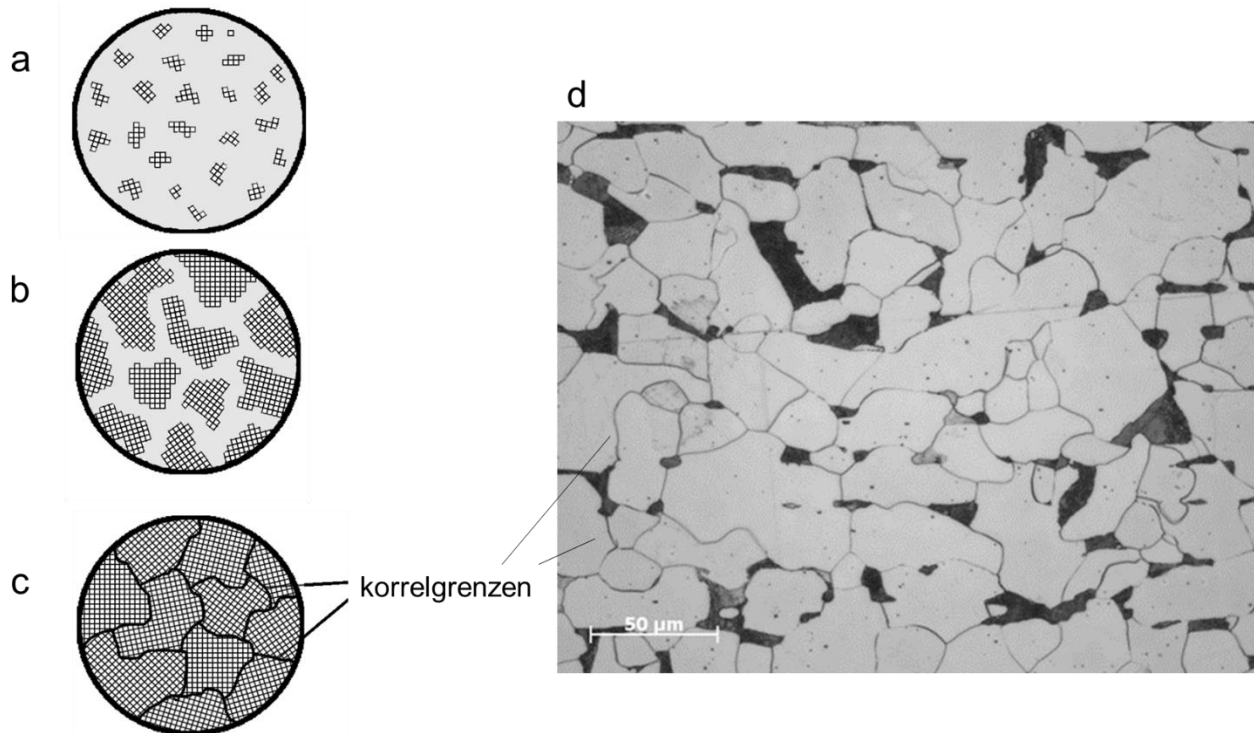
Met behulp van de kristalstructuur kunnen verschillende ertsen en metaalsoorten uit mekaar gehouden worden. Enkele voorbeelden:

- Een aantal gedegen elementen (antimoon, arseen en bismut) vertonen een trigonale symmetrie. Kristallen van deze elementen zijn vrij zeldzaam. Ook het belangrijkste ijzererts, hematiet (ijzer(III)oxide), heeft een trigonaal rooster.
- Voor de liefhebbers van edelstenen: ook de aluminiumoxiden robijn en saffier bestaan uit trikline kristallen. Smaragd ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) is hexagonaal van kristal. Diamant en zirkoon zijn cubisch. Topaas ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$) is orthorombisch.
- Bij de kubische kristallen onderscheiden we zoals vermeld de primitief kubische tralie, het kubisch ruimtelijk gecentreerd tralie (body centered cubic, BCC) en het kubisch vlakgecentreerd tralie (face centered cubic, FCC). Kubisch vlakgecentreerde kristallen (FCC) treffen we aan in austenitisch ijzer (de ijzerstructuur tussen 908°C en 1401°C ; γ -ijzer of austeniet). Het is een dicht gepakte structuur die een hoge concentratie koolstof kan meedragen (tot 2% bij 1144°C) Dit kristaltype komt ook voor bij aluminium, calcium, koper, lood en nikkel. Austenitisch ijzer is het meest smeedbaar. Kubisch ruimtelijk gecentreerde kristallen (BCC) vinden we bv. in ijzer bij een temperatuur onder de 908°C (α - en β -ijzer of ferriet) of tussen 1401°C en 1538°C (δ -ijzer), en eveneens bij chroom, molybdeen en natrium. Het is minder smeedbaar dan FCC maar wel sterker.
- Hexagonale kristallen (met hexagonale dichtste stapeling; Eng. hexagonal close packed, HCP) vinden we terug bij metalen zoals beryllium, zink, kobalt, titanium, magnesium en cadmium. Ook het ijzeroxyhydroxyde feroxyhyte (δ - FeOOH) is zo opgebouwd. De hexagonale kristalvorm zorgt ervoor dat de atoomlagen niet gemakkelijk over elkaar glijden, wat leidt tot een lagere plasticiteit en smeedbaarheid dan bij een BCC-kristal.
- Bij de tetragonale of orthorhombische kristallen vinden we ook een ruimtelijk gecentreerde vorm (BCT). Dit wordt gevormd wanneer γ -ijzer sterk afkoelt. Hoge dosissen koolstof tussen de ijzeratomen verhinderen een volledige overgang van FCC naar BCC, zodat het kristalrooster van het ijzer evolueert naar een uitgerekte BCC structuur. Ook de ijzeroxiden goethiet (α - FeOOH) en lepidocrociet (γ - FeOOH) hebben deze structuur.
- Een monoclien kristal vinden we teug bij akaganeiet (β FeOOH), een intermediair tussen γ - en α - FeOOH

2.1.2 Microstructuur van een materiaal

Wanneer een metaal begint te stollen, ontstaan er in de vloeistof kleine vaste kristallijne aggregaten. Dit proces heet nucleatie, en kan gebeuren op de plaatsen waar enige onzuiverheid aanleiding geeft tot het aaneenkitten van de atomen. Deze kristallen

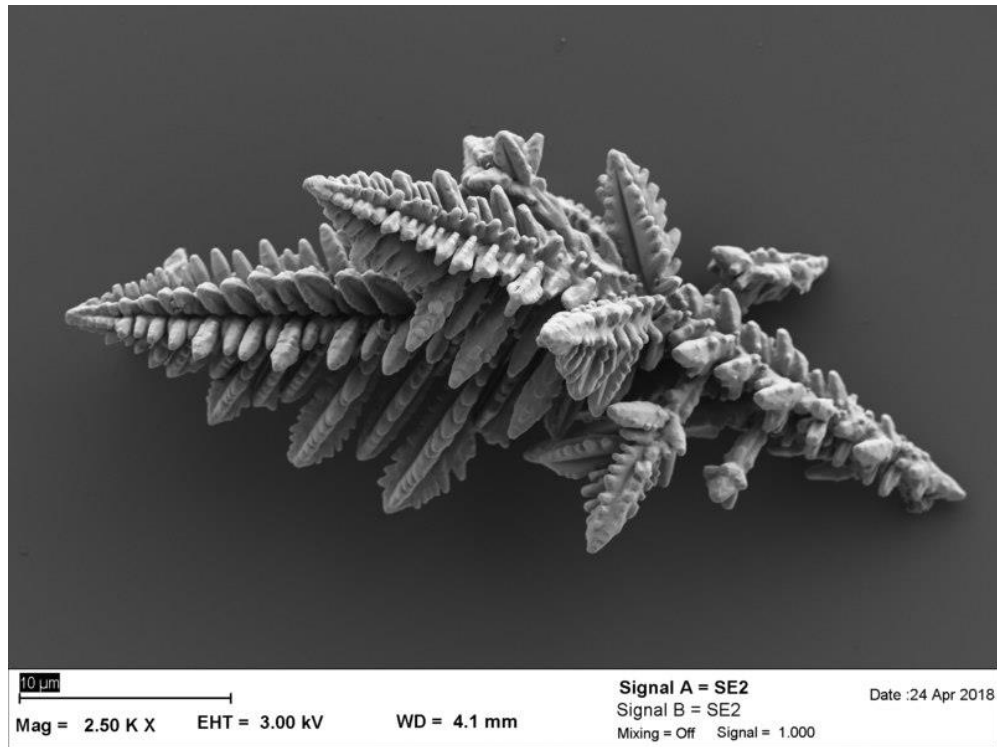
beginnen langzaam te groeien tot ze volledig aan mekaar aansluiten. Ze vormen dan microscopische kristallen, waaruit het gehele metaal is opgebouwd. We spreken hier ook van korrels en van de korrelstructuur van een metaal (Figuur 2-4). De korrels (grains) hebben geen netjes afgelijnde kristallijne vormen, vermits hun kristalgroei door de naastliggende kristallen of een grenslaag werd afgeremd. Grenslagen (boundary structures, korrelgrenzen) hebben een wanordelijke, niet-kristallijne structuur.



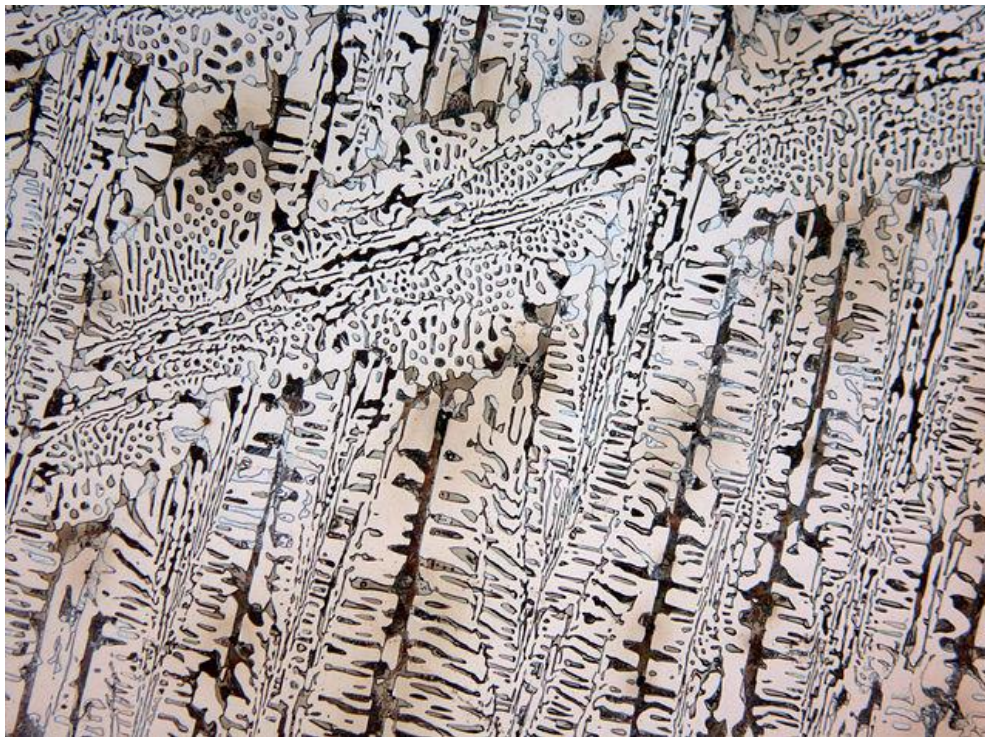
Figuur 2-4. Vorming van de kristallijne microstructuur van materialen
 a) vorming van nucleï voor de kristallen (nucleatie) - b) groei van de kristallen
 c) De kristallen groeien verder aan mekaar.
 d) Korrelgrenzen zoals te zien onder een microscoop.
 Bron: a-c: Ra'ike, Wikimedia, publiek domein
 d: Verstraelen, 2013.

In sommige metalen vormen de kristallen bij het stollen een patroon dat bestaat uit een hoofdtak met vele aanhangsels. Een kristal met deze morfologie noemen we een dendriet (van het oud-Griekse dendron, boom). De vorming van dendrieten treedt op omdat kristallen vaak met een voorkeurrechting uitgroeien in hun kristalrooster.

Figuur 2-5 toont hoe een metaalkristal kan groeien in dendrieten in drie dimensies, die overeenkomen met de zes zijden van de kubus. Secundaire dendrieten takken af van de primaire arm, tertiaire armen van de secundaire armen enz... Tijdens het uitkristalliseren van een van een polykristallijn materiaal (een materiaal dat bestaat uit meerdere kristallen), vormen zich verschillende dendritische kristallen die groeien tot ze uiteindelijk op elkaar aansluiten. Dergelijke dendrieten zijn vaak te zien in gegoten stukken of lussen (Figuur 2-6).



Figuur 2-5. Dendriet in een stuk kopermetaal.
Bron: Tzaph, Wikimedia, CC BY-SA 4.0



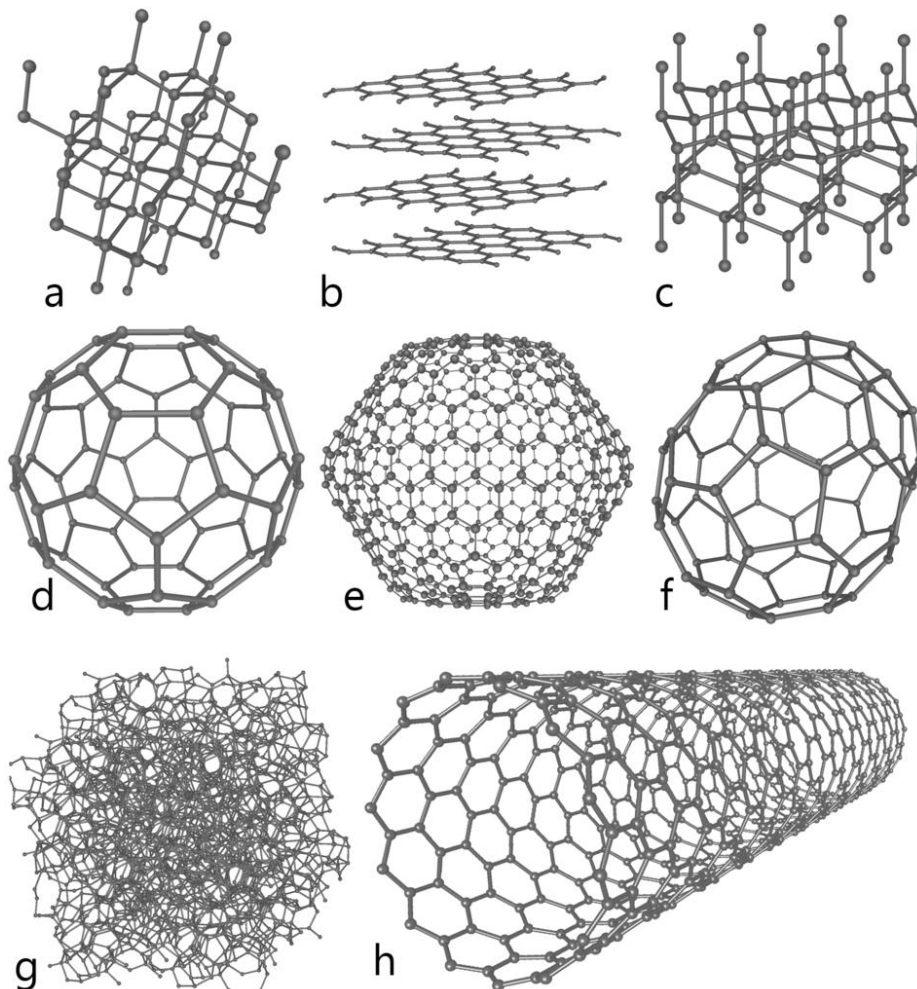
Figuur 2-6. Dendrieten in ledeburiet (een allotroop van staal)
Bron: Eisenbeisser, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

2.1.3 Allotropie

Allotropie of allotropisme (van het oud-Griekse allos, "andere" + tropos, "vorm") is de eigenschap van sommige chemische elementen om te bestaan in verschillende kristallijne vormen (ook wel allotropen genoemd). Allotropen zijn m.a.w. verschillende structurele aaneenschakelingen van eenzelfde element.

Zo zijn de allotropen van koolstof bijvoorbeeld:

- diamant (waarbij de koolstofatomen aan elkaar gehecht zijn in een viervlakkige roosterstructuur),
- grafiet (waar de koolstofatomen aan elkaar gehecht in vellen van een hexagonaal rooster),
- grafeen (een vel grafiet)
- fullerenen (waarbij de koolstofatomen covalent aan elkaar gehecht zijn in bolvormige, buisvormige of ellipsoïdale formaties).



Figuur 2-7. Allotropen van koolstof:
 a – diamant; b – grafiet; c – lonsdaleiet ; d – C60-fullereen; e – C450-fullereen ; f – C70-fullereen; g -
 amorf koolstof; h – enkelwandige koolstofnanobuis

Bron: Michael Ströck, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

Sommige elementen hebben allotropen, met verschillende brutoformules, die in dezelfde conditie tezamen kunnen bestaan, bijvoorbeeld de twee allotropen van zuurstof (dizuurstof, O_2 , en ozon, O_3) kunnen beide naast elkaar bestaan in vaste, vloeibare en gasvormige toestanden. Omgekeerd zijn verschillende allotropen van bepaalde elementen slechts stabiel in verschillende condities. Zo heeft fosfor bv. vele vaste allotropen, die alle weer in dezelfde vorm, P_4 , overgaan wanneer het materiaal wordt gesmolten.

Merk ook op dat allotropie alleen gaat over verschillende vormen van elementen in dezelfde aggregatietoestand. Verschillen bij een element tussen zijn vaste, gasvormige en vloeibare fase worden dus niet als allotropie gerekend.

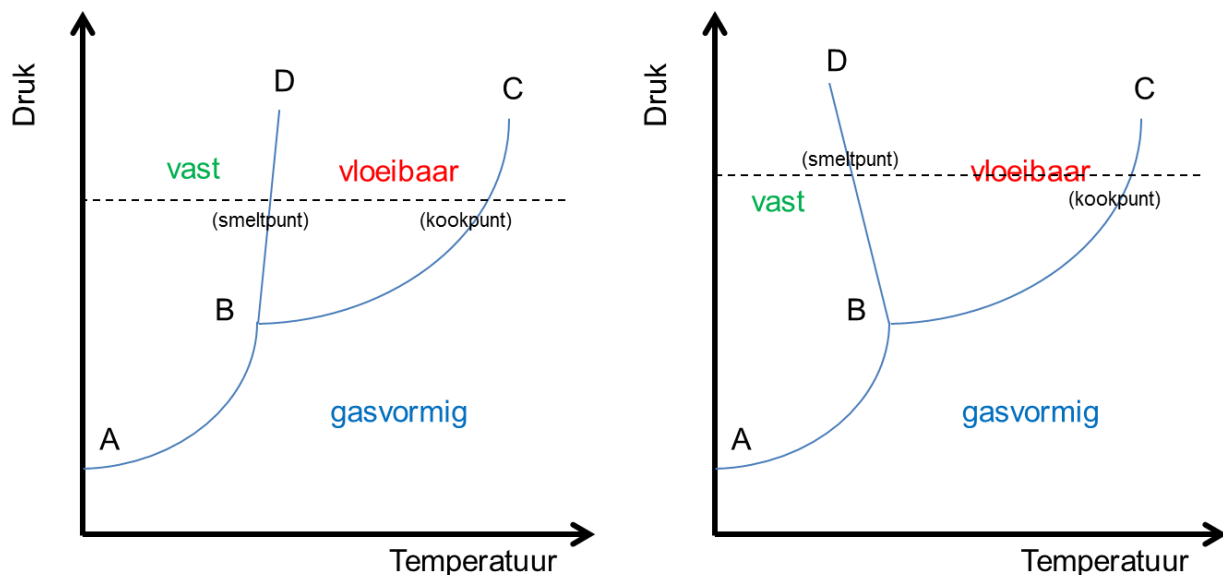
Een materiaal met verschillende allotropen is ijzer. Hierover gaan we verder in het volgende hoofdstuk.

2.2. Fasediagrammen

Alle informatie die we over de fysische toestand van een stof hebben (de omstandigheden waarop een stof smelt, kookt, en soms van kristalvorm verandert) wordt meestal aangeboden onder de vorm van een fasediagram. Een fasediagram is dus een grafische weergave van de fysische toestand van een “systeem”, en daaronder verstaan we dan zowel zuivere stoffen als complexe mengsels van meerdere materialen (bv. metaallegeringen, geconcentreerde zoutoplossingen)

2.2.1 Eenvoudige fasediagrammen in 2D en 3D

Er bestaan verschillende vormen van dergelijke diagrammen . De meest eenvoudige zijn deze, waarbij de verschillende aggregatietoestanden van zuivere stoffen worden weergegeven, als functie van bepaalde (externe) variabelen, zoals temperatuur, molfractie (samenstelling), druk en zelfs de veldsterkte van een magnetisch of elektrisch veld.



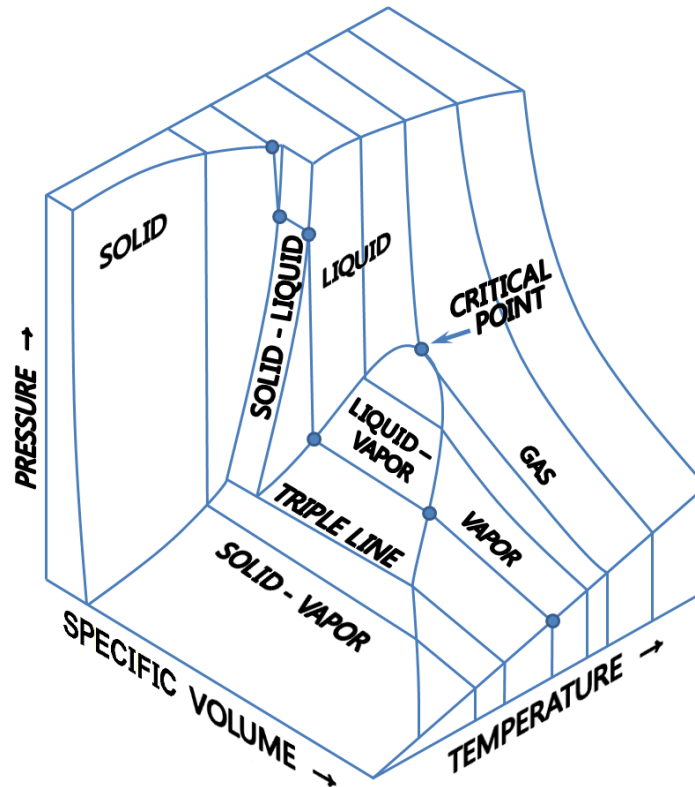
Figuur 2-8. Druk-temperatuurfasediagrammen.
Links: van de meeste stoffen; rechts: voor water

Op de figuur zien we drie curves en twee belangrijke punten (B en C).

Kromme AB geeft aan bij welke druk en temperatuur de stof in kwestie overgaat van vaste naar gasvormige toestand (dus sublimeert). **Kromme BD** is de smeltlijn en geeft de overgang van vast naar vloeibaar weer. Deze lijn is haast verticaal omdat het smeltpunt van een stof weinig invloed ondervindt van de druk die de stof ondergaat. Let wel – deze lijn heeft een atypisch verloop in het fasediagram voor water: de smeltlijn daalt immers in functie van de temperatuur (terwijl ze in het linkerdiagram eerder zeer steil stijgt). Hierdoor kan water smelten bij temperaturen rond het vriespunt, zodra er wat verhoogde druk op wordt uitgeoefend. Het gemak waarmee ijschaatsers glijden over een bevroren vijver kan zo worden verklaard: door de zeer lokale verhoogde druk die de schaatsen op het ijs

uitoefenen, smelt het ijs net onder de messen van die schaatsen. Tegelijk betekent dit dat ijs drijft op koud water.

Kromme BC is de kooklijn en geeft aan bij welke druk en temperatuur de stof in kwestie van vloeibare naar gasvormige toestand overgaat.



Figuur 2-9. Een 3D-fasediagram (p, V en T) voor een normale stof.

Bron: "PVT 3D diagram" by Donald L. Smith// - Thin Film Deposition // Principle & Practice
//Redrawing by Kyu Ho Lee (revised by H Padleckas). Wikimedia, CC BY-SA 3.0

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PVT_3D_diagram.png#/media/File:PVT_3D_diagram.png

Punt B in dit fasediagram is de enige combinatie van temperatuur en druk waarbij een zuivere stof gelijktijdig kan bestaan als een vaste stof, een vloeistof en een gas. Het heet daarom het **tripelpunt** van de stof, en vertegenwoordigt het enige punt in het fasediagram waarin alle drie toestanden in evenwicht. **Punt C** is het **kritische punt** van de stof, die de hoogste temperatuur en de druk waarbij een gas en een vloeistof kunnen samengaan bij evenwicht.

Daarnaast laat de figuur zien wat er gebeurt als we een horizontale lijn over een fase diagram trekken bij een druk van precies 1 atm. Deze lijn kruist de lijn tussen de punten B en D en geeft ons het standaardsmeltpunt van de vaste stof bij 1 atm druk. Evenzo krijgen we op het snijpunt met de kromme BC het kookpunt van de stof : het normale kookpunt van een vloeistof is de temperatuur waarbij vloeistof en gas in evenwicht zijn bij 1 atm druk en waarbij de dampdruk van de vloeistof dus gelijk is aan 1 atm.



Voor wie er meer over wil weten...

De helling van curve BD kan je berekenen met de formule van Clapeyron.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta V}$$

met :

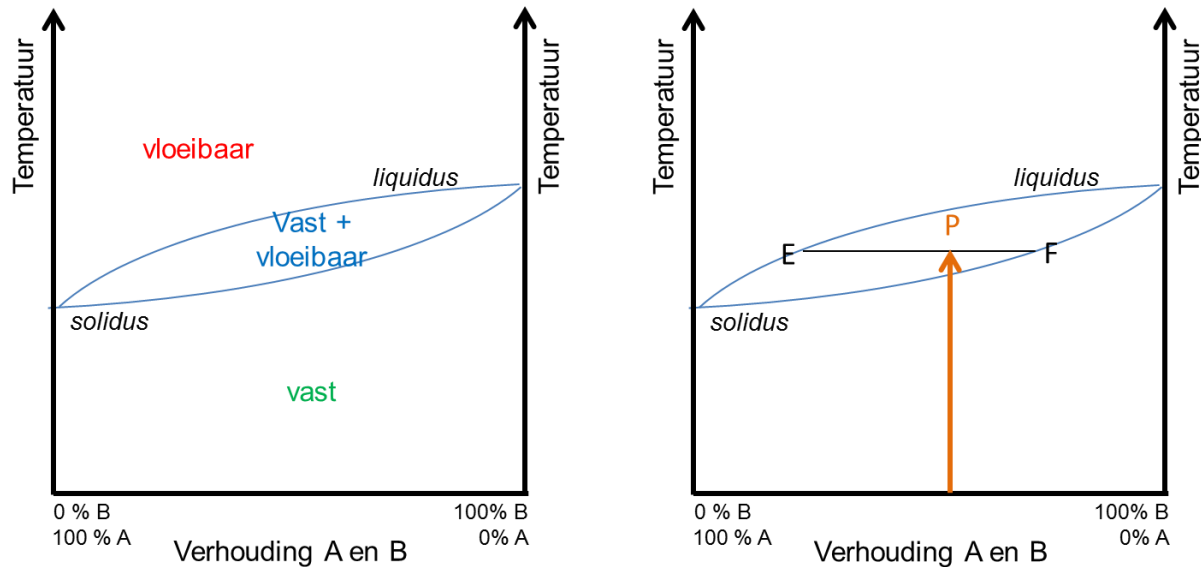
p, T : druk en temperatuur,

L : latente warmte gelijk aan de verandering in enthalpie ΔH (nodig voor deze fase-overgang bij constante druk)

ΔV : verandering in molair volume bij de fase-overgang

2.2.2 Binaire fase-diagrammen

Met een binair fase-diagram tonen we het gedrag van een mengsel van twee zuivere componenten A en B. De juiste samenstelling (in procent van stof A of B) lezen we af op de horizontale as. Op de verticale as kiezen we de juiste temperatuur.



Figuur 2-10. Binaire fase-diagrammen.

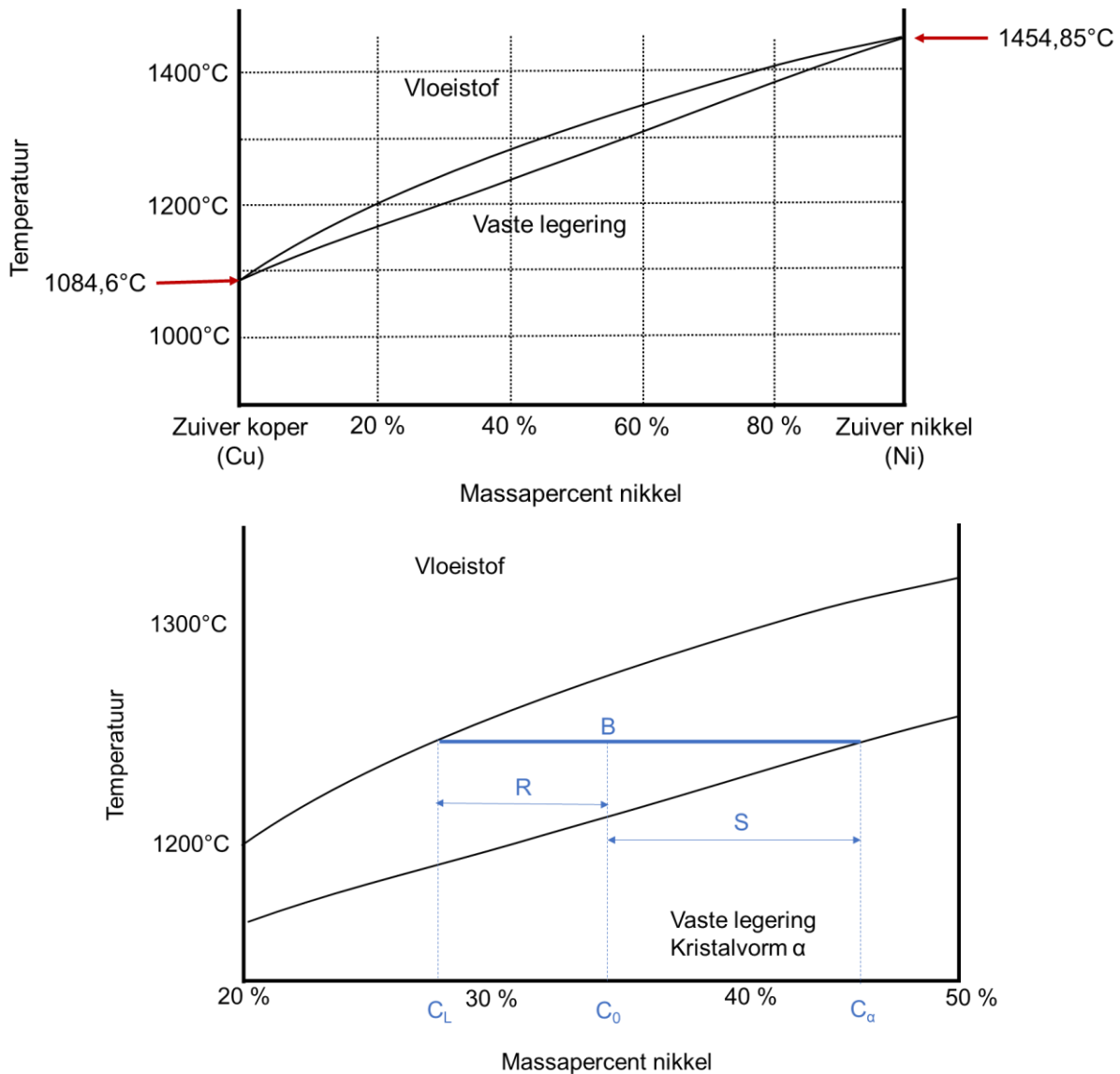
De grafiek geeft drie gebieden weer:

- een veld "Solid" (S) waar beide stoffen alleen in vaste vorm voorkomen,
- een veld "Liquid" (L) waar beide stoffen enkel als vloeistof voorkomen,
- een veld "Liquid + Solid" (S + L), waar vloeibare en vaste vormen naast elkaar bestaan.

Deze drie gebieden worden begrensd door curven die we de solidus en de liquidus noemen. Bij het verhogen van de temperatuur van een vaste stof begint deze te smelten wanneer we de solidus oversteken. Omgekeerd, wanneer de temperatuur wordt verlaagd tot de solidus, stolt het mengsel en blijft alleen vaste stof over. Ter hoogte van de liquidus begint de vloeistof te stollen bij dalende temperatuur, en blijft er bij stijgende temperatuur van het mengsel van vast en vloeibaar enkel een vloeibare component over.

We kunnen met een eenvoudig regeltje van drie nu ook bepalen hoeveel van het mengsel er vast dan wel vloeibaar is, tijdens de transitie door de tussenzone. Dat zien we op Figuur 2-10, rechts. Vermits op punt E het mengsel 100% vloeibaar is (op de liquiduslijn) en op punt F 0% vloeibaar (op de soliduslijn), geldt op het punt P, bij de samenstelling van het materiaal die wij nu bestuderen,

$$\% \text{ vloeibaar} = \frac{|F - P|}{|F - E|}$$



Figuur 2-11. Koper-nikkel fasediagram
Boven: Overzichtsfiguur.

Onder: Een gedeelte van het koper-nikkel fasediagram voor de bepaling van samenstellingen en fasehoeveelheden (in punt B)

Voorbeeld (zie Figuur 2-11): voor een legering met 35% nikkel (C_0 op de figuur), opgewarmd tot punt B, wordt het percentage vaste stof (aangeduid met α)¹ aangegeven door

$$\% \alpha = \frac{S}{R + S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$$

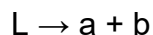
waarbij C_0 , C_α en C_L van de horizontale as kunnen worden afgelezen.

¹ Het gaat hier over een welbepaalde kristalvorm.

2.2.3 Complexere fase diagrammen: eutectische systemen

Een binair eutectisch systeem is een mengsel van twee elementen die samen een lager smeltpunt hebben dan de componenten waar het mengsel uit bestaat. Een bekend voorbeeld is een mengsel van ijs en keukenzout – zie Figuur 2-12. Noch water, noch zout zijn in hun zuivere vorm vloeibaar onder de 0°C, maar zout water befrist (stolt!) pas bij lagere temperaturen.

Dit fase diagram heeft weer een verticale temperatuuras, en een horizontale as waarop de procentuele samenstelling van het mengsel staat aangegeven. We zien op de figuur verder weer enkele faseovergangslijnen, waaronder een horizontale lijn (de solidus) die het absoluut laagste smeltpunt aanduidt. Onder deze lijn is het mengsel zout + ijs altijd vast. Aan beide zijden van de grafiek zien we dat er telkens een overgangszone bestaat tussen de volledig vaste vorm en de volledig vloeibare vorm, bovenaan afgegrensd door de liquidus. In deze curve komen solidus en liquidus op één punt samen: bij deze procentuele samenstelling gaat de vaste vorm immers rechtstreeks over in de vloeibare vorm, zonder overgangsfase, en dit gebeurt enkel bij die samenstelling. Het punt waarin dit gebeurt is het eutectisch punt. Anders gezegd: op het eutectisch punt gaat een vloeibare smelt onmiddellijk over in een samenstelling van twee (of meer) vaste stoffen:

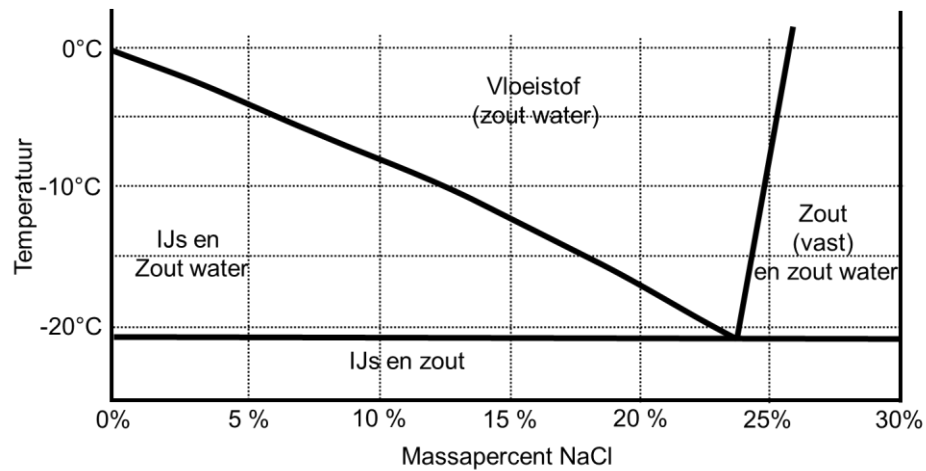


alsof het een zuivere stof betrof en geen mengsel. Is de samenstelling van het mengsel anders, dan zal een van beide stoffen eerst uitkristalliseren. In het geval van ijs/zout: is er meer water dan nodig voor het eutectisch punt (links), dan zal er toch ijs beginnen vormen; is er meer zout dan nodig, dan zal het zout niet in oplossing blijven maar zoutkristallen² vormen.

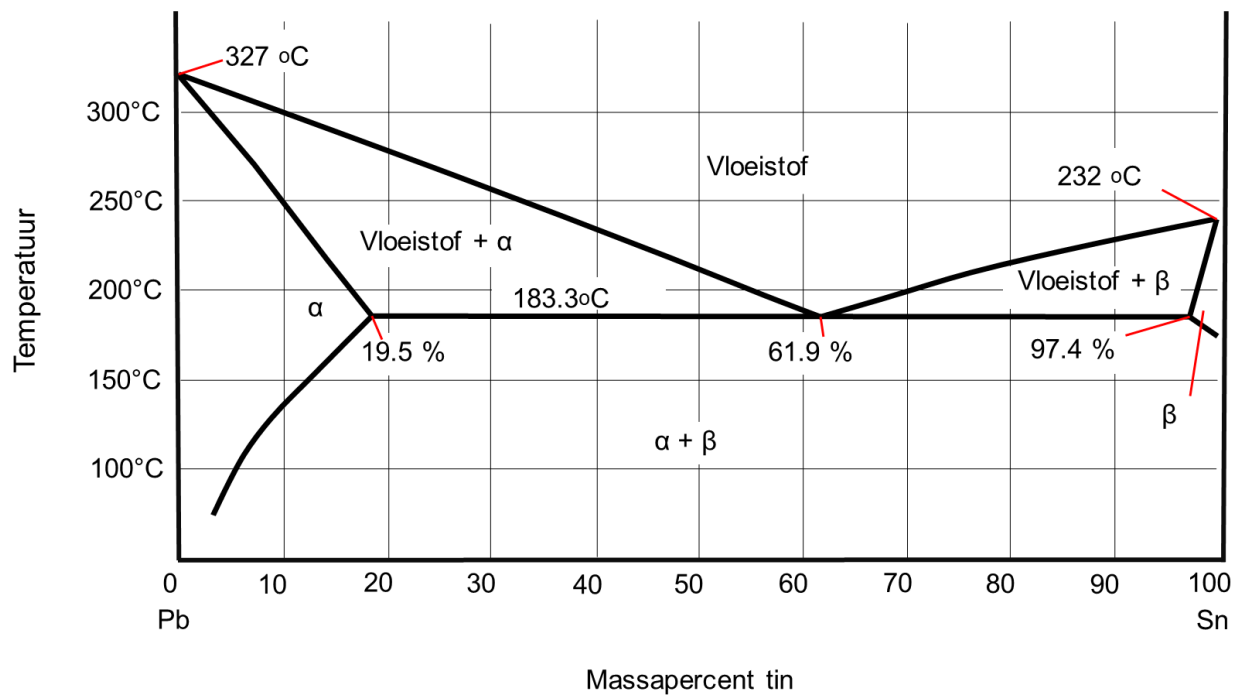
Een gelijkaardig fenomeen treedt op in legeringen. Dit is niet verwonderlijk, daar de smeltpunten van de afzonderlijke metalen ook behoorlijk kunnen verschillen. Bovendien hebben die metalen elk hun eigen voorkeurskristalvorm (hun atomen rangschikken zich volgens een ander meetkundig plan). Dit zien we bv. in de legeringen van lood en tin (Figuur 2-13). Zuiver lood organiseert zich volgens kristalvorm α , tin eerder volgens kristalvorm β (en hoe α en β er dan juist uitzien, laten we over aan specialisten). De optimale verhouding³ leidt weer tot een eutectisch punt (en de legering die daarmee overeenstemt, is een eutectische legering). Minder optimale verhoudingen leiden tot een overmaat aan een van beide kristalvormen. De kristalstructuur van een metaal of metaallegering bepaalt overigens in hoge mate de eigenschappen van het metaal en de legering, vandaar de nood aan een goede beschrijving van het fysisch gedrag van dergelijke materialen.

² Puntjes op de i : de vorming van ijskristallen is stollen, de vorming van zoutkristallen is een neerslagreactie, waarbij de maximale oplosbaarheid (zie later) wordt overschreden.

³ Dit hoeft niet overeen te komen met 50% van elk van beide kristalvormen, zoals je voor dit voorbeeld zelf kan uitrekenen.



Figuur 2-12. Eutectisch systeem : ijs en keukenzout.



Figuur 2-13. Lood-tin-fasediagram.

Punt B komt overeen met een 40% Sn – 60% Pb legering bij 150°C.



Kijk ook eens naar :

2.3 | MSE104 - Calculating phase fractions (lever rule)

<https://www.youtube.com/watch?v=je-k7YnC87k>

3.1 | MSE104 - Eutectic Solidification

<https://www.youtube.com/watch?v=W214idcg4VI>

26-5 Multicomponent phase diagrams: eutectic diagram
(copper-aluminum example)

<https://www.youtube.com/watch?v=1AGMKmxFaMA>

2.3. Vragen en oefeningen

1. Termen om te kennen:

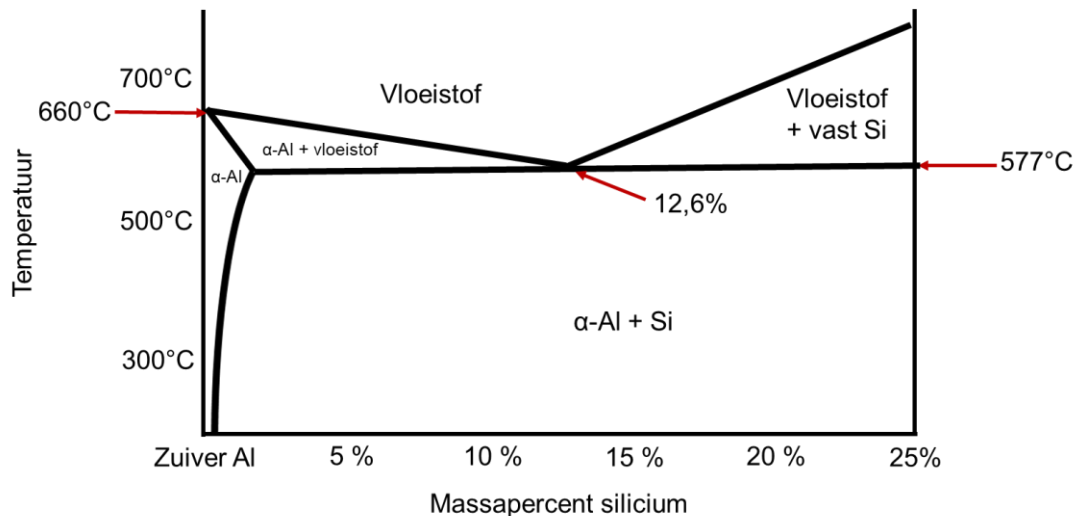
- Fermi-zee – eenheidscel – FCC – BCC – allotroop – dendriet
- De onderdelen van een fase-diagram (assen – tripelpunt – kritisch punt – solidus – liquidus – eutectisch punt)

2. Welke kristalvormen vinden we terug bij ijzer? Welke bij de oxyhydroxiden van ijzer?

3. Leg het begrip allotropie uit. Illustreer met meerdere voorbeelden (ijzer, koolstof).

4. Wat gebeurt er op atomair vlak wanneer ijzer begint te stollen ?

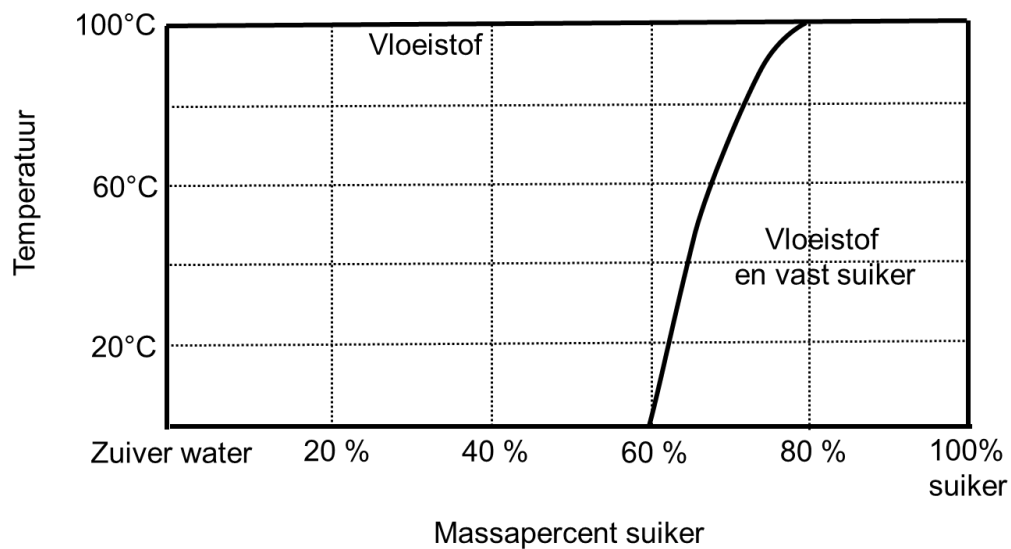
5. Gegeven is het onderstaand fase-diagram voor een legering van aluminium en silicium.



Figuur 2-14. Al-Si fase-diagram

- Geef de coördinaten van het eutectisch punt.
 - Wat is de smelttemperatuur van zuiver aluminium?
 - Bij welke temperatuur begint een legering van Al met 5% Si te smelten?
 - Bij welke temperatuur begint een legering van Al met 5% Si te stollen?
 - Welke fasen verwacht je bij 600°C en een legering van Al met 5% Si?
6. Gebruik Figuur 2-11 (Cu-Ni fase-diagram) om volgende vragen op te lossen:
- Wanneer we een vloeibaar mengsel van 50%Cu en 50%Ni (massapercent) afkoelen van 1400°C naar 1200°C, bij welke temperatuur zien we dan de eerste stolling optreden?
 - Wat is het aandeel van de vaste fase bij 1300°C?

- c. Wat is het smeltpunt van zuiver koper ?
7. Gebruik Figuur 2-13 voor volgende berekeningen (percentages zijn gebaseerd op massa):
- Welke fasen tref je aan in een 40% Sn / 60% Pb legering bij 150°C ?
 - Bereken nu ook de percentages van elke kristalfase (α en β).
8. In Figuur 2-15 vinden we de overgang tussen suiker in oplossing en suiker die (ten dele) uitkristalliseert. Bepaal hoeveel g suiker er kan oplossen in een kg water bij 60°C. Let op de eenheden op de x-as!



Figuur 2-15. Fasediagram voor suikerwater

2.4. Oplossingen van de oefeningen

5. Gegeven is het fasediagram voor een legering van aluminium en silicium.
- Geef de coördinaten van het eutectisch punt: **12,6% Si, 577°C**.
 - Wat is de smelttemperatuur van zuiver aluminium? **660°C**
 - Bij welke temp. begint een legering van Al met 5% Si te smelten? **577°C**
 - Bij welke temp. begint een legering van Al met 5% Si te stollen? **635°C**
 - Welke fasen verwacht je bij 600°C en een legering van Al met 5% Si? **vast en vloeibaar**
6. Gebruik Figuur 2-11 (Cu-Ni fasediagram) om volgende vragen op te lossen:
- Wanneer we een vloeibaar mengsel [...] afkoelen van 1400°C naar 1200°C, bij welke temperatuur zien we dan de eerste stolling optreden? **1320°C**
 - Wat is het aandeel van de vaste fase bij 1300°C? **3/7 is nog vast**
 - Wat is het smeltpunt van zuiver koper? **1085°C**
7. Gebruik Figuur 2-13 voor volgende berekeningen:
- Welke fasen tref je aan in een 40% Sn / 60% Pb legering bij 150°C ? **α en β**
 - Bereken nu ook de percentages van elke kristalfase (α en β).

*Hefboomregel geeft **67% α en 33% β** .*

8. In onderstaand diagram vinden we de overgang tussen suiker in oplossing en suiker die (ten dele) uitkristalliseert. Bepaal hoeveel g suiker er kan oplossen in een kg water bij 60°C. Let op de eenheden op de x-as!

*Bij 60°C is de maximale oplosbaarheid 70 g suiker in 30 g water, oftewel **2333 g in 1000g water**.*

Hoofdstuk 3. Staal

De metallurgie is de techniek om metalen uit hun erts te winnen, te zuiveren en te verwerken. De siderurgie (ijzerbewerking) betreft dezelfde operaties, maar enkel toegepast op ijzermetalen (de ijzer - en staalindustrie)

3.1. De ijzermetalen

Men onderscheidt drie principiële verschillende ijzerhoudende metalen: ijzer, staal en gietijzer. Alle drie worden ze geproduceerd vanuit het zelfde ijzererts. Wat hen onderscheidt, is enkel hun koolstofgehalte. Dit wordt weergegeven in het ijzer-koolstofdiagram.

Ijzer (dichtheid 7,9 kg/dm³, smeltpunt 1535°C): In zijn ruwe toestand is het blauwachtig donker grijs, na verwerking wordt het witachtig grijs. Het smeltpunt is Het laat zich gemakkelijk verwerken, smeden en lassen. In zijn zuivere vorm (zacht ijzer) wordt het niet gebruikt voor constructiedoeleinden, want hiervoor is het te zacht. Daarentegen wordt het wel gebruikt in de elektriciteitsindustrie, voor zijn goede magnetische eigenschappen.

Figuur 3-1. Koolstofconcentratie in verschillende ijzerkoolstoflegeringen

Carbon Steel	% koolstof (w/w)	Eigenschappen en toepassingen
Low carbon steel smeedijzer (wrought iron)	<0.1%	Zacht en smeedbaar, gemakkelijk te vervormen
Mild steel	0.1 – 0.25%	lage treksterkte; goedkoop en smeedbaar. Oppervlaktehardheid kan verbeteren door het te carburiseren ⁴
Medium carbon steel	0.25 – 0.45%	Balans tussen smeedbaarheid en sterkte. Slijtbestendig. Goed voor grote onderdelen, bv. Automobiellindustrie.
High carbon steel	0.45 – 1.0%	Zeer sterk – voor veren en kabels.
Ultra-high carbon steel	1.0 – 2.0%	Zeer hard – voor messen en ander gereedschap
Gietijzer Cast iron	2.0 – 6.67%	lager smeltpunt gemakkelijk te gieten minder stevig en sterk dan staal

Staal is een legering bestaand uit ijzer en koolstof (Figuur 3-1). De term staal wordt met name gebruikt voor ijzerlegeringen met een laag gehalte aan koolstof (minder dan 1,9%) of aan andere toevoegingen als chroom. dat ze warm vervormd kunnen worden. Hierin onderscheidt staal zich van bijvoorbeeld gietijzer, dat een hoger koolstofgehalte heeft.

- *Constructiestaal* (ook zacht staal genoemd) wordt veelvuldig gebruikt in metaalconstructies. Het bevat ongeveer 0,15 % koolstof (maximum 0,4% C).
- *Gereedschapstaal* is hard. Het bevat meestal 1% koolstof (minimum gehalte 0,5% C, maximum gehalte 1,5% C).
- Als er meer dan 2% koolstof in ijzer zit spreken we over gietijzer.

⁴⁴ Carburiseren: verhitten van het staal in aanwezigheid van extra koolstof (houtschool, koolstofmonoxide) die dan wordt geabsorbeerd in de buitenwand van het staal, zodat het plaatselijk harder wordt.

Staal valt verder in drie groepen in te delen aan de hand van de hoeveelheid toegevoegde elementen (legeringselementen; koolstof is bij staal geen legeringselement):

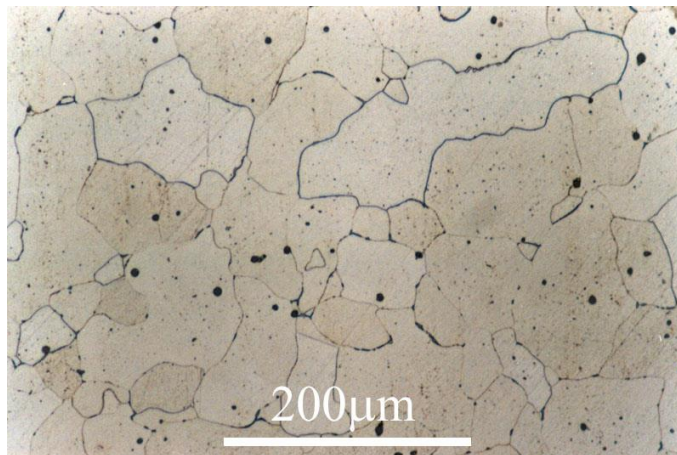
- ongelegeerd staal (maximaal 1,5% aan legeringselementen)
- laaggelegeerd staal (van 1,5% tot 5% aan legeringselementen)
- hooggelegeerd staal (meer dan 5% aan legeringselementen)

Gietijzer (soortelijk gewicht $7,2 \text{ kg/dm}^3$) bevat tussen de 2,5% en 4,5% koolstof. Het materiaal is breekbaar

3.2. Microstructuur van ijzer en staal

Staal en koolstofstaal komen voor als verschillende microstructuren.

- **Ferriet** (Fe) is zuiver ijzer. Het is smeedbaar en gemakkelijk verwerkbaar, maar heeft een zwakke resistentie. Ferriet bestaat in verschillende allotropen:
- α -ferriet vormt vanaf 770°C . Het bestaat als BCC kristalrooster en is magnetisch. Dit geeft ijzer zijn magnetische eigenschappen.
- β -ferriet is een verouderde term voor paramagnetisch α -ferriet. Het vormt vanaf 912°C en heeft ook een BCC kristalstructuur. Men zegt tegenwoordig eerder dat alle ijzer met een BCC kristalstructuur α -ferriet is, en dat dit paramagnetisch⁵ is boven de 770°C en ferromagnetisch⁶ onder deze temperatuur. De temperatuur zelf wordt ook wel eens de Curie-temperatuur genoemd.
- γ -ijzer heeft een FCC kristalstructuur en vormt vanaf 1394°C .
- δ -ferriet vormt wanneer gesmolten ijzer begint af te koelen vanaf 1538°C .
- ε -ferriet vormt enkel bij hoge drukken.



Figuur 3-2 Ferriet

Bron: DoITPoMS, University of Cambridge, Flickr, CC BY-ND-SA 2.0

⁵ Paramagnetisme is een vorm van magnetisme waarbij het materiaal slechts in aanwezigheid van een extern magneetveld zelf ook magnetisch wordt.

⁶ Ferromagnetische materialen kunnen ook vanzelf magnetische velden opwekken. De oorzaak hiervan is het voorkomen van ongepaarde elektronen. Hun spin bezorgt het elektron een dipoolmoment en dus ook het bijbehorende magneetveld. Bij het overschrijden van de Curie-temperatuur verdwijnt de ferromagnetische eigenschap door thermische agitatie.

- **Cementiet** (Fe_3C) is een orthorhombisch ijzercarbide (6,7% C). Het is hard, breekbaar en niet verwerkbaar. Bij de behandeling van ijzererts vormt het rechtstreeks wit gietijzer. In koolstofstaal is het afkomstig van austeniet (door afkoeling) of martensiet (door tempering). Temperen wordt meestal uitgevoerd na het quenchen of schrikken (= het snel koelen van het metaal om het in de hardst mogelijke toestand te krijgen). Temperen wordt bereikt door beheerste verhitting van het afgeschrikte werkstuk tot een temperatuur beneden zijn "lage kritische temperatuur". Cementiet is ferromagnetisch onder de 210°C . Een mengsel van cementiet en ferriet geeft altijd perliet.
- **Perliet** is een menging van ferriet en cementiet (het bevat altijd 0,9% C). Het vormt een lamellaire structuur. Perliet is resistent en verwerkbaar, maar weinig smeedbaar.

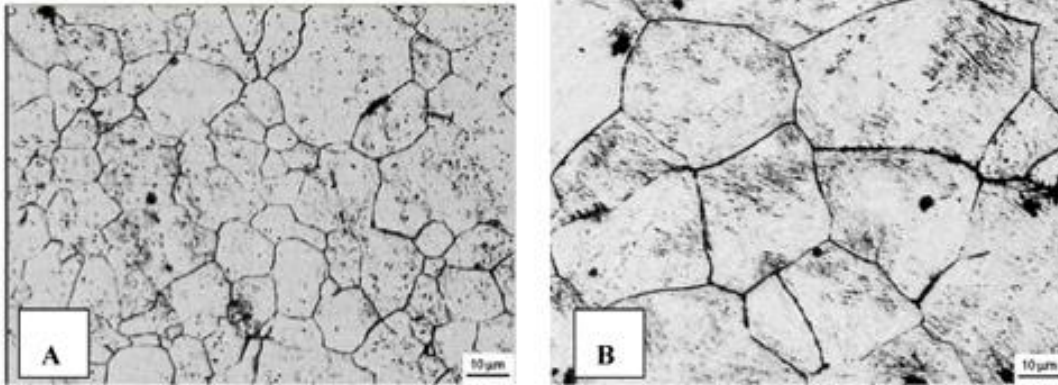


Figuur 3-3. Perliet (pearlite)

De microstructuur van een verhit stuk 0,9% C-staal bevat de fasen ferriet en cementiet in een lamellaire structuur genaamd perliet. Dit is te zien aan de typische microstructuur, waar de witte component ferriet is en de donkere component is cementiet.

Bron: Edward Pleshakov, Wikimedia, publiek domein

- **Austeniet** is gamma ijzer, en kan behoorlijk wat koolstof opnemen. Het wordt gevormd bij voldoende warmte (tussen 912 en 1394°C). Deze vorming gaat op atomair vlak door als een verandering van het kristalrooster van BCC naar FCC.



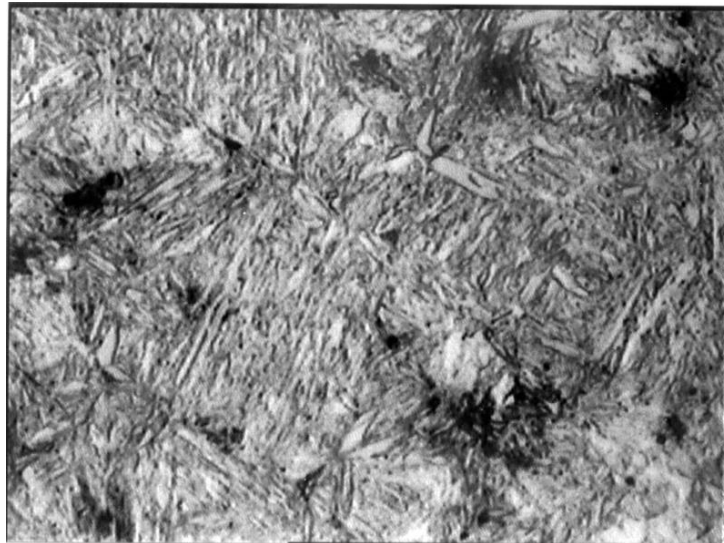
Figuur 3-4. Austeniet of γ -ijzer

(a) staal gequenched bij 860°C ; (b) staal gequenched bij 1060°C

Bron: Ajus, C., Tavares, S. S. M., Silva, M. D., & Corte, R. R. A. (2009). Magnetic properties and retained austenite quantification in SAE 4340 steel. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 14, 993-999.
CC BY-SA 4.0

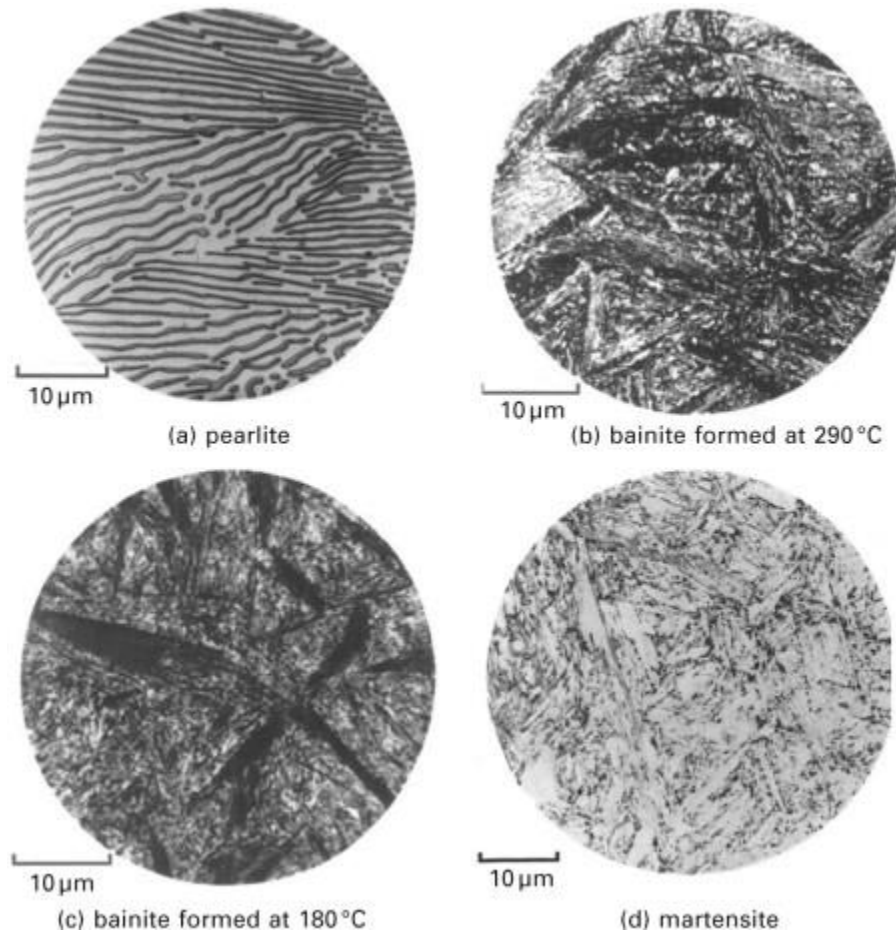
- **Martensiet** (met BC tetragonale kristalstructuur) is gehard austeniet na harden. Het is een fijne en harde structuur die niet hittebestendig is. Martensiet is ferromagnetisch. Normaliter volgt martensiet vanzelf een transformatie tot cementiet. Dit kan worden vertraagd door toevoeging van wolfrام.

Meestal wordt het staal echter eerst gequenched van austeniet tot martensiet, en daarna langzaam getemperd tot de vereiste verhouding cementiet/martensiet bereikt is. Te veel martensiet maakt het staal broos, te weinig maakt het staal zacht.



Figuur 3-5. Martensiet op microschaal
0.35% koolstofstaal, gequenched in water bij 870°C
Bron: Unbound, Wikimedia, publiek domein

- **Ledeburiet** is eutectisch gietijzer (zie verder). Het eigenaardige is, dat ledeburiet stolt bij een welbepaalde temperatuur (1140°C), alsof het een zuivere stof zou zijn in plaats van een mengsel.
- **Bainiet** is een ijzervorm die wordt gekenmerkt door naaldvormige microstructuren die zich vormen tussen 250–550 °C. Deze temperatuursrange ligt tussen die voor perliet en martensiet. Bainiet vormt zich wanneer het ijzer sneller afgekoeld wordt dan voor voor perliet, maar trager dan voor martensiet. Het materiaal ligt ook tussen beide vormen in qua hardheid (Figuur 3-6).



Figuur 3-6. Microstructuren in een eutectoid staal.

Eutectoid staal bevat 0.9% koolstof.

(a) perliet gevormd bij 720°C (b) bainiet gevormd bij 290°C

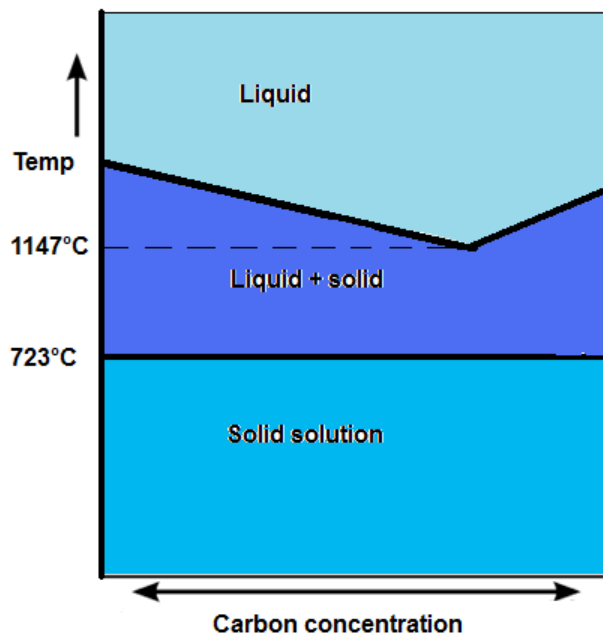
(c) bainiet gevormd bij 180°C (d) martensiet

Bron: Peet, M. J. (2014). Bainitic steels and alloys for power plants. *In: Structural Alloys for Power Plants* (pp. 153-187). Woodhead Publishing.

3.3. Het ijzer-koolstofdiagram

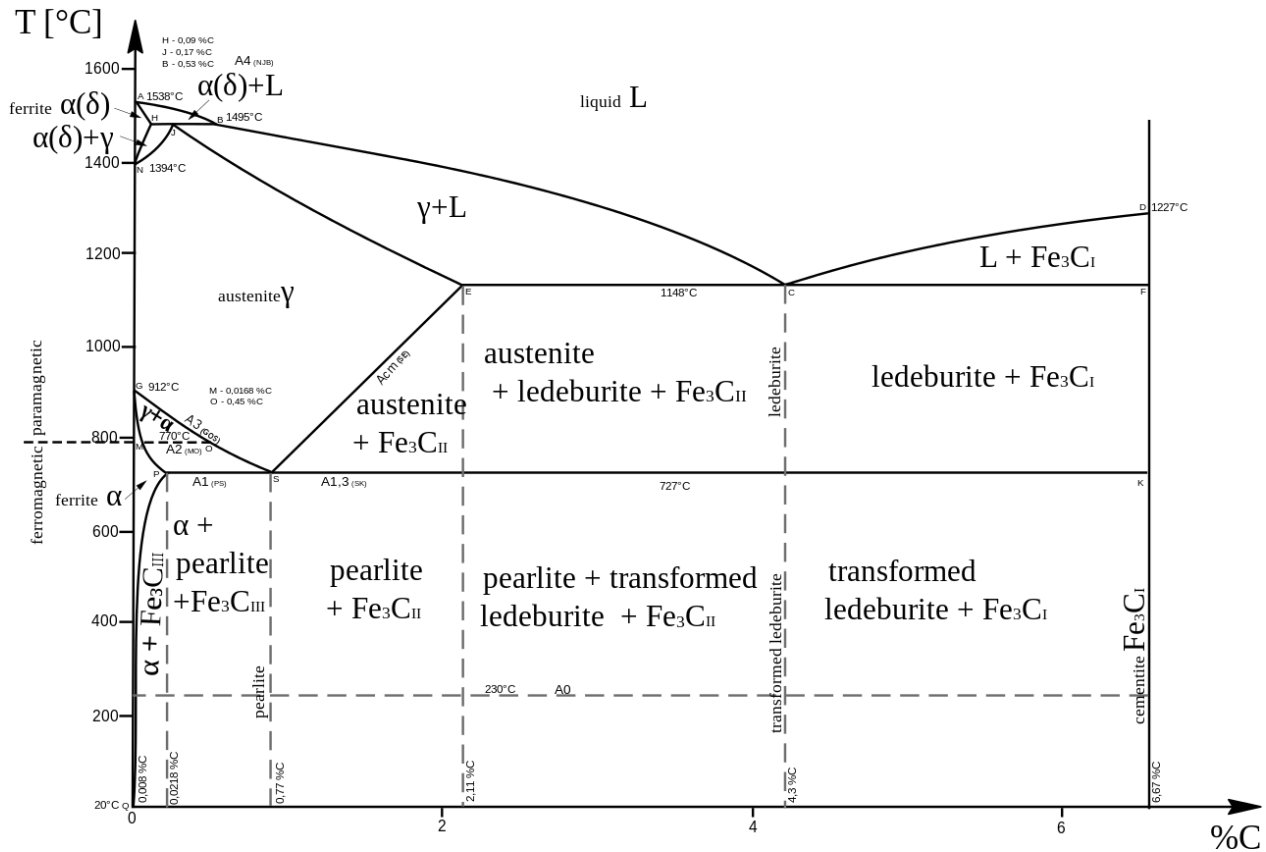
In het ijzer-koolstofdiagram staat af te lezen welke kristalvorm van ijzer (of ijzer-koolstoflegering) het meest stabiel is bij een gegeven koolstofconcentratie en een gegeven temperatuur.

Om te beginnen is het diagram opgedeeld in zones die aangeven in welke aggregatietoestand het metaal bestaat. In het bovenste gedeelte bestaat de legering enkel als vloeistof, in het onderste gedeelte enkel als vaste stof. Tussen beide in ligt een zone waarin de ijzer-koolstoflegering uit beide aggregatietoestanden bestaat. De laagste temperatuur waarbij een dergelijke legering in een vloeibare toestand kan voorkomen, is 1147°C. 723°C is de hoogste temperatuur waarbij de legering enkel in vaste toestand voorkomt. Tijdens het stollen treden er een aantal transformatieprocessen op: de legering begint langzaam uit te kristalliseren, onzuiverheden scheiden zich af en de gassen die zich in de gesmolten fase bevonden komen vrij.



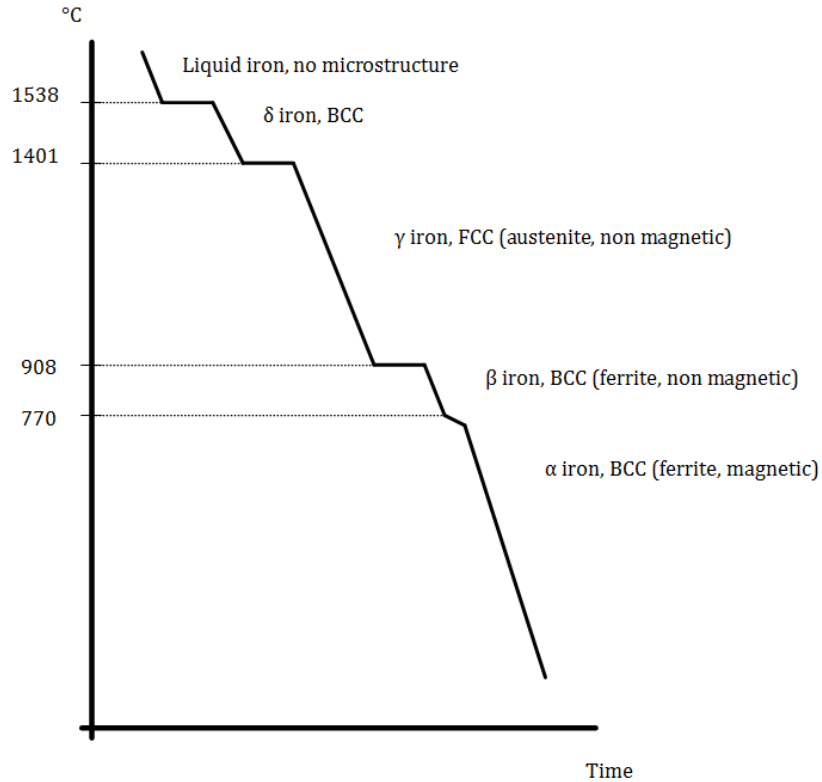
Figuur 3-7. Vereenvoudigde weergave van het Fe-C-diagram
Bron: Verstraelen, 2013

Bekijken we dan het ijzer-koolstofdiagram wat meer in detail. De verticale as (Figuur 3-8,



Figuur 3-9) geeft de temperatuur in $^{\circ}\text{C}$; de horizontale as geeft de koolstof-concentratie in massaprocent (van 0% koolstof tot 6.67% koolstof).

Wanneer we het diagram overlopen van boven naar beneden, bij zeer lage koolstofgehalten, dan zien we dat, bij het stollen van het ijzer eerst vooral δ -ijzer (met BCC rooster) ontstaat. Vervolgens neemt het ijzer vooral de FCC kristalstructuur aan en wordt het γ -ijzer of austeniet. Dit is dan weer niet meer stabiel bij temperaturen onder de 723 $^{\circ}\text{C}$; hier vormt zich het α -ijzer of ferriet, met BCC-structuur. Dit is ook bij kamertemperatuur nog stabiel.

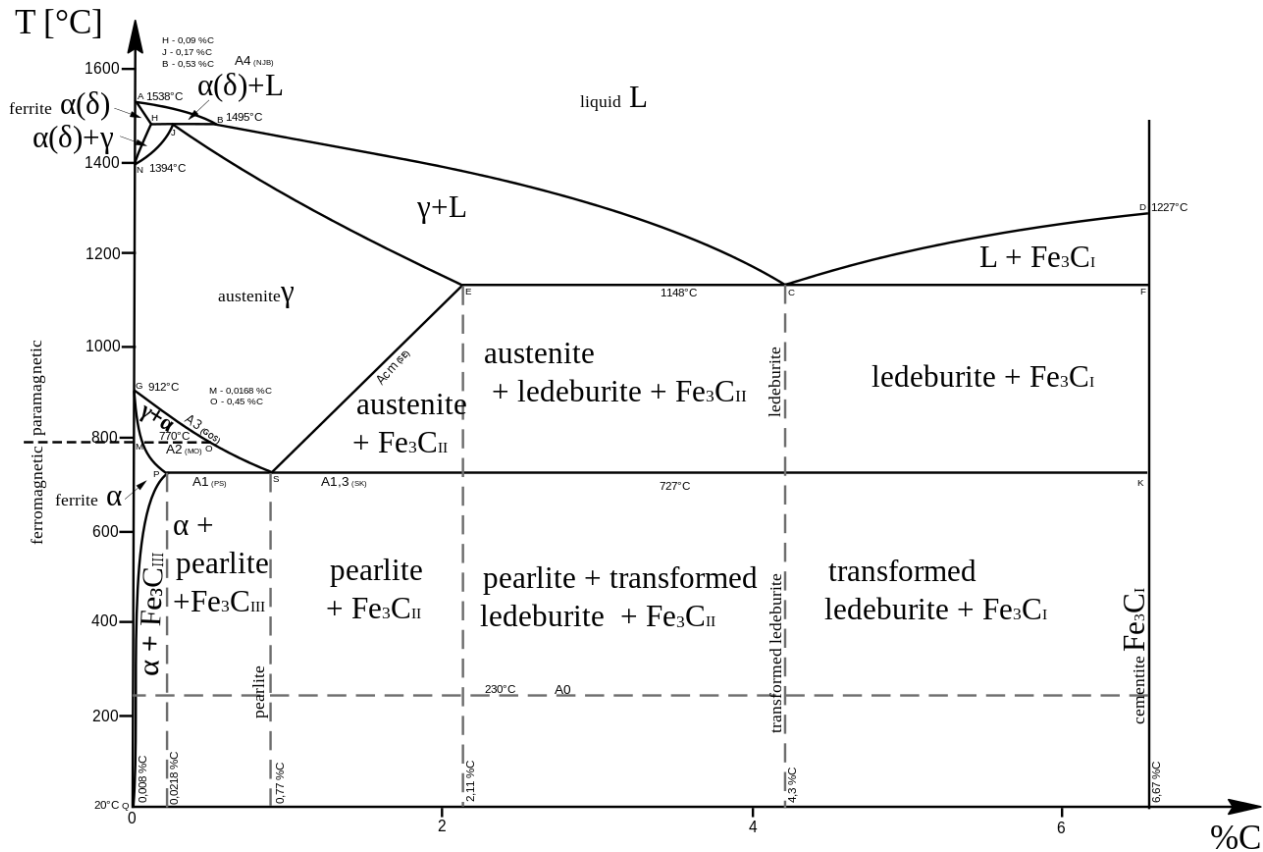


Figuur 3-8. Tijd-temperatuurscurve voor het afkoelen van zuiver ijzer
Bron: Verstraelen, 2013

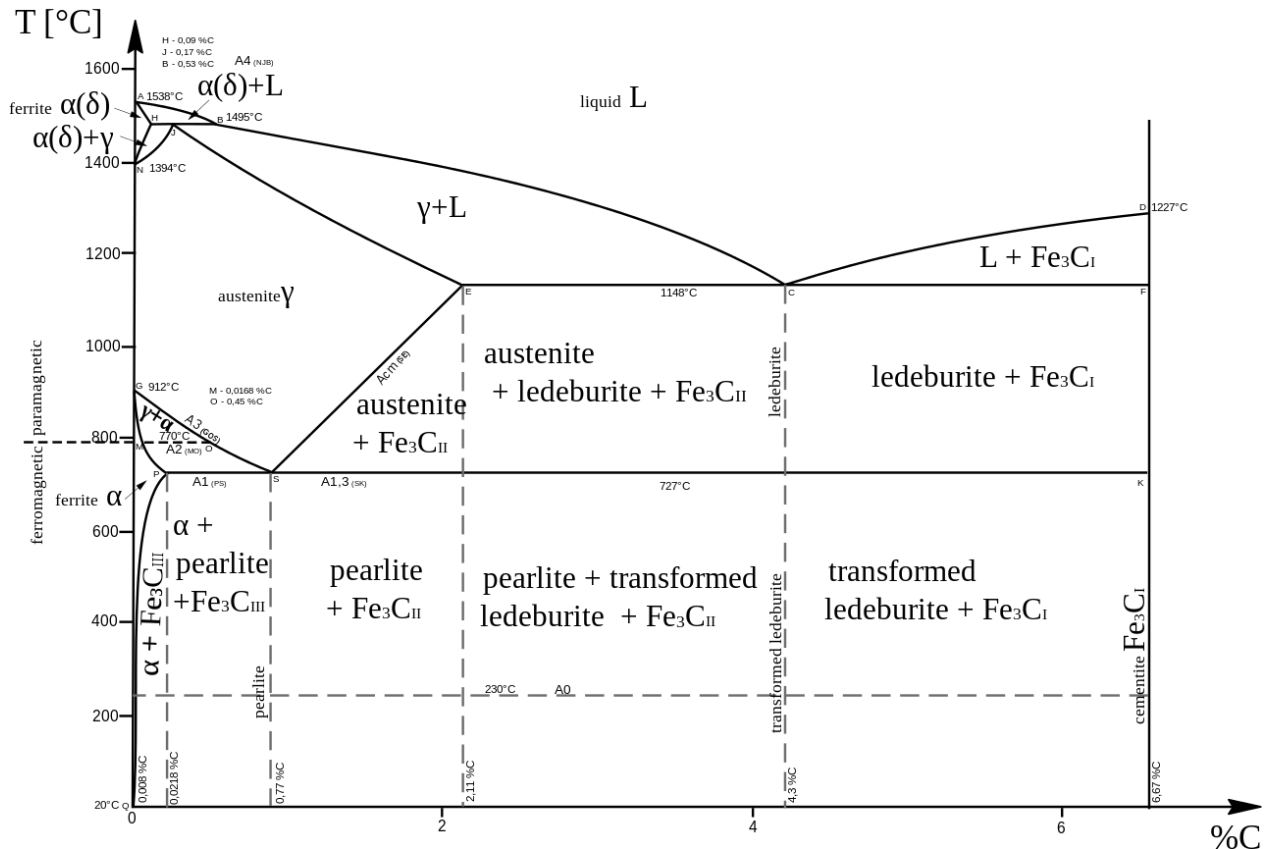
Van links naar rechts vinden we op het ijzer-koolstofdiagram ijzervormen met toenemend koolstofgehalte. Hierbij noteren we vooreerst vier kritische temperatuurslijnen (**Error! Reference source not found.**). Om te beginnen is er de bovenste kritische temperatuurslijn (A_3). Hier vormt er zich ferriet als een gevolg van het uitstoten van koolstof door austeniet. Deze lijn zet zich voort tot lijn A_{CM} , waaronder er cementiet gevormd wordt.

Ten derde is er de lage kritische temperatuurslijn A_1 , die aangeeft wat de laagste temperatuur is waarbij austeniet nog stabiel is. Onder deze lijn wordt er perliet gevormd. Ten slotte is er oftewel de Curie temperatuurslijn van 770°C .

Er worden verder nog twee belangrijke punten weergegeven op de grafiek. Het eerste is het eutectische punt (Figuur 3-9)



). Dit ligt bij een koolstofgehalte van 4,3% en een temperatuur van 1147°C. Een **eutectisch systeem** is een mengsel van chemische verbindingen of elementen waarbij een specifieke verhouding ervan stolt bij een lagere temperatuur dan andere verhoudingen. Deze verhouding staat bekend als de eutectische samenstelling en de temperatuur bekend als de eutectische temperatuur. Op een fasediagram geeft het snijpunt van de eutectische temperatuur en de eutectische samenstelling geeft het eutectische punt. Niet alle binaire legeringen hebben een eutectisch punt, bijvoorbeeld, het goud-zilver systeem heeft er geen. Voor ijzer-koolstofmengsels is er onder deze omstandigheden geen transitiezone meer tussen vaste en vloeibare fase.



Figuur 3-9. Het volledige ijzer-koolstofdiagram
Bron: Zielu20, Wikimedia CC BY-SA 3.0

Het tweede is het eutectoïde punt (Figuur 3-9). Dit geeft aan waar austeniet zich omvormt tot 88% ferriet en 12% cementiet (oftewel 100% perliet). Dit gebeurt bij een koolstofgehalte van 0,83% en een temperatuur van 723°C. Staal met minder koolstof noemen we hypo-eutectoïd; het bevat vrij ferriet naast de perliet. Wanneer meer koolstof aanwezig is, heet het staal hyper-eutectoïd en bevat het vrij cementiet. De aanwezigheid van bepaalde elementen, zoals nikkel of chroom, verlaagt het eutectoïde koolstofgehalte.

Legeringen met minder dan 2% koolstof zijn staal. Staal moet buigzaam zijn. Bij verhitting moet het opnieuw transformeren tot austeniet. In theorie is dit mogelijk wanneer de koolstofconcentratie minder dan 2% bedraagt; in de praktijk geldt een grens van 1,5%. Austeniet met een koolstofgehalte van 0,01% vormt ferriet. De maximale oplosbaarheid van koolstof in de microstructuur van ferriet is bij 723°C beperkt tot ongeveer 0,02%. Austeniet met een hoger koolstofgehalte vormt ferriet tot deze concentratie en al het overige verandert in perliet.

Legeringen, die 2% tot 4,3% koolstof bevatten noemen we gietijzer. Zij transformeren bij de eutectoïde temperatuur tot een combinatie van austeniet en cementiet. Bij koeling beneden 723°C, resulteert dit in ferriet, perliet en cementiet. Concentraties van koolstof hoger dan 4,3% worden niet gebruikt in de praktijk, omdat het resulteert in te hard en bros

staal. In de rechterbenedenhoek, bij een koolstofgehalte van 6,67% en bij kamertemperatuur, vinden we pure cementiet.

3.4. Van erts tot ijzer

In deze sectie beschrijven we hoe ijzererts wordt omgezet tot ijzer en staal. Hiervoor zijn er verschillende zogenaamde pyrometallurgische processen nodig. Deze processen vallen uiteen in vier categorieën:

- Calcineren (calcining): thermale decompositie van een materiaal, bv. de dehydrogenatie van ijzerhydroxide naar ijzeroxide of de decompositie van calciumcarbonaat tot calciumoxide en koolstofdioxide, ...
- Roosteren (roasting): een reeks thermale reacties tussen gasen en vaste stoffen, waaronder oxidaties, reducties, chlorinaties en pyrohydrolyses. De meest voorkomende toepassing is het omzetten van pyrieterts (FeS) naar ijzeroxide en zwaveldioxide door reactie met zuurstofgas bij hoge temperaturen.
- Smelten (smelting)
- Zuivering (refining)

Pyrometallurgische processen vereisen de meestal energie om de temperatuur waarbij het proces plaatsvindt op peil te houden. Deze energie wordt aangeleverd in de vorm van fossiele brandstoffen, via de exotherme reactie van het materiaal of door elektrische verwarming. Wanneer voldoende materiaal wordt aangeleverd zodat er voldoende warmte wordt gecreëerd in een van de (exotherme) stappen om het hele proces in gang te houden, dan heet het proces autogeen.

3.4.1 Het erts

Ijzerertsen zijn kalkachtige of siliciumachtige rotsen, die tussen de 20% à 70% metaal bevatten. Het basismineraal is samengesteld uit **ijzeroxides** (verbindingen van ijzer met zuurstof hematiet: Fe_2O_3 , magnetiet: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, limoniet: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), omringd door het ganggesteente. Ertsen waarin ijzer als sulfide voorkomt (pyriet: FeS), moet men eerst roosteren onder toevoer van lucht. Hierbij ontstaan oxiden van ijzer.

Negentig procent van alle ontgonnen ertsen wordt gebruikt voor de winning van ijzer. De industriële ijzerproductie verwerkt voornamelijk hematiet (Fe_2O_3) en magnetiet (Fe_3O_4) in een carbothermic reactie (reductie met koolstof) in een hoogoven bij temperaturen van ongeveer 2000°C .

Het erts wordt gebroken, verbrijzeld en gewassen. Een elektromagnetische sorteerder kiest dan de stukken die het metaal bevatten. Deze worden afgevoerd naar de hoogoven, waar het ijzer uit het ganggesteente wordt geëxtraheerd en tegelijk van ijzeroxide tot metallisch ijzer wordt gereduceerd.



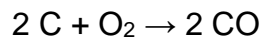
Figuur 3-10. IJzerertsen
(boven linka) pyriet (Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0) ;
(boven rechts) hematite (Sailko, Wikimedia, CC BY 3.0)
Onder: magnetiet (Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0)

3.4.2 De klassieke hoogoven

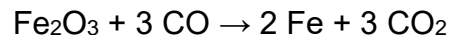
De hoogoven is een constructie uit vuurvaste baksteen, versterkt door een metalen geraamte. Zijn hoogte kan gaan van 30 tot 80 meter. Onderaan kan de smeltkroes een diameter hebben van 8 tot 14 meter. Een hoogoven kan, naargelang zijn afmetingen, 2.000 ton tot 10.000 ton gietijzer per dag produceren. Om één ton gietijzer te produceren, heeft men 2 à 4 ton erts nodig.

IJzererts, koolstof (in de vorm van cokes) en een flux zoals kalksteen (calciumcarbonaat – zie verderop) zullen samen bovenaan in de hoogoven worden gestort via een transportband. Onderaan de oven wordt hete lucht aangevoerd (ongeveer 4 ton per ton ijzer). Gedurende, de daling doorheen de oven (en langsheen een oplopende temperatuursgradiënt) zal het erts verschillende fysische en chemische veranderingen ondergaan.

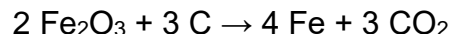
Eerst treedt er een reductie op van het ijzererts tot metallisch ijzer. (tussen 400°C en 900°C). Dit gebeurt als volgt: onderaan in de oven (bij 1600°C) reageren de cokes met zuurstof en stellen zo koolstofmonoxide vrij:



De CO zal vervolgens het ijzeroxide in het erts reduceren tot metallisch ijzer (dat bij de hoge temperatuur in de oven in gesmolten toestand bestaat) en wordt zelf geoxideerd tot koolstofdioxide:



Een gedeelte van het ijzeroxide (in de lagere zone van de hoogoven, met de hoogste temperatuur) zal direct reageren met de cokes:

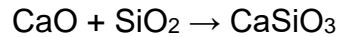


Vervolgens treedt er een carburatie op van het ijzer (tussen 900°C en 1200°C): het ijzer verbindt zich met de koolstof en wordt gietijzer; 2,5% tot 5% koolstof verbindt zich met het ijzer tot ijzercarbiden. Uiteindelijk, bij een temperatuur van 1600°C, smelt het gietijzer en vloeit het in de smeltkroes.

De **flux** bestaat meestal uit kalksteen (voornamelijk calciumcarbonaat) en dolomiet (calcium-magnesiumcarbonaat). Deze stoffen worden voornamelijk toegevoegd om verontreinigingen in het erts, zoals SiO₂ (zand) en andere silicaten te doen smelten, hoofdzakelijk siliciumdioxide zand en andere silicaten. In de hitte van de oven ontleedt de kalksteenflux tot calciumoxide (ook wel ongebluste kalk genoemd, zie vroeger):



Dit CaO reageert met siliciumdioxide en vormt (vloeibare) slakken:



Ook de slakken smelten in de hitte van de oven. Onderaan de oven drijven de gesmolten slakken bovenop het dichtere gesmolten ijzer. Dit laatste is lichter dan het gietijzer en drijft dus boven, als slak. Via openingen in de zijkant van de oven wordt het gietijzer gescheiden van het ganggesteente. Om de 4 à 5 uur wordt het gietijzer verwijderd. Dit gietijzer (grijs of wit) wordt ook de eerste smelt genoemd.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

Figuur 3-11. Schema van een hoogoven (blast furnace)

Naast metaal bevat de eerste smelt ook andere elementen. Het bevat klassiek 95% ijzer, 4% koolstof en 1% andere elementen, en wordt dus aangeduid met de term ruwijzer (pig iron). Soms worden er componenten aan toegevoegd. Mangaan bevordert bv. de incorporatie van gebonden koolstof (onder de vorm van ijzercarbide). Dit leidt tot de vorming van wit gietijzer

Silicium bevordert de vorming van grafietkoolstof (onder de vorm van koolstofschilders) en leidt tot grijs gietijzer.

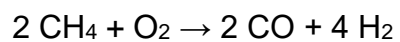
	Wit gietijzer	Grijs gietijzer
gebruik	staalproductie	vormen, motorblokken, ...
C	2.3 - 3%	3 à 4,5%
Mn	1.5%	1%
Si	0.6%	1,5 à 5%
P	2%	0,08%
soortelijke massa	7.4 kg/dm ³	7.4 kg/dm ³
smeltpunt	1200°C	1200°C
opm.	Moeilijk te verwerken Gietsel is weinig vloeibaar	Eenvoudig te verwerken Gietsel is vloeibaar materiaal is broos

Het witte gietijzer komt terecht in kipwagentjes van 150 ton, die het gietsel onmiddellijk naar de staalfabriek zullen voeren voor de productie van staal. Het grijze gietijzer gaat naar een lopende band waar het gietsel stolt tot staven. Deze staven worden afgeleverd bij de gieterij voor de productie van gietijzer voor machines. De slakken worden gebruikt als materiaal in de wegenbouw of minerale arme bodems voor landbouw te verbeteren. Het grijze gietijzer zal een tweede maal gesmolten worden in een verticale cilindrische steenkooloven of elektrische oven, die welbepaalde staalkwaliteiten en verschillende legeringen (Ni, Cr, Mo, Si, Mn, Mg) kan produceren.

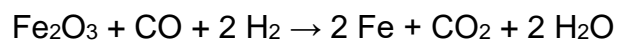
3.4.3 Alternatieve methoden

Omdat cokes wordt steeds meer gereguleerd als gevolg van milieu-overwegingen (fijn stof!), zijn er alternatieve methoden voor de verwerking van ijzererts ontwikkeld. Een van hen is bekend als directe ijzerreductie. Het reduceert ijzererts tot zogenaamd sponsijzer of (Eng. *spunge iron* of ook *direct reduced iron*), dat geschikt is voor staalproductie. Er zijn twee belangrijke reacties aan de gang in dit directe reductieproces:

Aardgas wordt gedeeltelijk geoxideerd (met warmte en een katalysator) tot een mengsel van koolstofmonoxide en waterstofgas:



Deze gassen worden vervolgens gebruikt voor de verdere behandeling van ijzererts in vaste vorm in een oven die het sponsijzer aanmaakt:



3.5. De productie van staal

Principe:

Omvorming van het witte gietijzer in staal in een convertor. De koolstof (2,3 à 3%) wordt weggereageerd tot de gewenste kwaliteit, daarna wordt opnieuw ongebonden C toegevoegd. Door bij het smelten van staal andere metalen toe te voegen zoals b.v. Ni, Cr, W en zo voort, kan men ijzerlegeringen bekomen met specifieke eigenschappen.

Fabricatiemethodes:

- Procédé Thomas: door het inblazen van gecomprimeerde lucht. De lucht zal de koolstof verbranden als deze door het vloeibare gietijzer borrelt. Nadien wordt er terug koolstof toegevoegd om de juiste samenstelling te bekomen.
Het product wordt gebruikt voor metalen constructies.
- Procédé LD, OLP, Kaldo: door het inblazen van zuurstof. Nadien wordt er terug koolstof toegevoegd evenals Ni, Cr, W, Co en zo voort. Men bekomt een hoogwaardig staal voor o.a. carrosserieën.
- Procédé Martin: inblazen van zuurstof en verdunnen met zacht staal.
Men bekomt een hoogwaardig staal voor de productie van machines.
- De elektrische oven: Voor speciale legeringen van hoge kwaliteit.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

Figuur 3-12. Productie van staal uit gietijzer

3.6. Legeringen

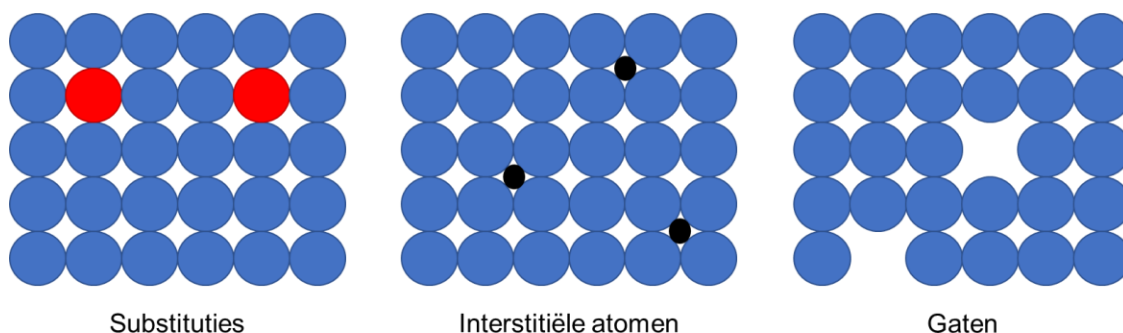
3.6.1 Nut van legeringen

Legeringen zijn producten waar twee of meerdere metalen zijn vermengd. Het metaal met de hoogste concentratie noemen we het solvent, de andere de opgeloste stoffen. De meeste legeringen zijn mengsels van metalen (behalve staal, als mengsel van ijzer en koolstof uiteraard).

De zuivere metalen zijn zacht en hebben weinig weerstand. Dit is te wijten aan hun roosterstructuur waarbij bollen van gelijke grootte op een gelijkmatige wijze op elkaar gestapeld zijn. De verschillende lagen verplaatsen zich gemakkelijk tegenover elkaar. Echter meestal wordt van een metaal verwacht dat het hard is en onvervormbaar. Daarom worden dikwijls legeringen gebruikt. Deze worden bekomen door verschillende metalen met elkaar te mengen.

Op het niveau van het kristalrooster geldt dat de toegevoegde metalen hier op twee manieren kunnen worden ingepast: substitutioneel (waarbij ze een atoom van het solvent van zijn plaats verdringen – substitutie = vervanging), of interstitieel, waarbij de atomen van het opgeloste metaal tussen de atomen van het solvens komen te zitten. Substitutionele atomen zijn min of meer van dezelfde grootte als de atomen van het basismateriaal; interstitiële atomen zijn (veel) kleiner dan de basisatomen in het kristal (Figuur 3-13). Een voorbeeld van dit laatste is de ijzer-koolstoflegering, waarbij de koolstofatomen zich tussen de ijzeratomen nestelen. Indien de verschillende atoomsoorten een verschillende grootte hebben, zullen de verschillende lagen van het rooster niet meer over elkaar verschoven kunnen worden. Ook andere eigenschappen van het staal kunnen aangepast worden via legeringen.

Daarnaast kunnen sommige posities in het kristalrooster leeg blijven. Deze “gaten” beslaan al gauw 0.01-0.1% van de posities in een gemiddeld rooster. Bovendien kunnen ze, vooral bij hogere temperaturen, vrij snel van plaats wisselen (tot 10^{12} maal per seconde) Dit verklaart hoe materiaaltransport doorheen een metaal mogelijk is.



Figuur 3-13. Weergave van het kristalrooster van een legering.

Mogelijke toepassingen en voordelen van het gebruik van legeringen zijn dan ook:

- verhogen van: de duurzaamheid, de taaiheid, de elasticiteit.
- Vergemakkelijken van: het lassen, het smeden, het gieten, het verwerken, het polijsten, het anodisch oxideren.
- Verhogen van de corrosieweerstand
- Het bekomen van heel precieze werkstukken, exacte afmetingen met heel gladde oppervlakten.
- Aanpassen van: de thermische en/of elektrische geleidbaarheid, het magnetisme, de dilatatie coëfficiënt.
- Aanpassen van: de kleur, specifiek volume
- Verlaging van het smeltpunt.
- Opheffen van de poreusheid

3.6.2 Voorbeelden van staallegeringen

Constructiestaal:

- Zacht staal: minder dan 0,06 % C, niet ferromagnetisch. Wordt vooral gebruikt in elektrische toestellen.
- Constructiestaal: tussen de 0,15 à 0,2 % C naargelang de gewenste hardheid.
- Licht gelegeerde stalen: 0,1 à 0,2% C en een beetje Ni, Cu, Cr, Mn, Al, V, Si, P, S (niet meer dan 3%). Dit staal is weersbestendig, corrosie-resistent en heeft een goede treksterkte. Op het oppervlak vormt zich een beschermende passivatielaag uit koper- en nikkelsulfaat. Deze bruine en paarsachtige laag heeft twee jaar tijd nodig om zich te stabiliseren. Toepassingen: bruggen, pylonen....
- Zwaar gelegeerde stalen (andere materialen meer dan 5% massapercent aanwezig): de roestvaste stalen.
 - Chroom-nikkel staal, 18 / 8 (18% Cr, 8%Ni, 0,07%C).
 - Chroom-nikkel-molybdeen staal, 18 / 12 / 2,7. Deze stalen zijn bestendig tegen zuren.

Gereedschapstaal

- Half hard 0,5 – 0,6 % C, hard 0,6 – 0,8 % C, extra hard 0,8 – 1,5 % C
- Gelegeerd staal
- Het snelstaal met wolfram en molybdeen. Bestendig tegen hoge temperaturen (600 °C) en heel bestendig tegen slijtage. Is dus geschikt voor toepassingen met heel snelle slagen. Toepassingen: boren, zagen enz....

Hard metaal (Stellram, Widia), Stellite: 5% Fe, 2% C, 10% W, 30% Cr, 53% Co (W = 3500°C)

Het gietijzer (zie ook “het smeedbaar maken”)

- Grijs gietijzer op basis van laminair grafiet (voor machines)
- smeedbaar gietijzer op basis van wit gietijzer

3.6.3 Voorbeelden van non-ferro legeringen

- de koper-zink legeringen:

- messing met lood, 58: 58% Cu 39% Zn 3% Pb
Toepassingen: schroeven, horloges
 - messing zonder lood, 63: 63% Cu 37% Zn
Toepassingen: veren, kranen
 - nieuwzilver: Cu + Zn + Ni 62% Cu 20% Zn 18%Ni
Toepassingen: de chemische en voedingsindustrie, precisie-apparatuur,
geld, metallisch timmerwerk.
- De koper-tin legeringen
- Brons 90% à 95% Cu
Toepassingen: klokken (22% Sn), kranen, veren, lagers, propellers
- De koper-nikkel legeringen,
Toepassingen: geld, schroeven, verschillende apparaten

3.7. De thermische behandeling van metalen

Definitie: onder thermische behandeling verstaan we elke warmte operatie met als doel de structuur van het metaal aan te passen om het nieuwe kwaliteiten te geven.

Thermische behandelingen worden weergegeven in het TTT-diagram (Tijd-Temperatuur-Transformatie diagram)

Deze behandelingen zijn voor staal:

- quenchen of temperen
- harden
- ontladen
- uitgloeien

Voor gietijzer

- smeedbaar maken

3.7.1 Quenching (met allotropische transformatie van staal)

Quenchen of afschrikken is een warmtebehandeling die bestaat uit het verwarmen van een materiaal (dat voorkomt in een kristalstructuur α , boven een transformatiepunt (in bijvoorbeeld de metallurgische verwerking) waardoor het een nieuwe structuur β verkrijgt. Vervolgens wordt het materiaal afgekoeld met een goed gekozen snelheid waardoor het structuur α' bereikt. Deze behandeling wordt hoofdzakelijk toegepast op metalen, maar ook sommige soorten glas worden verkregen door dit type van behandeling. In het algemeen, zijn de materialen na het bekomen van structuur α' goed kneedbaar. Daarnaast kan de aanwezigheid van koolstof en/of carbiden in de matrix de mechanische eigenschappen van het materiaal sterk verbeteren.

Het hele proces dateert uit ver vervlogen tijden: toen de smeden de mechanische eigenschappen van stalen voorwerpen (zwaarden, messen, beitels) verbeterden door verwarming tot de juiste temperatuur gevolgd door onderdompeling in water.

Bij lage temperaturen bevat het staal twee verschillende stabiele structuren: kristallen van ijzer met koolstof (α -ferrietstructuur) en kristallen van ijzercarbiden Fe_3C (cementiet). Daarenboven kent staal een allotrope transformatie: bij lage temperatuur bestaat het als BCC (α -ferriet) en bij hoge temperatuur als FCC (austenitische structuur of γ -ferriet). De temperatuur waarbij deze overgang optreedt is afhankelijk van het koolstofgehalte, en wordt weergegeven door de lijn A3 in het ijzer-koolstof diagram. Quenching van deze staalsoorten omvat derhalve een verhitting boven de austenitsatietemperatuur, het volhouden van deze temperatuur gedurende voldoende tijd om de transformatie zich te laten voltooien, en dit weer gevolgd door een dermate manier van afkoelen om te voorkomen dat de oorspronkelijke structuur zich herstelt.

De FCC structuur van austenitisch ijzer heeft grotere interstitiële sites dan de BCC structuur van het α -ferriet. Daardoor kan er veel meer koolstof in oplossen. Ook de carbiden Fe_3C (cementiet en perliet) die tijdens het afkoelen gevormd waren worden nu opgelost. Wanneer het austenitisch staal nu wordt onderworpen aan een langzame en evenwichtige afkoeling, zullen deze carbiden opnieuw precipiteren en keren we terug naar

de oorspronkelijke staat. Wanneer het staal echter voldoende snel wordt afgekoeld, krijgen de koolstofatomen geen tijd om te diffunderen en wordt hun precipitatie verhinderd. Bijgevolg zetten de koolstofatomen de ferrietmatrix vast en verhardt het staal. Het austeniet verandert in martensiet (met een hardheid die afhangt van het koolstofgehalte). Afhankelijk van het koolstofgehalte van het materiaal en de afkoelsnelheid kunnen ook andere fasen optreden, zoals bainiet.

Tegelijkertijd veroorzaakt deze verharding ook bijwerkingen, zoals een verhoogde brosheid (verminderde veerkracht). Het is om deze reden dat men na de martensitische verharding steeds een tempering (minimaal rond 200°C) uitvoert. Na een bainitische quenching (of isotherme quenching), is dit niet nodig.

Verschillende variabelen hebben invloed op de kwaliteit en de mechanische eigenschappen van gehard staal en moeten dus goed onder controle gehouden worden:

- de quenching temperatuur;
- de tijdsduur;
- de afkoelsnelheid;
- de chemische samenstelling van het materiaal

Tijdens het verwarmen en afkoelen moet men vermijden dat er overheen het voorwerp een temperatuursgradiënt ontstaat. Deze kan namelijk leiden tot elastische of plastische vervormingen (zie volgend hoofdstuk). Bij grote vervormingen kan het object zelfs beginnen scheuren ten gevolge van de trekspanningen in het oppervlak.

3.7.2 Harden (tempering)

Temperen of harden is een warmtebehandelingstechniek toegepast op ijzerhoudende legeringen, zoals staal of gietijzer, waarbij een grotere stevigheid beoogd wordt door vermindering van de hardheid van de legering. Deze vermindering in hardheid wordt gewoonlijk gepaard met een toename in rekbaarheid, waardoor ook de brosheid van het metaal vermindert. Temperen wordt meestal uitgevoerd na afschrikken/quenchen van het staal. Het proces behelst een beheerste verhitting van het afgeschrikte voorwerp tot een temperatuur beneden de "lage kritische temperatuur" of onderste transformatietemperatuur (lijn A1 op het ijzer-koolstofdiagram. Verwarming boven deze temperatuur wordt vermeden, om het tijdens de quenching verkregen martensiet niet te vernietigen.

Zowel tijd als temperatuur moeten dus tijdens het proces goed gecontroleerd worden, wil men de gewenste balans van fysische eigenschappen bereiken. Tempering bij lage temperaturen verlicht slechts inwendige spanningen, zodat de brosheid verlaagt terwijl de hardheid voor het grootste deel wordt bewaard. Tempering bij hogere temperaturen vermindert de hardheid en de treksterkte in ruil voor een toename in elasticiteit en plasticiteit. In sommige laaggelegeerde staalsoorten, waarin zich andere elementen bevinden zoals chroom en molybdeen, kan temperen bij lage temperaturen leiden tot een toename in hardheid, terwijl bij hogere temperaturen de hardheid zal afnemen.

Staal wordt meestal gelijkmatig getemperd waardoor een vrijwel uniforme hardheid tot stand komt. Ongelijke verwarming ("differential tempering") zorgt voor een variatie in hardheid (Figuur 3-14).



Figuur 3-14. Verkleuringen door tempering

Wanneer een gepolijst of gebleekt staal wordt blootgesteld aan hitte, zal het metaal verkleuren vanwege de oxidatie van het oppervlak. De kleur is een aanduiding voor de temperatuur waaraan het metaal werd blootgesteld.

Licht geel	220°C
Donker geel	240°C
Bruin	260°C
Purper rood	270°C
Paars	280°C
Donker blauw	290°C
Helder blauw	320°C
Grijs blauw	340°C

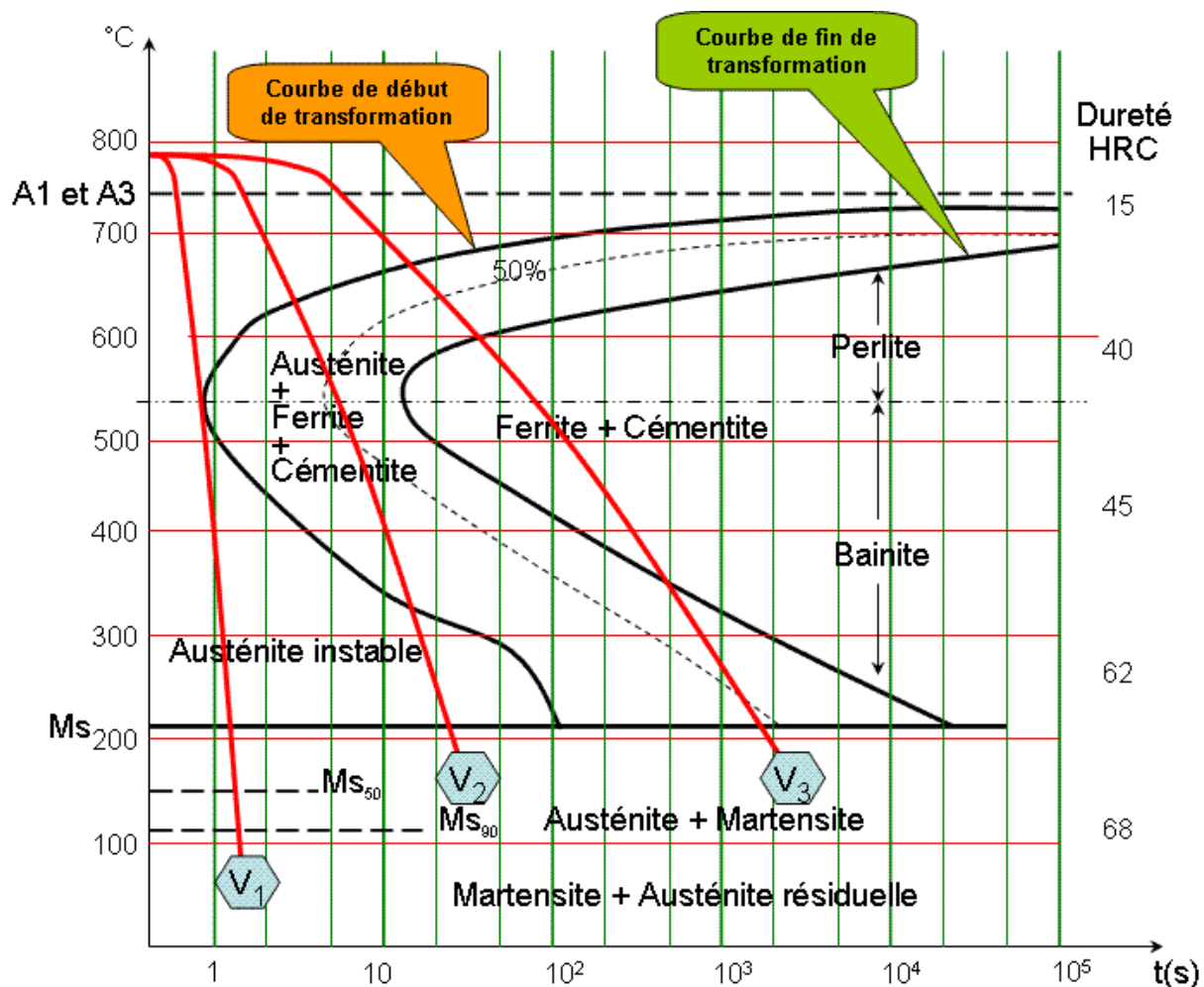
Bron: Zaereth, Wikimedia, publiek domein

3.7.3 Gloeien

Het gloeien heeft als doel het effect van het harden te niet te doen. Het bestaat erin om het metaal tot boven zijn transformatiepunt (AC3) te verwarmen en nadien langzaam af te koelen bij afwezigheid van zuurstof bijvoorbeeld in een mengsel van zaagsel en as.

3.7.4 Het TTT-diagram

Het diagram tijd-temperatuur-transformatie of TTT (Figuur 3-15) wordt gebruikt om fase-overgangen te bestuderen tijdens de warmtebehandeling. Dit type diagram wordt verkregen door quenchingsexperimenten waarbij het metaal bij een bepaalde snelheid wordt afgekoeld. Vervolgens wordt de mate van transformatie bepaald.



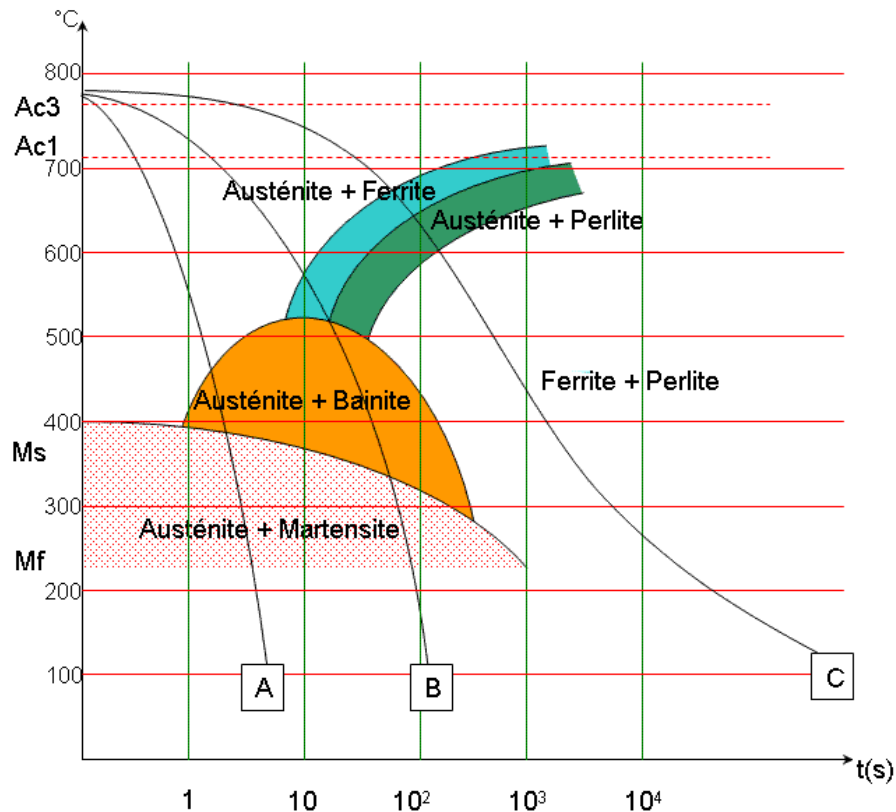
Figuur 3-15. Het TTT-diagram
Bron : Dumontierc, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

Deze diagrammen zijn in werkelijkheid zeer moeilijk te verkrijgen omdat ze een zeer nauwkeurige en uniforme handhaving van de temperatuur van het metaal vereisen. In de industrie geeft men daarom de voorkeur aan diagrammen met transformatie bij continue koeling (TRC; Figuur 3-16). Deze staan dicht bij industriële koelingsomstandigheden.

3.7.5 Cementeren

Het cementeren bestaat hierin dan het oppervlak van zacht staal wordt gecarbureerd, door koolstof toe te voegen. Men verwarmt het stuk tot 900°C om gamma ijzer te vormen, die dan de koolstof kan oplossen en absorberen. Dan wordt het stuk snel afgekoeld, het

oppervlak wordt dus gehard. De gecementeerde laag heeft een dikte van 0,2 à 3 mm. Na de harding is het oppervlak van het metaal heel hard, maar de kern zal zacht blijven. Het stuk heeft zo doende een grote weerstand tegen slijtage en breuken.



Figuur 3-16. Het TRC diagram
Bron : Dumontierc, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

3.7.6 Stikstofharding

Het nitrureren bestaat hierin dat het oppervlak van het staal wordt gehard bij middel van stikstof, onder de vorm van ammoniakgas, dat bij hoge temperatuur geabsorbeerd wordt. De bekomen hardheid (1100 Brinell) zal groter zijn dan bij cementeren.

3.7.7 Gietijzer:smeedbaar maken

Het smeedbaar maken bestaat hierin dat het gietijzer gedecarbureerd wordt door de koolstof weg te nemen of de koolstofstructuur aan te passen.

Wit gietijzer: De stukken worden in een recipiënt gelegd waar het materiaal met ijzeroxide wordt omringd. Alles wordt opgewarmd tot 1000°C gedurende meerdere dagen en het ijzeroxide zal de koolstof absorberen. Dunne stukken, tot 3 mm dikte, zullen volledig gedecarboniseerd zijn. Zij krijgen eigenschappen vergelijkbaar met zacht staal.

Zwart gietijzer: De koolstof wordt niet weggenomen, maar zijn structuur wordt veranderd, door toevoeging van mangaan. De grafiet zal zich omvormen tot kleine bolletjes in plaats van de laminaire structuur. Er wordt grijs nodulair gietijzer gevormd in de plaats van grijs

lamellair gietijzer. Het gietijzer heeft een homogene structuur en heeft eigenschappen vergelijkbaar met zacht staal.

3.7.8 Opmerking:

Wanneer een stuk wordt gelast, zal het plaatselijk een warmtebehandeling ondergaan. Daardoor zullen de mechanische karakteristieken plaatselijk verschillen van deze rondom de las. Het ganse stuk dat opgelast wordt, moet eigenlijk dezelfde warmtebehandeling ondergaan zodat over het hele stuk de karakteristieken dezelfde zijn

3.8. Vragen en oefeningen

1. Te kennen terminologie
 - ferromagnetisme – paramagnetisme
 - staal
 - gietijzer
 - calcineren
 - roosteren
 - legering
 - quenchen (schrikken)
 - temperen (harden)
 - cementeren
 - nitrureren
 - TTT-diagram

2. Leg uit hoe een metaal er op microscopisch niveau uitziet, en hoe ijzer hieraan zijn magnetische eigenschappen ontleent.

3. Leg het ijzer-koolstofdiagram uit (met de figuur gegeven). Hoe kan men de verschillende allotrope fasen in het staal onderscheiden en wat zijn hun belangrijkste eigenschappen ?

4. Leg uit hoe men van ijzererts naar staal en gietijzer gaat.

5. Wat is het mechanisme achter de processen quenchen en harden ? Wat is het doel ?

6. Hoe kunnen we de hardheid van een stuk staal opdrijven ?

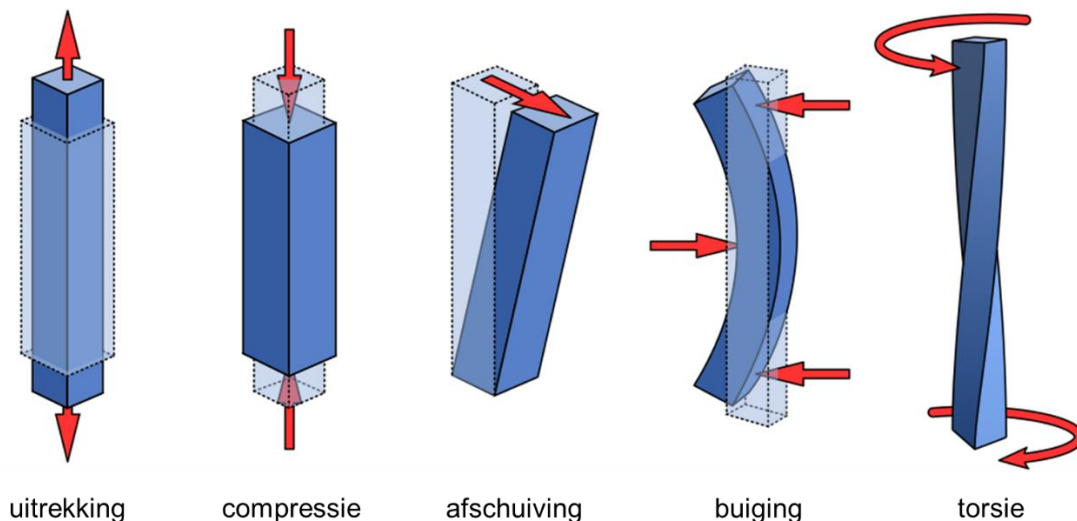
Hoofdstuk 4. Eigenschappen van materialen

4.1. Spanning

Als er een kracht of moment wordt uitgeoefend op een materiaal zal in dit materiaal een spanning geïnduceerd worden. Deze kracht zal in dit materiaal zich over een doorsnee oppervlakte verdelen. De verhouding kracht per oppervlakte-eenheid noemt men de spanning. Als deze kracht loodrecht op het doorsnee oppervlak staat noemt men dit een normaalspanning (σ) als het evenwijdig ermee loopt een schuifspanning (τ). Een variant op deze laatste kracht is torsie.

In de elasticiteitstheorie bestaan er vier fundamentele belastingsgevallen, namelijk:

- 1) Trek (*tension*): een kracht wordt aangelegd loodrecht op het doorsnee oppervlak (σ), en het verwante compressie (*compression*);
- 2) Afschuiving (shear): een kracht wordt aangelegd tangentieel aan het doorsnee oppervlak (τ);
- 3) Buiging (*bending*): een moment wordt aangelegd loodrecht op de hoofdtraagheidsas (σ);
- 4) Torsie (*torsion*): een moment wordt aangelegd tangentieel op de hoofdtraagheidsas (τ).



Figuur 4-1. De fundamentele belastingsgevallen.
Van links naar rechts: uitrekking of trek, compressie, afschuiving (shear) en torsie (torsion)

4.1.1 Elasticiteit en plasticiteit

De proefstaaf bestaat meestal uit een ronde (staal en gietijzer) of platte staaf met gestandaardiseerde afmetingen, bijvoorbeeld een basislengte = 5 x breedte. Er kunnen echter ook kabels, kettingen en touwen mee getest worden. Op de trekstaaf wordt een trekkracht uitgeoefend die geleidelijk opgevoerd wordt. Tijdens dit proces meet men op elk ogenblik de lengtetoename van het staafje, in functie van de aangelegde kracht.

Uit de aangelegde kracht en de afmetingen van het staafje berekent men de spanning σ

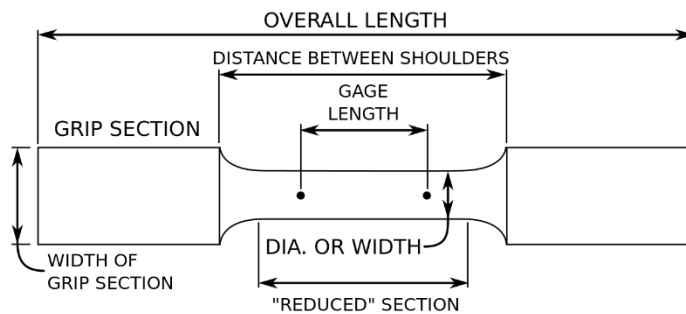
$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Dit wordt uitgedrukt in N/mm² (of in MPa; toon dit zelf aan!), waarbij F = de uitgeoefende trekkracht, en A = het oppervlak van de doorsnede van de proefstaaf (in mm²).

Uit de lengtetoename Δl berekent men de rek ε .

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

waarbij l_0 de oorspronkelijke lengte van het materiaal. ε is een dimensieloos getal (dat eventueel kan worden uitgedrukt in %).



Figuur 4-2. Proefstaafje en trekproef

Boven: proefstaafje met de benamingen van de onderdelen (Wizard191, Wikimedia, CC BY-SA 3.0)
Onder: toestel voor trekproef (Kerina yin, Wikimedia, publiek domein)

Beide grootheden kunnen nu tegenover mekaar worden uitgezet in een spanning-
rekdiagram (Eng. stress-strain curve - Figuur 4-3).

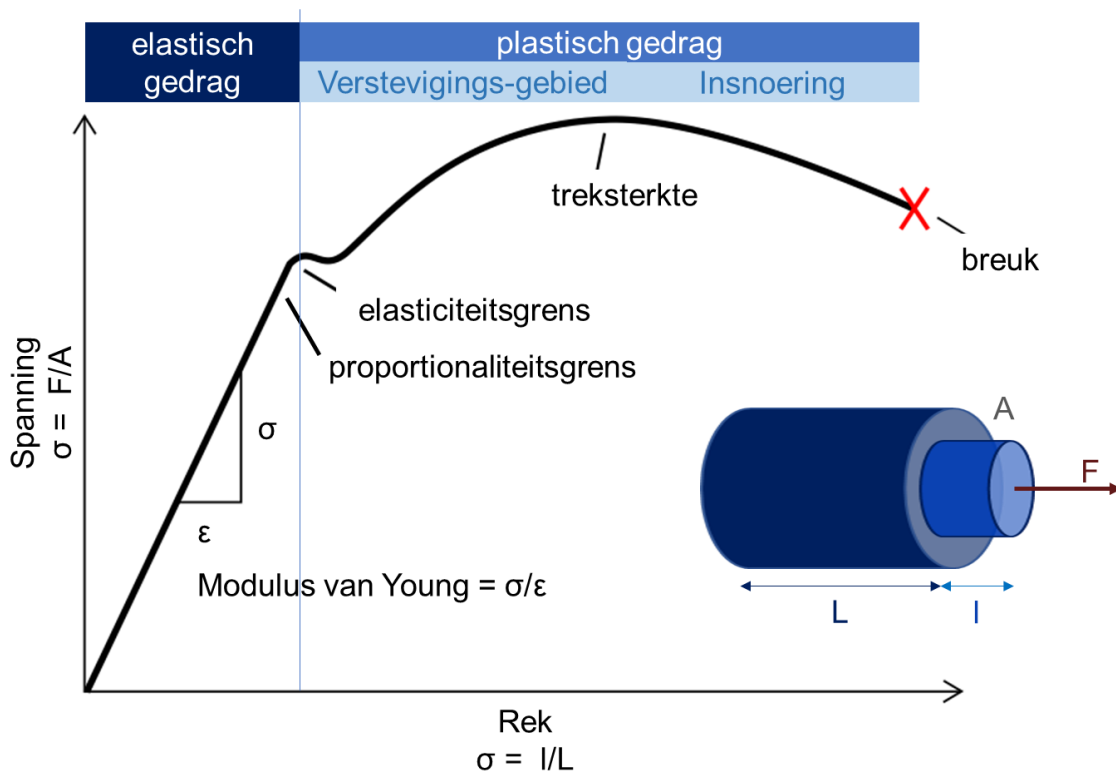
Het eerste deel van de curve (punt 1 – punt 2) is een rechte. Dit geeft aan, dat er inderdaad
een vervorming optreedt ten gevolge van de aangelegde spanning, maar dat wanneer die
spanning verdwijnt, ook de vervorming verdwijnt. Dit noemen we een elastische
vervorming. Voor elk punt van de rechte blijkt dat

$$\sigma/\varepsilon = \text{tg}(\alpha) = E.$$

E is een materiaalconstante die we aanduiden met de term **elasticiteitsmodulus of
Young's modulus** (uitgedrukt in Pa).

Deze vergelijking staat ook bekend als de wet van Hooke.

Het tweede deel (vanaf punt 2) heeft een veel grilliger verloop. Wanneer men de belasting
wegneemt, neemt de vervorming af volgens een rechte evenwijdig aan AB. Dit betekent
dat de vervorming niet volledig verdwenen is als de belasting is weggevallen. We spreken
bijgevolg van een **plastische** vervorming.



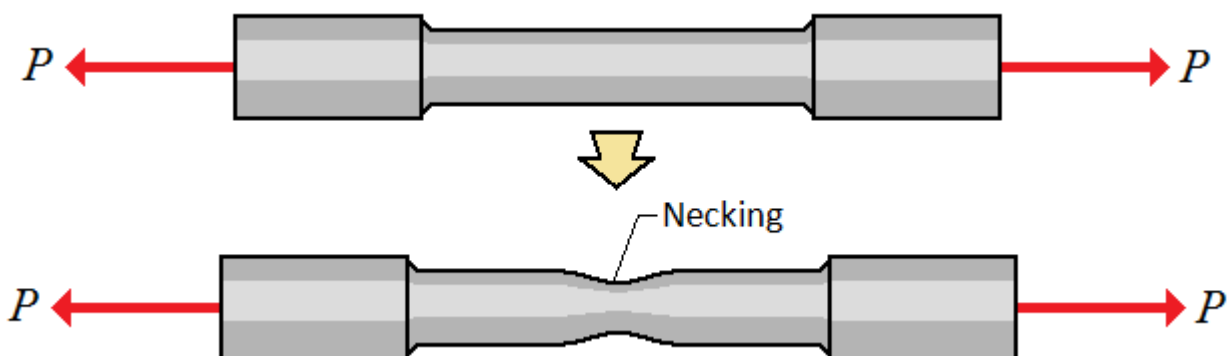
Figuur 4-3. Spanning-rekdiagram

Deze plastische vervorming verloopt in drie fasen (Figuur 4-3). Bij kleine belasting is de
lengtetoeename verdeeld over de volledige lengte van de proefstaaf en heeft een
insnoering over de volledige lengte tot gevolg. Daarna verloopt de lengtetoeename verloopt

moeilijker en spitst zij zich toe tot bepaalde zones die dan ook meer insnoeren. Op een bepaald moment wordt die lokale insnoering zo belangrijk dat dit snel leidt tot breuk.

Verder noteren we ook (Figuur 4-4):

- de elasticiteitsdrempel. Geen enkele constructie mag belast worden boven deze grens anders treedt er blijvende vervorming op. De spanning op dit punt wordt de **vloeigrens** (Eng. yield strength of yield point) of de **elasticiteitsgrens** genoemd.
- de spanning waarbij het materiaal de maximale spanning ondergaat die het kan verdragen. Dit noemt men de **treksterkte** (Eng. tensile strength, TS). Het verschil tussen de treksterkte en de vloeigrens geeft een bijkomende beveiliging tegen breuk. Noteer tevens dat dit niet noodzakelijk de rek is waarbij de breuk optreedt, vermits door de plasticiteit van het materiaal en het insnoeren van bepaalde zones (Eng. necking) de tolerantie in die zones nog kan verlagen.
- het **verstevigingsgebied (strain hardening zone)**, waar een verhoging van de sterkte optreedt wanneer een materiaal koud vervormd wordt. De oorzaak ligt in dislocaties in het kristalrooster van het metaal, die zich verplaatsen en vastzetten. Hierdoor bieden ze weerstand tegen afschuiving op microscopische schaal en daarmee tegen deformatie op macroscopische schaal.
- het **insnoeringsgebied**: Onder invloed van een trekkracht zal een taai materiaal beginnen in te snoeren (*necking*). Insnoering vindt plaats op het moment dat de vloeigrens van het materiaal bereikt is. Dat wil zeggen dat de oppervlakte loodrecht op de kracht kleiner wordt. Absoluut gezien is er minder kracht nodig om het materiaal nog verder uit te rekken.
- de **breukrek** (de rek op het moment van de breuk). Deze waarde moet groot zijn wanneer men een grote plastische vervorming verwacht zonder dat er breuk mag optreden, bijvoorbeeld bij walsen, smeden of lassen (tijdens het afkoelen van de lasomgeving).



Figuur 4-4. Insnoering (Eng. necking) bij plastische deformatie en breuk.

Bron: Gisforgirard, Wikimedia, CC BY-SA 4.0

Vervormbaarheid (Eng. ductility) is een andere belangrijke mechanische eigenschap. Het is een maat voor de plastische vervorming die is opgelopen op het moment dat een materiaal breekt. Een metaal dat zeer weinig of geen plastische vervorming heeft ondergaan bij breuk wordt broos genoemd. Het spanning-rek gedrag van zowel vervormbare en broze metalen is schematisch weergegeven in

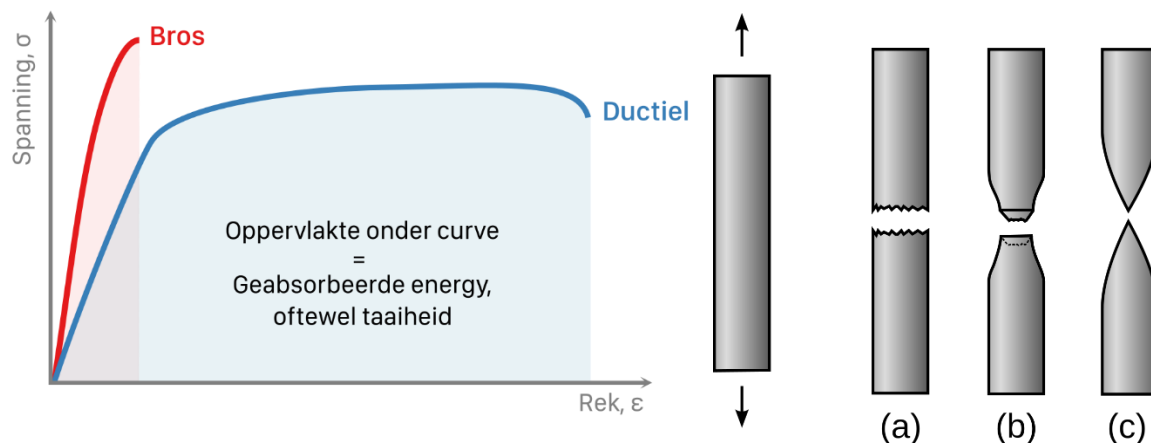
Figuur 4-5. Vervormbaarheid kan kwantitatief worden uitgedrukt als het percentage van plastische rek bij breuk (% EL). Dit kan worden berekend als volgt:

$$\%EL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100\%$$

met l_0 en l_f de lengte bij aanvang en bij breuk, respectievelijk.
Tegelijk neemt de oppervlakte van de doorsnede (loodrecht op de trekrichting) af

$$\%RA = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \cdot 100\%$$

met A_0 en A_f de oppervlakte bij aanvang en bij breuk, respectievelijk.



Figuur 4-5. Het verschil tussen brose en ductiele materialen.

Links: Spanning-rekdiagram voor brose en taaie breuken van materialen.

Bron: Nicoguaro, EllieBellie25, Wikimedia, CC BY-SA 4.0

Rechts: Uitzicht van ronde metalen staven na trekproeven. (a) Brose breuk (b) Ductiele breuk na plaatselijke insnoering (c) Volledig ductiele breuk

Bron: Sigmund, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

Standaarden voor testen van treksterkte:

Metalen

- ASTM E8 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials
- ISO 6892 Metallic materials—Tensile testing at ambient temperature
- JIS Z2241 Method of tensile test for metallic materials

Buigzame materialen

- ASTM D828 Standard Test Method for Tensile Properties of Paper and Paperboard Using Constant-Rate-of-Elongation Apparatus
- ASTM D882 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting
- ISO 37 Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of tensile stress-strain properties

Tabel 4-1. Enkele elasticiteitsmoduli op een rij

Materiaal	Elasticiteitsmodulus (E) in GPa
Rubber (kleine rekken)	0,01 - 0,1
Hout (dwars op de vezel)	0,6 - 1,0
Nylon	2 - 4
Polystyreen	3 - 3,5
IJs	9,1
Hout (evenwijdig aan de vezel)	9 - 16
GRP (glassfibre reinforced plastic/polyester)	7 - 45
Hoge sterkte beton (druksterkte)	30
Aluminiumlegeringen	69
Gewoon glas	69
Glas	72
Gietijzer	100
Titaan	105 - 120
Brons	103 - 124
CRP (carbonfibre reinforced plastic)	70 - 200
Staal	210
Wolfram	400 - 410

Tabel 4-2. Typische mechanische eigenschappen van verschillende metalen en legeringen

Metaal/Legering	Vloegrens (MPa) (yield strength)	Treksterkte (MPa) (tensile strength)	Vervormbaarheid (%EL)
Aluminium	35	90	40
Koper	69	200	45
Brons (70Cu-30 Zn)	75	300	68
IJzer	130	262	45
Nikkel	138	480	40
Staal (1020)	180	380	25
Titaan	450	520	25
Molybdeen	565	655	35

4.1.2 Elasticiteit in 3D

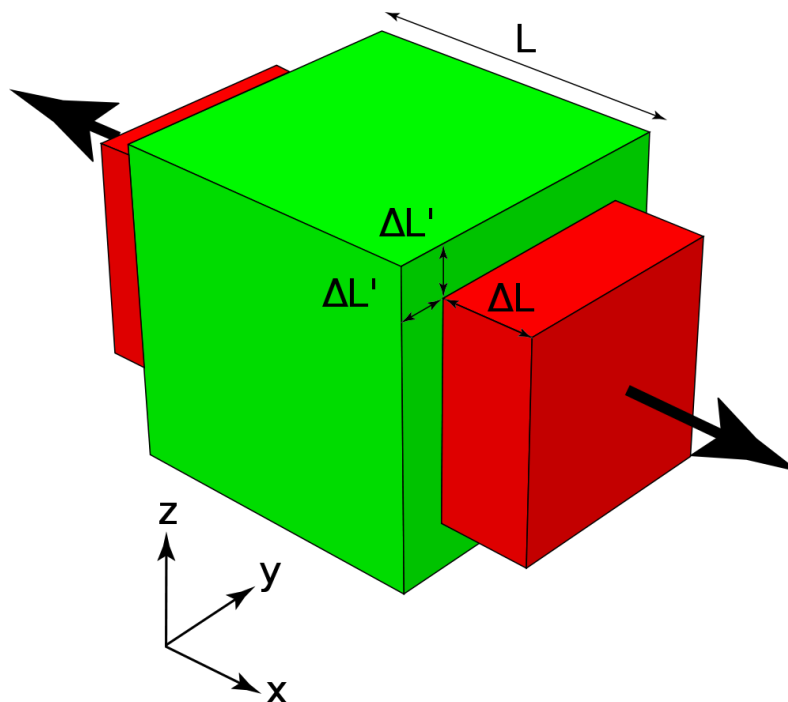
Wanneer een materiaal wordt samengedrukt in een richting, zullen de afmetingen ervan meestal toenemen in de andere twee richtingen (loodrecht op de persrichting). Dit verschijnsel wordt het Poisson-effect genoemd. Als maat hiervoor gebruikt men de Poissonverhouding. Dit is de mate van expansie gedeeld door de mate van compressie, bij kleine waarden van deze veranderingen (d.w.z. in het elastische gebied van de uitzetting). Omgekeerd, indien het materiaal niet gecompriemd maar uitgerekt wordt, zal het meestal samentrekken in de richting dwars op de strekrichting. Ook hier kan men de Poissonverhouding berekenen (verhouding tussen compressie en expansie).

Bij isotroop materiaal (dit is materiaal dat in alle richtingen gelijke eigenschappen vertoont), kunnen we zowel voor compressie als expansie de bijbehorende rek ε berekenen. De Poissonverhouding wordt dan:

$$\nu = - \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = - \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}$$

Het minteken is ingevoerd om van de Poissonverhouding een positief getal te maken. Immers, als de rek in de x-richting positief zijn (expansie dus lengtetoeename). Zie ook Figuur 4-6.

De Poissonverhouding van een stabiel, isotroop, lineair elastisch materiaal ligt tussen -1 en +0.5. Voor de meeste materialen varieert hij tussen 0,0 en 0,5. Een perfect onsamendrukbaar materiaal dat elastisch vervormd wordt bij lage druk heeft theoretisch een Poissonverhouding van precies 0,5..



Figuur 4-6. Elasticiteit in drie dimensies

Tabel 4-3. Poissonverhoudingen voor verschillende materialen

Materiaal	Poissonverhouding
rubber	~ 0.50
goud	0.42
magnesium	0.35
titanium	0.34
koper	0.33
aluminium-legeringen	0.33
roestvast staal	0.30–0.31
staal	0.27–0.30
gietijzer	0.21–0.26
beton	0.20
glas	0.18–0.3
schuimen	0.10–0.40
kurk	~ 0.00

Opmerking – er zijn wel degelijk (zeldzame) materialen (vooral kunststofschuimen) die ook zullen uitzetten in de dwarsrichtingen wanneer ze volgens één as worden uitgerokken. Dit noemen we auxetische materialen.

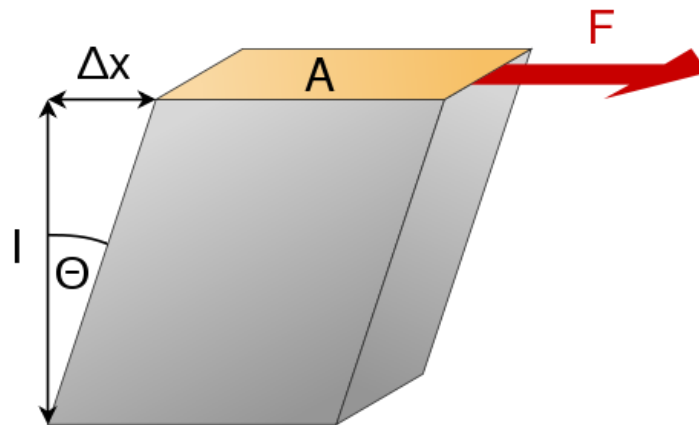
4.1.3 Schuifmodulus

De schuifmodulus G is een materiaalkundige grootheid, die aangeeft wat het effect is van het aanbrengen van een schuifspanning op een materiaal.

$$\tau = G \cdot \gamma$$

met τ de schuifspanning, en γ de verschuiving of glijding na het aanbrengen van de schuifspanning. Deze is gelijk aan (zie ook Figuur 4-7):

$$\gamma = \text{Bgtg}(\theta) \approx (\Delta x/l)$$



Figuur 4-7. Schuifspanning in een materiaal

Alternatief geldt ook dat

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F/A}{\Delta x/l} = \frac{Fl}{\Delta x \cdot A}$$

met (cfr. figuur):

τ de schuifspanning; F de aangelegde kracht die de schuifspanning veroorzaakt

A de oppervlakte waarop deze kracht ingrijpt;

γ de relatieve verschuiving; Δx de absolute verschuiving;

en l de dikte van het materiaal.

Bovendien is ook het volgende verband tussen schuifmodulus, elasticiteitsmodulus en Poissoncoëfficiënt geldig:

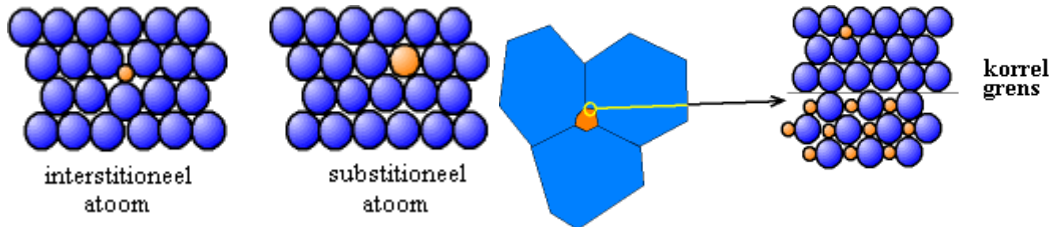
$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

waarbij E de elasticiteitsmodulus is en ν de Poissoncoëfficiënt.

Bij wijze van voorbeeld: de schuifmodulus voor staal bedraagt 81 000 N/mm² soit 81 000 MPa.

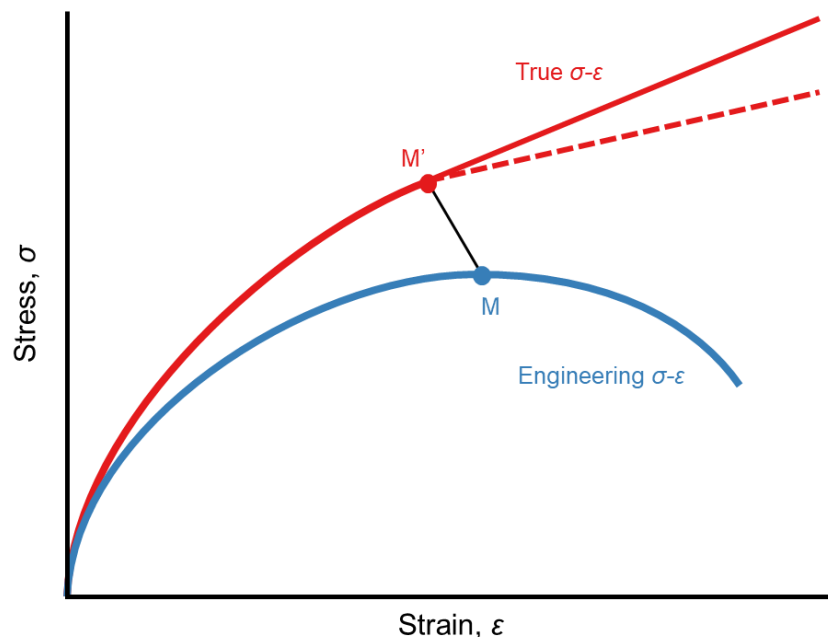
4.1.4 *Insnoering - Werkelijke stress en rek*

Door metalen koud te bewerken (walsen, trekken, smeden, ... - acties die mogelijk is door de plasticiteit van het materiaal) kunnen er roosterfouten (dislocaties of discontinuïteiten) ontstaan in hun kristalrooster.



Figuur 4-8. Roosterfouten door invoegen van een extra atoom of aan de korrelgrenzen.

Hoe meer dislocaties, hoe meer het metaal verhardt (dit noemen we koud harden of Eng. work hardening). Hierbij nemen elasticiteitsgrens en hardheid toe, het materiaal brosser. Naargelang het soort metaal kan de treksterkte toenemen of juist dalen. Het eerste is het geval bij staallegingen.



Figuur 4-9. Een typische spanning-rekcurve uit een test vs. het werkelijke spanning-rekgedrag.

Insnoering begint bij punt M op de engineering curve, hetgeen overeenkomt met M' op de werkelijke (true) curve. De "gecorrigeerde" spanning-rekcurve houdt daarenboven nog rekening met de de complexe spanningstoestand in het insnoeringsgebied.

Bewerkt van Nicoguardo, Wikimeida, CC BY 4.0

Dat betekent natuurlijk ook dat de elasticiteit ook een functie is van de vervorming. Tijdens de vervorming neemt namelijk enerzijds de treksterkte van het materiaal toe (dus F vergroot) maar met de vervorming verandert de doorsnede van het metaal (dus A). Daardoor verandert dus ook σ , en moeten we eigenlijk een correctie aanbrengen in de stress-straincurve (aangeduid in de rode lijnen op Figuur 4-9).

We definiëren de werkelijke spanning σ_T (true stress) als volgt:

$$\sigma_T = \frac{F}{A_i}$$

waarbij A_i de ogenblikkelijke dwarsoppervlakte is.

Bovendien kunnen we ook de werkelijke rek ε_T (true strain) ogenblikkelijk bepalen:

$$\delta\varepsilon_T = \frac{\delta l}{l_0}$$

en dus:

$$\varepsilon_T = \ln\left(\frac{l_i}{l_0}\right)$$

Gaan we er verder van uit dat er geen volumewijzigingen optreden tijdens de vervorming, dus dat

$$A_i \cdot l_i = A_0 \cdot l_0$$

dan geldt ook

$$\sigma_T = \sigma (1 + \varepsilon)$$

$$\varepsilon_T = \ln(1 + \varepsilon)$$

Bij benadering kunnen we de stress-strain-curve berekenen als volgt:

$$\sigma_T = K\varepsilon_T^n$$

waarbij K en n constanten zijn die afhangen van het materiaal en de behandeling (koude bewerking, hitte, ...). De exponent n wordt aangeduid als de *strain hardening index*. Enkele typische waarden staan opgelijst in Tabel 4-4.

Tabel 4-4. n - en K -waarden voor verschillende legeringen

Materiaal	n	K (MPa)
Low-carbon steel (annealed)	0.21	600
4340 steel alloy (annealed)	0.12	2650
304 stainless steel (annealed)	0.44	1400
Copper (annealed)	0.44	530
Naval brass (annealed)	0.21	585
2024 aluminum alloy (heat treated—T3)	0.17	780
AZ-31B magnesium alloy (annealed)	0.16	450

4.1.5 Kruip

Kruip (Eng. creep) is de blijvende vervorming van een materiaal dat gedurende langere tijd met een spanning (trekkracht, drukkracht, buiging) belast is, weliswaar onder de elasticiteitsgrens, maar meestal wel bij verhoogde temperatuur. Dit verschijnsel is zeer belangrijk voor onderdelen die op hoge temperatuur en spanning moeten werken, zoals stoomketels, dekselbouten van dieselmotoren en turbineschoepen.

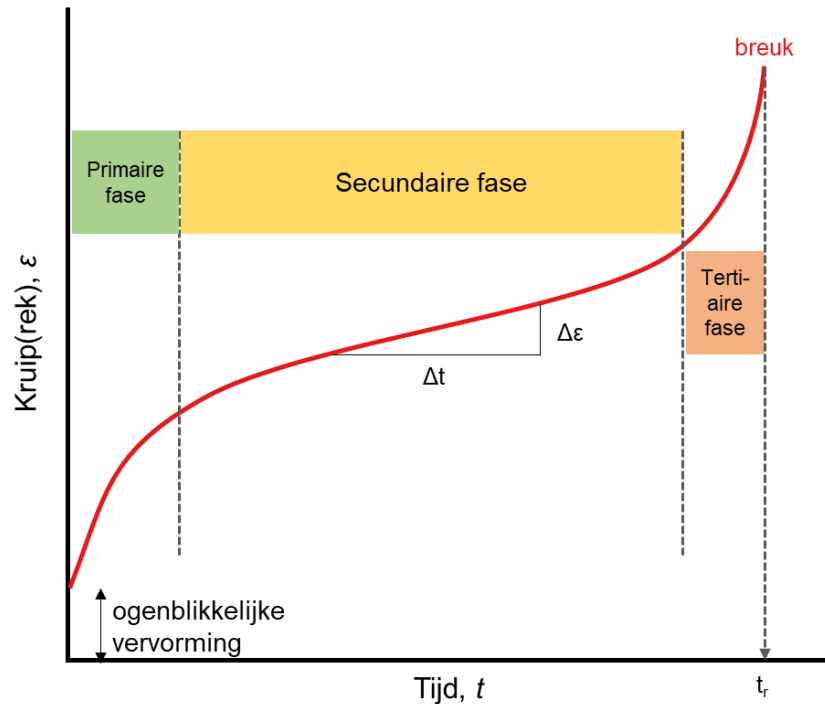
In tegenstelling tot en brusse breuk, zal kruip niet plotseling optreden ten gevolge van een acute stress. In plaats daarvan accumuleert de uitzetting zich als gevolg van langdurige belasting. Kruip is een tijdsafhankelijke vervorming. Het temperatuurbereik waarin kruip kan optreden verschilt in diverse materialen. Wolfram vergt bv. een temperatuur in de duizenden graden vooraleer er creep optreedt, terwijl ijs kruipt rond het vriespunt. Als vuistregel worden de effecten van kruip vervorming algemeen merkbaar bij ongeveer 30% van het smeltpunt (gemeten in Kelvin) voor metalen en 40-50% van het smeltpunt voor keramische materialen. Vrijwel elk materiaal kruipt bij het naderen van de smelttemperatuur.

Enkele praktische voorbeelden:

- Kunststoffen en metalen die bij lage temperaturen smelten (bv. soldeer) kruipen bij kamertemperatuur (bv. oude loden waterleidingen, glas, ...). Het zich voortbewegen van gletsjers is een voorbeeld van kruipprocessen in ijs.
- Een waslijn zal na verloop van tijd uitrekken en niet meer gespannen staan.
- Een boekenkastplank van MDF of spaanplaat zal onder het gewicht van de boeken blijvend doorbuigen. Boekenplanken van massief hout of van multiplex hebben veel minder last van kruip, en zullen gewoon terugveren wanneer de boeken worden weggehaald. Pas na langere tijd bij hogere belastingen zal een zichtbare blijvende doorbuiging zijn opgetreden. Hoe lager de elastische (terugverende) doorbuiging, hoe kleiner ook de blijvende doorbuiging (kruip) zal zijn; dikkere planken zijn dus beter.
- Na de Tweede Wereldoorlog was er een tekort aan koper, waardoor het erg duur was. Elektrische bedrading in huizen werd daarom wel gemaakt van aluminium, dat ook een goede geleider is, zij het niet zo goed als koper. Omdat aluminium meer onderhevig is aan kruip dan koper, veroorzaakten de schroeven waarmee de Al-bedrading was vastgemaakt zoveel kruip dat het contact tussen draad en schroef onbetrouwbaar werd.
- Kruip is ook de reden dat het beter is de uiteinden van soepele koperen draden die uit meer draden zijn samengesteld, niet samen te solderen. Door de kruip die in het tin bij vastklemming ontstaat, gaat na enige tijd het goede contact verloren.

Voor metalen worden de meeste kruipproeven uitgevoerd op een metaalstaaltje met dezelfde vorm als voor een treksterkteproef (Figuur 4-2). Kruipeigenschappen zijn voor de meeste materialen vrijwel onafhankelijk van de belastingsrichting.

Testen gebeurt bij temperaturen rond de 1000°C, volgens de richtlijnen in ASTM E139. Men vindt dan het diagram, eventueel eindigend op een breuk op het einde van de curve.



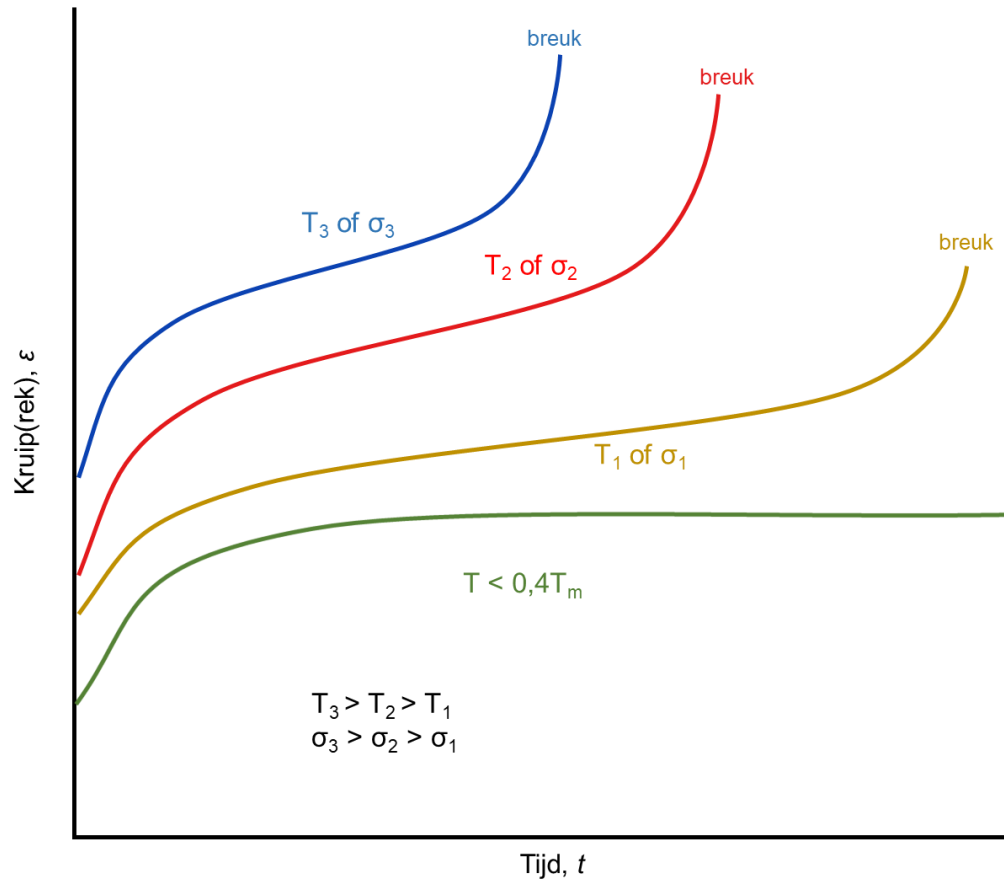
Figuur 4-10. Typische curve van het verloop van kruipdeformatie in functie van de tijd.

Wellicht de belangrijkste parameter van een kruptest is de helling van het secundaire (quasi-lineaire) deel van de kruptestcurve (Figuur 4-10), bepaald als

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{d\epsilon}{dt}$$

Dit wordt ook wel de minimum of steady-state kruptestsnelheid genoemd. Deze parameter wordt gebruikt in engineering design bij het ontwerpen van duurzame installaties, die worden geacht langdurig in bedrijf te blijven zonder al te grote belasting (bv. kerncentrale). Voor korter levende toepassingen waarbij het materiaal aan een hogere belasting wordt onderworpen (bijv. turbinebladen in militaire vliegtuigen en raketmotorsproeiers) zal eerder de maximale levensduur (Eng. *rupture lifetime*) t_r worden gebruikt.

De temperatuur en het niveau van de toegepaste spanning beïnvloeden de krupteigenschappen. Bij een temperatuur lager dan 0.4 maal de smelttemperatuur (in K) en na de steeds optredende initiële vervorming is de rek nagenoeg onafhankelijk van de tijd. Met ofwel toenemende stress ofwel toenemende temperatuur zullen (1) de kruptestsnelheid toenemen, (2) de onmiddellijke rek toenemen en (3) de maximale levensduur verkorten. Dit is te zien in Figuur 4-11.



Figuur 4-11. Invloed van spanning en temperatuur op kruiprek

Dit kan worden vertaald in volgende vergelijking, verwant aan de Arrheniusvergelijking:

$$\dot{\epsilon}_s = K_2 \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)$$

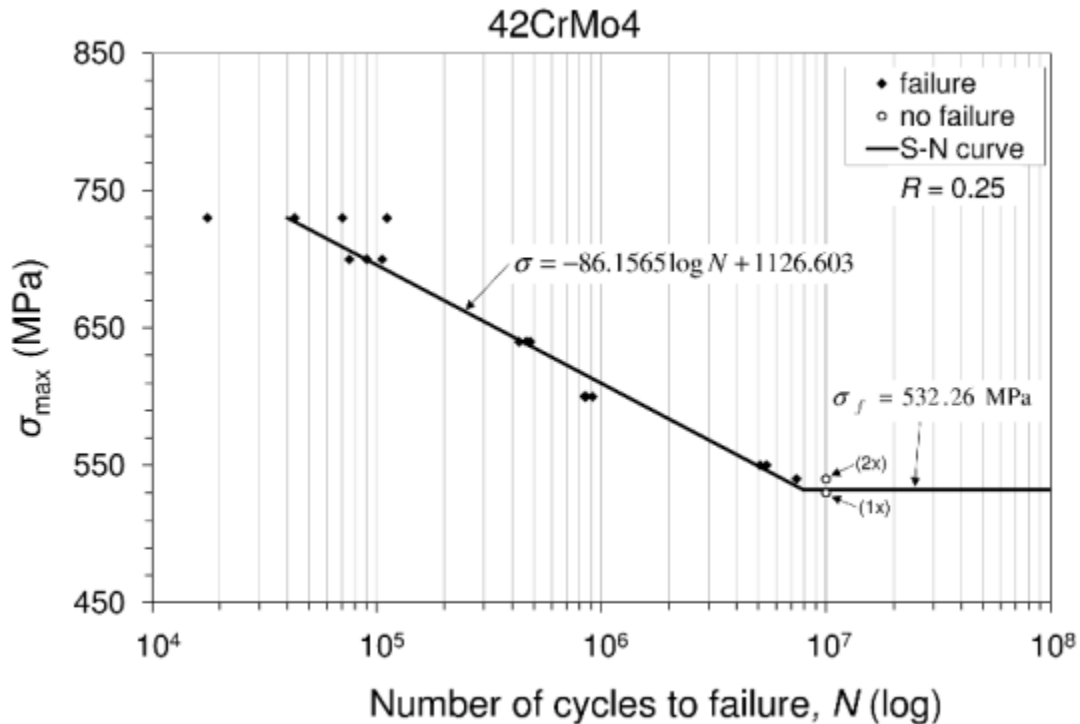
Hierbij zijn n , K_2 en Q_c experimenteel te bepalen constanten. Q_c komt overeen met de activeringsenergie van het kruipproces.

4.1.6 Vermoeidheid

Vermoeidheid of metaalmoeheid is het falen van een component als gevolg van cyclische stress. De storing treedt op in drie fasen: scheurinitiatie, scheurgroei, en catastrofaal einde. De duur van elk van deze drie fasen hangt af van vele factoren zoals grondstoffen en fundamentele kenmerken van het materiaal, omvang en de oriëntatie van de aangelegde spanningen, het verwerken van geschiedenis, enz. Vermoeidheid is meestal het gevolg van stressniveaus die aanzienlijk lager liggen dan die welke nodig zijn om direct (op acute wijze) plastische vervormingen te veroorzaken.

Het effect van een dergelijke belasting kan worden beschreven met een frequentiediagram. Op de abscis vindt men het aantal belastingscyclussen N (logaritmisch voorgesteld) dat men kan verdragen zonder dat breuk optreedt (met 95 % zekerheid). Op

de ordinaat zet men de maximumwaarde van de cyclische belasting, S (in MPa, of, voor Amerikanen, psi). Met dit diagram kan dan de levensduur van een onderdeel berekend worden. Men noemt het overigens ook wel een S-N-diagram of een Wöhlercurve.

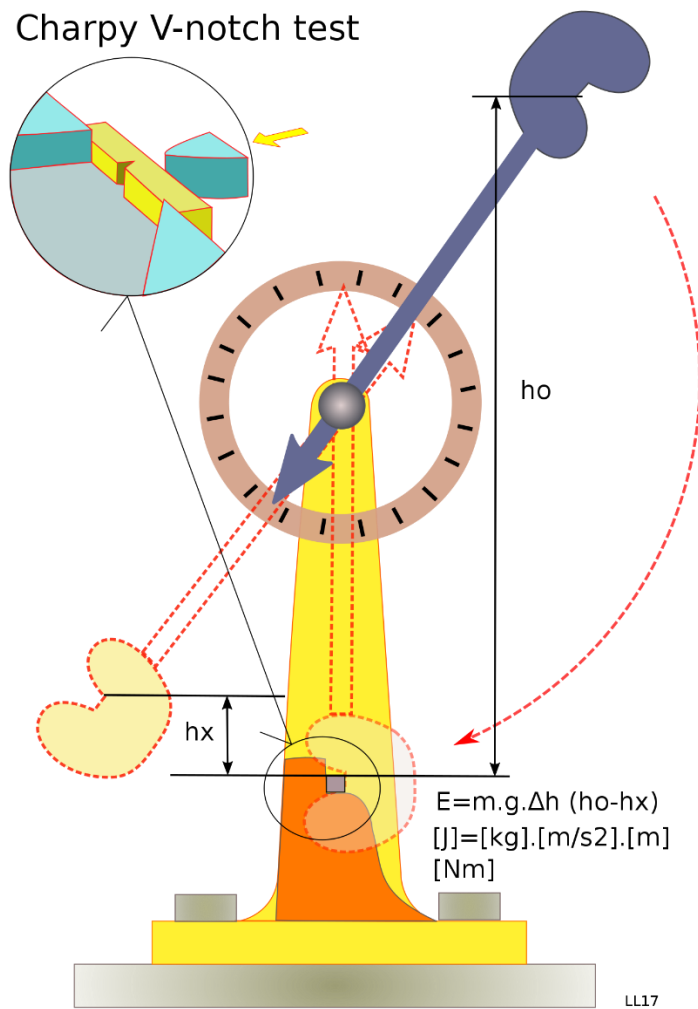


Figuur 4-12. Voorbeeld van een Wohlercurve of metaalmoeheidscurve voor 42CrMo4
 Bron: Brnic, J., Krscanski, S., & Brcic, M. (2018, June). Comparison of the mechanical behavior of materials subjected to specific operating conditions. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 378, No. 1, p. 012007). IOP Publishing. CC BY 3.0

Binnen deze curve bestaan er twee soorten vermoeidheid: low-cycle (tot 10^3 belastingsmomenten) en high-cycle. Historisch gezien is er het meeste aandacht besteed aan high-cycle fatigue. Hierbij is het stressniveau laag en de vervorming voornamelijk elastisch. Merk op dat de curve niet beneden een bepaalde limiet daalt. Dit betekent dat beneden een zekere maximumspanning de levensduur onbeperkt is. Indien er wel breuk optreedt spreekt men van vermoeiingsbreuk.

4.2. Kerfslagproeven

Een kerfslagproef (Eng. *Charpy impact test* of *Charpy V-notch test*) dient om de energie E te bepalen die nodig is om een genormaliseerd teststaafje van een bepaald materiaal te breken. Hiervoor gebruikt men een valhamer, gemonteerd op het uiteinde van een pendel. De hamer valt eerst zonder teststuk vanaf zijn ruststand en zwaait op tot een bepaalde hoogte. Dit laat toe om het energieverlies door wrijving in de constructie te meten. Nadien plaatst men het proefstaafje in het pad van de hamer en wordt dit kapotgeslagen. Aan per eenheid van oppervlak, nodig om het staal te breken. Volgens de Europese normen ligt deze energie gemiddeld om en bij de 300 J.



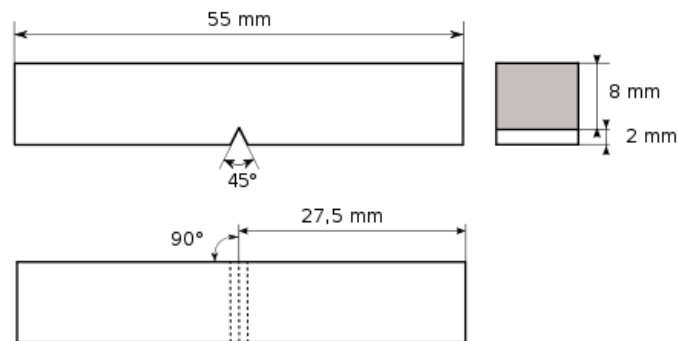
Figuur 4-13. Kerfslagproef.

Bron: Laurensvanlieshout, Wikimedia, CC BY-SA 4.0

Deze energie wordt berekend uit het verschil tussen de potentiële energie van de hamer bij het begin (mgh_1) en op het einde (mgh_2) van de beweging, na het breken van het teststaafje. In deze betrekkingen stelt m de massa voor van de hamer en $g=9,81m/s^2$. We vinden dus voor de kerfslagwaarde

$$E = m \cdot g \cdot (h_1 - h_2)$$

zonder rekening te houden met energieverlies door wrijving.



Figuur 4-14. Genormaliseerde afmetingen van het teststaafje

Er worden minstens 3 proeven op dezelfde temperatuur verricht, en dan wordt het gemiddelde van deze resultaten genomen. De proeven worden bovendien verricht bij verschillende temperaturen. In Europese normen zijn vier temperaturen vastgelegd waarbij deze testen worden uitgevoerd: +20°, 0°C, -20° of -40°. Door de test uit te voeren bij de temperatuur die overeenkomt met de gebruikstemperatuur voor de toepassing, weet men of het materiaal voldoende schokbestendig is of niet.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

**Figuur 4-15. Meetwaarden voor kerfslagproeven op vier soorten ductiel staal.
Bron: Ductile Iron Society, Ductile Iron Data Handbook**

4.3. Hardheid

Een andere mechanische eigenschap om te bekijken is de hardheid van een materiaal. In essentie is dit een maat van de weerstand van een materiaal tegen een gelocaliseerde plastische vervorming (bijvoorbeeld een kleine deuk of kras). De oudste hardheidstesten gebeurden op natuurlijke materialen, waarbij men louter de eigenschap gebruikte of het ene mineraal het andere kon krassen. Hierbij stelde men een redelijk arbitraire schaal op (de schaal van Mohs -Tabel 4-5), die varieerde van 1 (talk) tot 10 (diamant).

Tabel 4-5. De schaal van Mohs

Bron: Samsonov, G.V., ed. (1968). "Mechanical Properties of the Elements". Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements. New York: IFI-Plenum. p. 432. doi:10.1007/978-1-4684-6066-7.

Hardheid	Materiaal
0.5–0.6	grafiet, kaarsenwas
1	talk
1.5	tin, lood, ijs
2	gips, droogijs
2.5	keratine in vingernagels, goud, zilver
3	calcium, brons, messing
3.5	platina
4	fluoriet, ijzer, nikkel
4–4.5	staal
5	apatiet
6	veldspaat
7	kwarts, porselein
7.5-8	smaragd
8	topaas, gehard staal
8.5	chroom
9	korund (robijn, saffier)
10	diamant

Over de jaren werden betere, quantificeerbare hardheidstesten ontwikkeld. Deze gaan uit van hetzelfde principe: een kleine indenter wordt gedwongen in het oppervlak van een te testen materiaal, onder gecontroleerde omstandigheden qua belasting en snelheid. De diepte of grootte van de resulterende inkeping gemeten worden gemeten, en daaruit wordt een hardheidsindex berekend. Hoe zachter het materiaal, hoe groter en dieper de inkeping, en hoe lager de index. Gemeten hardheden zijn slechts relatief, en men moet opletten bij het vergelijken van waarden bepaald door verschillende technieken.

Hardheidstests worden vaker uitgevoerd dan andere mechanische proeven om verschillende redenen:

- Ze zijn eenvoudig en goedkoop, er zijn gewoonlijk geen speciale specimens nodig, en het apparaat om de testen uit te voeren is ook relatief goedkoop.

- De test is niet-destructief: het specimen wordt niet gebroken, noch overmatig vervormd. Een kleine inkeping is de enige beschadiging.
- Andere mechanische eigenschappen kunnen vaak worden bepaald op basis van hardheidsdata, zoals treksterkte

Figuur 4-16. Enkele waarden voor de Brinellindex

Materiaal	Brinellindex
zachte houtsoorten	1.6 HBS 10/100
harde houtsoorten	2.6 à 7.0 HBS 10/100
aluminium	15 HB
koper	35 HB
zacht staal	120 HB
roestvast staal	250 HB
glas	550 HB
gebruiksstaal	650 à 700 HB

Er blijkt een eenvoudige relatie te bestaan tussen treksterkte en Brinell hardheid :

$$\text{Treksterkte} = \text{HB} \cdot K$$

Met

$K = 3,385$ voor zacht staal

$K = 3,551$ voor een hard staal

$K = 3,679$ voor een halfharde Nicr legering

$K = 3,728$ voor een harde NiCr legering

4.4. Oefeningen

1. Te kennen termen
 - tractie – schuifspanning – buiging - torsie
 - Young's modulus
 - elasticiteitsgrens
 - treksterkte
 - taaiheid
 - Poissonverhouding
 - kerfslagtest
 - hardheidstest
2. Wat is elasticiteit ? Plasticiteit ? Leg uit aan de hand van het diagram dat men bekomt bij een stress-strain-experiment.
3. Waarom spreekt men ook van echte stress (en hoe past men de berekeningen aan om deze te kunnen inschatten) ?
4. Bespreek kruip : mechanisme, berekeningen.
5. Bespreek metaalvermoeidheid : mechanisme, berekeningen.

Metaal	Elasticiteits- modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Poisson- ratio
Aluminium	69	25	0.33
Messing	97	37	0.34
Koper	110	46	0.34
Magnesium	45	17	0.29
Nikkel	207	76	0.31
Staal	207	83	0.30
Titanium	107	45	0.34
Wolfraam	407	160	0.28

6. Een stuk van koper, oorspronkelijk 305 mm lang, ondervindt een spanning van 276 MPa. Als de vervorming geheel elastisch gebeurt, wat is dan de resulterende elongatie?
7. Een trekspanning wordt uitgeoefend langs de lengteas van een cilindrische koperen staaf met een diameter van 10 mm. Bepaal de grootte van de benodigde belasting om die diameter met $2,5 \cdot 10^{-3}$ mm te veranderen, bij een geheel elastische vervorming.

8. Een koperen proefstaafje met een rechthoekige doorsnede van 15,2 mm x 19,1 mm wordt uitgerokken met 44.500 N aan kracht (met louter elastische vervorming als resultaat). Bereken de resulterende spanning.
9. Een cilindrisch specimen van een nikkellegering (elasticiteitsmodulus 207 GPa) en een originele diameter van 10,2 mm zullen ervaren slechts elastische vervorming Wanneer een trekkracht van 8900 N wordt uitgeoefend. Bereken de maximale lengte van het monster vóór vervorming als de maximaal toegestane rek is 0,25 mm.
10. Een trekkracht wordt aangelegd, evenwijdig aan de lange as van een cilindervormige bronzen staafje met een diameter van 10 mm. Bepaal de grootte van deze kracht als deze een 2,5 μm (elastische) verandering in de diameter van het staafje veroorzaakt. E voor brons is 97 GPa; de Poissonverhouding is 0.34. (Antwoord: 5600 N)
11. Een kraankabel heeft een oppervlaktesectie van 80 mm². Aan de kabel hangt een kist met massa 500 kg. Gevraagd:
 - hoe groot is de spanning in de kabel?
 - hoe groot is de verlenging voor een staalkabel (E = 200 GPa) met rustlengte 3 m?
 - hoe groot is de verlenging voor een polypropyleen kabel (E = 1.2 GPa) met rustlengte 3 m?

4.5. Oplossingen van de oefeningen

6. Een stuk van koper, oorspronkelijk 305 mm lang, ondervindt een spanning van 276 MPa. Als de vervorming geheel elastisch gebeurt, wat is dan de resulterende elongatie?

$$\sigma/E = \varepsilon = 276 \text{ MPa} / 110 \text{ GPa} = 0.0025$$

$$\text{absolute uitrekking} = 0.0025 \times 305 \text{ mm} = \mathbf{0.7625 \text{ mm}}$$

7. Een trekspanning wordt uitgeoefend langs de lengteas van een cilindrische koperen staaf met een diameter van 10 mm. Bepaal de grootte van de benodigde belasting om die diameter met $2,5 \cdot 10^{-3}$ mm te veranderen, bij een geheel elastische vervorming.

$$\varepsilon_z (\text{radiale expansie}) = -2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm} / 10 \text{ mm} = 0.00025$$

$$\varepsilon_x = -(\varepsilon_z) / \nu = -0.00025 / 0.34 = 0.000735$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon_x = 110 \text{ GPa} \cdot 0.000735 = 80.85 \text{ MPa}$$

$$A = \pi \cdot (0.005)^2 = 7.854 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$F = \sigma \cdot A = (80.85 \text{ MPa}) \cdot (7.854 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2) = \mathbf{6350 \text{ N}}$$

8. Een koperen proefstaafje met een rechthoekige doorsnede van 15,2 mm x 19,1 mm wordt uitgerokken met 44.500 N aan kracht (met louter elastische vervorming als resultaat). Bereken de resulterende spanning.

$$A = 15.2 \times 19.1 = 290 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$\sigma = F/A = (44500 \text{ N}) / (290 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2) = \mathbf{153.5 \text{ MPa}}$$

9. Een cilindrisch specimen van een nikkellegering (elasticiteitsmodulus 207 GPa) en een originele diameter van 10,2 mm zullen ervaren slechts elastische vervorming Wanneer een trekkracht van 8900 N wordt uitgeoefend. Bereken de maximale lengte van het monster vóór vervorming als de maximaal toegestane rek is 0,25 mm.

$$A = \pi \cdot (0.0051)^2 = 8.17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$\sigma = F/A = (8900 \text{ N}) / (8.17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2) = 108.9 \text{ MPa}$$

$$\varepsilon = \sigma/E = (108.9 \text{ MPa}) / (207 \text{ GPa}) = 0.000526$$

$$l_0 = 0.25 \text{ mm} / 0.000526 = \mathbf{475.29 \text{ mm}}$$

10. Een trekkracht wordt aangelegd, evenwijdig aan de lange as van een cilindervormige bronzen staafje met een diameter van 10 mm. Bepaal de grootte van deze kracht als deze een $2,5 \mu\text{m}$ (elastische) verandering in de diameter van het staafje veroorzaakt. E voor brons is 97 GPa; de Poissonverhouding is 0.34. (Antwoord: 5600 N)

$$\varepsilon_y = -0.0025 \text{ mm} / 10 \text{ mm} = -0.00025$$

$$\varepsilon_x = -(\varepsilon_y) / \nu = 0.00025 / 0.34 = 0.000735$$

$$\varepsilon_x * E = \sigma = 0.000735 * 97 \text{ GPa} = 0.0713 \text{ GPa} = 71.3 \text{ MPa}$$

$$F = \sigma * A = 71.3 * (\pi * 0.005^2) = 0.0056 \text{ MPa} * \text{m}^2 = 5.6 \text{ kN} = \mathbf{5600 \text{ N}}$$

11. Een kraankabel heeft een oppervlaktesectie van 80 mm². Aan de kabel hangt een kist met massa 500 kg. Gevraagd:

- hoe groot is de spanning in de kabel?

$$F = 500 \text{ kg} \times 9.81 \text{ m s}^{-2} = 4905 \text{ N}$$

$$\sigma = F/A = (4905 \text{ N}) / (80 \text{ mm}^2) = \mathbf{61.3 \text{ MPa}}$$

- hoe groot is de verlenging voor een staalkabel (E = 200 GPa) met rustlengte 3 m?

$$\varepsilon = \sigma/E = (61.3 \text{ MPa}) / (200 \text{ GPa}) = 3 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{totale lengte} = 3 \times 1,0003 = \mathbf{3.0009 \text{ m}}, \text{ verlenging} = \mathbf{0.9 \text{ mm}}$$

- hoe groot is de verlenging voor een polypropyleen kabel (E = 1.2 GPa) met rustlengte 3 m?

$$\varepsilon = \sigma/E = (61.3 \text{ MPa}) / (1.2 \text{ GPa}) = 0.051$$

$$\text{totale lengte} = 3 \times 1,051 = \mathbf{3.153 \text{ m}}, \text{ verlenging} = \mathbf{15.3 \text{ cm}}$$

Hoofdstuk 5. Elektrochemie en redoxreacties

5.1. De redoxreactie

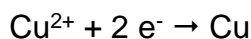
Een grote groep reacties, waaronder degene die te maken hebben met corrosie, de werking van batterijen, de fotosynthese van planten, de omzetting van stikstof in het milieu, de transformatie van ertsen in metalen, ... behoren tot de zogenaamde redoxreacties. Bij deze reacties is er telkens sprake van een overdracht van elektronen tussen de reagentia, meer bepaald van het reductans naar het oxidans.

Een oxidans is een verbinding die in staat is om elektronen op te nemen; een reductans is daarentegen een verbinding die in staat is om elektronen af te geven tijdens een redoxreactie. Oxidantia en reductantia kunnen atomen zijn, moleculen of ionen. Goede reductantia zijn bv. metalen zoals Zn, moleculen zoals methaan (CH₄) of ionen zoals Mn²⁺; goede oxidantia zijn bv. koperionen Cu²⁺, of zuurstofgas. Elk elektron dat door een reductans wordt afgestaan wordt meteen weer opgenomen door een oxidans (vermits een vrij elektron niet kan bestaan in een waterig milieu).

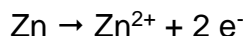
5.1.1 De halfvergelijkingen

Laten we nu de redoxreacties wat van dichterbij bestuderen, aan de hand van een klassiek voorbeeld. Hiervoor dompelen we een zinkplaatje onder in een oplossing van koper(II)sulfaat CuSO₄ (waar dus vrije Cu²⁺-ionen in voorkomen). De blauwe kleur van de oplossing, die typisch is voor een Cu²⁺-oplossing, verdwijnt dan langzaam, en er vormt zich een rode metallische neerslag van Cu. Tevens lost het Zn-plaatje op onder de vorm van Zn²⁺-ionen. (Zie op <http://www.youtube.com/watch?v=OmqBvwsVhh8>)

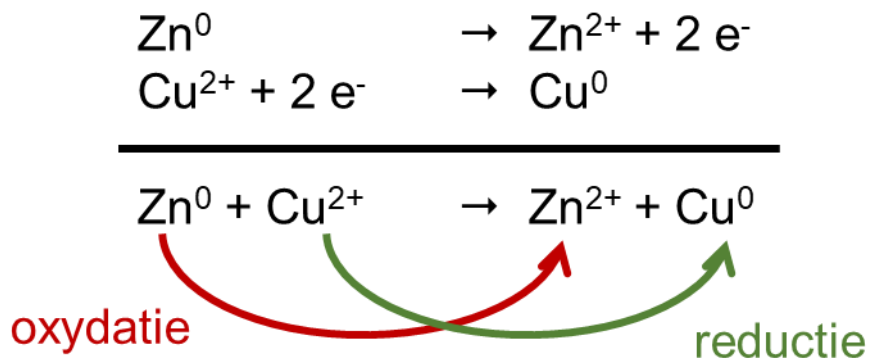
De koperionen Cu²⁺ reageren daarbij volgens deze halfreactie :



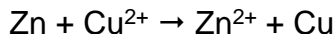
Door twee elektronen op te nemen spelen de koperionen de rol van oxidans, en ondergaan daardoor een reductie (winst van elektronen). Het metallische zink Zn verliest elektronen en wordt omgezet in Zn²⁺-ionen volgens deze halfvergelijking:



Vermits Zn twee elektronen afstaat speelt het de rol van reductans, en ondergaat dus een oxidatie (verlies van elektronen).



De algemene reactievergelijking van deze redoxreactie is dan de som van beide halfvergelijkingen :



Redoxreacties zijn dus in feite een nauw aan mekaar gebonden koppel van een oxidatiereactie en een reductiereactie.

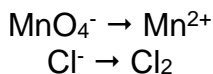
Bij wijze van alternatieve definitie kunnen we stellen dat redoxreacties die reacties zijn waarbij de oxidatietrap van een of meerdere elementen verandert. Een oxidans is dan een atoom dat tijdens de reactie een of meerdere elektronen opneemt van het reductans ; daardoor daalt zijn oxidatietrap (elektronen zijn negatief !). Daartegenover staat dat het reductans een atoom is waarvan de oxidatietrap stijgt door het verlies van een of meerdere elektronen.

5.1.2 Het balanceren van redoxreacties

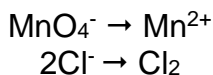
Voorbeeld: Balanceren van volgende reactie:



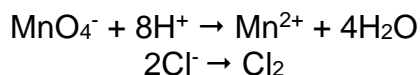
1. Schrijf de twee fundamentele halfvergelijkingen:



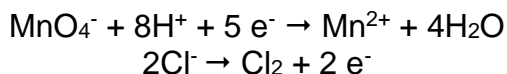
2. Balanceer de belangrijkste atomen in beide halfvergelijkingen:



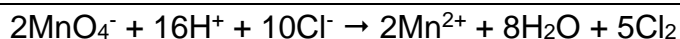
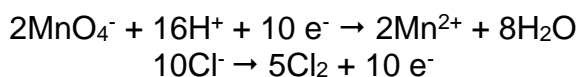
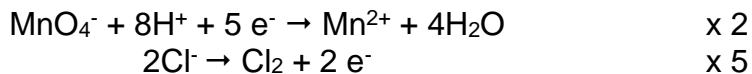
3. Balanceer zuurstof en waterstof. Wanneer de reactie plaatsvindt in een zuur of een neutraal milieu, gebruik je H_2O en H^+ om de vergelijking te balanceren. Voor elk zuurstofatoom dat er aan de ene kant van de pijl te veel staat, voeg je een molecuul H_2O toe aan de andere kant. Vervolgens balanceer je de waterstofatomen met behulp van H^+ . Wanneer de reactie plaatsvindt in een basisch milieu, dan gebruik je H_2O en OH^- . Voor elk zuurstofatoom dat er te veel is aan een van beide kanten, zet je een watermolecuul aan dezelfde kant en twee hydroxide-ionen aan de andere kant. Balanceer vervolgens de waterstof met een OH^- aan dezelfde kant en een molecuul H_2O aan de andere kant.



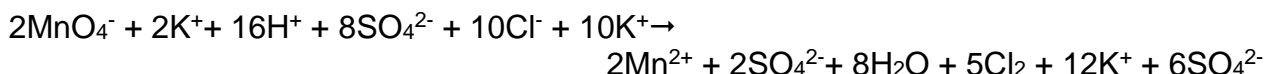
4. Balanceer de elektrische ladingen met elektronen. Let op: de elektronen moeten aan de kant van het oxidans komen te staan. Indien dit niet het geval is, is er een fout gebeurd.



5. Vermenigvuldig nu elke halfreactie zodanig dat het volledig aantal elektronen dat aan de ene kant verloren wordt, aan de andere kant weer opgenomen wordt. Tel nu beide halfreacties op.



6. Voeg nu de moleculen en ionen toe die niet bijdragen aan de elektronentransfers, maar die wel de ionladingen neutraliseren.



ofwel



7. Controleer dat alle moleculen en atomen uit de opgave er staan.

Controleer of de massabalans klopt.

Controleer of de ladingsbalans klopt.

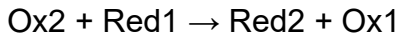
5.1.3 Richting van een redoxreactie

Cu^{2+}/Cu en Zn^{2+}/Zn zijn beide een koppel bestaande uit een oxidans en een reductans. Elk oxidans is inderdaad verbonden met zijn geconjugeerde reductans (en vice versa). Zo bestaan er zeer veel koppels, waarvan de belangrijkste op de achterkant van het Tabel van Mendeliev vermeld staan.

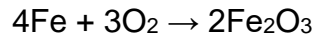
De richting waarin de reactie verloopt is verbonden aan een waarde die specifiek is voor elk koppel oxidans/reductans. Het is de redoxpotentiaal, een grootheid die wordt uitgedrukt in volt en wordt aangegeven als E . Bij wijze van afspraak geldt de potentiaal van het koppel (H^+/H_2) als nulpotentiaal. De potentiaal, gemeten tegenover dit koppel, bij standaardomstandigheden, is de standaardpotentiaal E^0 . Koppels met een positieve E^0 zijn sterke(re) oxidantia, koppels met een negatieve E^0 zijn sterke(re) reductantia.

Meer abstract - gegeven twee koppels $\text{Ox1}/\text{Red1}$ en $\text{Ox2}/\text{Red2}$, met respectieve potentiaal van E_1^0 en E_2^0 , waarbij $E_1^0 < E_2^0$. Daarmee kunnen we nu de richting van de

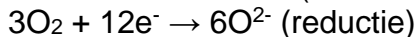
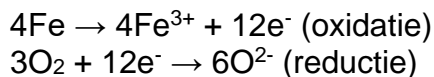
reactie bepalen. Het krachtigste oxidans, hier Ox2, gaat reageren met het sterkste reductans (hier Red1):



Bijvoorbeeld : de oxidatie van ijzer (Fe) door dizuurstof waarbij ijzer(III)oxide wordt gevormd:



kan ook als twee halfreacties worden geschreven :



De twee koppels zijn Fe^{3+}/Fe en O_2/O^{2-} ; de redoxpotential van O_2/O^{2-} is groter dan die van Fe^{3+}/Fe .

Let wel – het is niet omdat een reactie thermodynamisch mogelijk is, dat ze effectief plaatsvindt, en dit om kinetische redenen. Bv. het roesten van ijzer is een trage reactie.

5.1.4 De galvanische reeks – definitie van edelmetalen

Een metaal dat niet spontaan oxideert in aanwezigheid van lucht noemen we een edelmetaal. Deze eigenschap is rechtstreeks gelinkt aan de redoxpotential van het koppel metaaloxide/metaal: hoe hoger de redoxpotential, hoe edeler het metaal.

Bovendien leidt dit tot het bestaan van een zogenaamde galvanische corrosieketen: een minder edel metaal zal eerst corroderen, zodat het edeler metaal langer onaangepast blijft. De galvanische reeks loopt als volgt:

$\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pb} > \text{Sn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Ti} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Li}$

Let wel op – sommige metalen lijken niet te oxideren, maar vormen in werkelijkheid een compacte laag van het desbetreffende oxide aan het oppervlak. Deze laag hangt stevig aan het onderliggende metaal, en laat weinig tot geen zuurstof door, zodat de onderliggende metaalstructuur beschermd wordt. We noemen dit een passivatielaag. Voorbeelden van metalen met een passivatielaag zijn aluminium en titanium.

We kunnen dus metalen klasseren van meer naar minder edel:

5.1.5 Enkele demonstraties van redoxreacties...

<http://www.youtube.com/watch?v=4-LA9BxQsdE>

$\text{KMnO}_4 + \text{Fe}$ <http://www.youtube.com/watch?v=1HebpebicDQ>

$\text{Zn} + \text{SnCl}_2$ <http://www.youtube.com/watch?v=KJIUuO1b1fQ>

$\text{KClO}_4 + \text{S}$ <http://www.youtube.com/watch?v=iTroxVwei0Q>

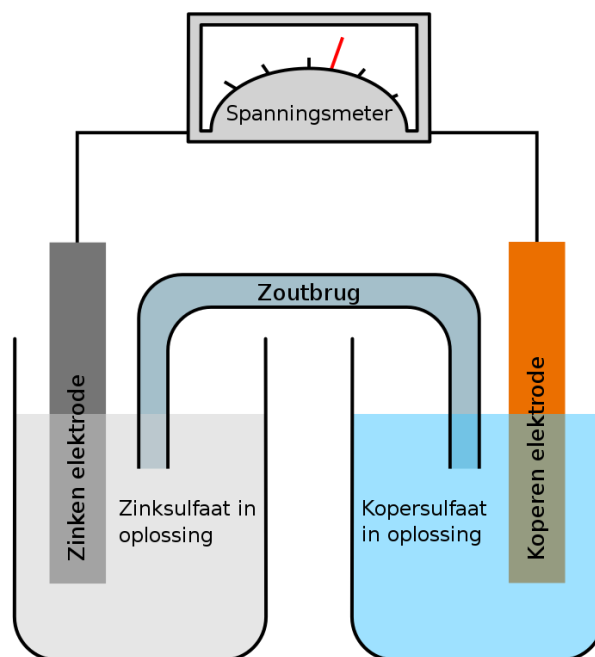
$\text{KClO}_4 + \text{Ti}$ http://www.youtube.com/watch?v=C8_dPKI5v0

De reacties met KClO_4 liggen aan de basis van verschillende vormen van vuurwerk. Youtube bevat nog veel meer van dergelijke voorbeelden, en er is een pak informatie te vinden op het internet. **Probeer dit echter NOOIT thuis uit** zonder voldoende grondige training in het maken van vuurwerk in het bijzonder of chemie in het algemeen. En nee, erdoor zijn voor deze cursus is NIET genoeg.

5.2. De galvanische cel

Wanneer we de beide halfreacties van de redoxreactie samen laten doorgaan, zoals in het voorbeeld met het zinken plaatje in een koper(II)sulfaatoplossing, dan zal de energie die eventueel vrijkomt bij deze reactie enkel als warmte worden afgegeven. Wanneer we die energie willen gaan gebruiken, onder de vorm van elektrische stroom, dan moeten we beide halfreacties fysisch gaan scheiden.

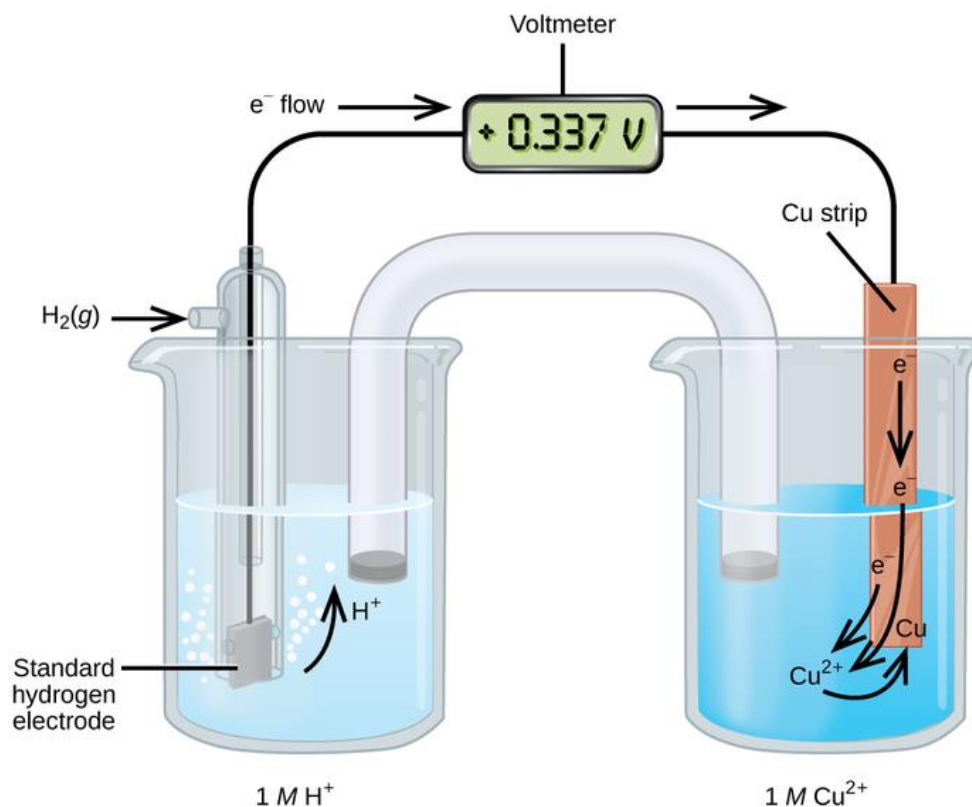
Dit doen we door constructie van een galvanische cel – een opstelling die ervoor dient om chemische energie om te zetten in elektrische energie. Deze bestaat uit de twee metalen, die elk in een beker ondergedompeld zitten in een oplossing van een verwant zout (bv. CuSO_4 voor Cu, ZnSO_4 voor Zn). Beide metaalplaatjes worden verder verbinden met een stroomdraad, waarlangs de elektronen kunnen geleid worden (in het geval in van het zinkplaatje (waarbij de Zn wordt geoxideerd tot Zn^{2+} en zo in oplossing gaat) naar het koperplaatje (dat aangroeit doordat de koperionen in de oplossing gereduceerd worden en neerslaan op het koperen plaatje). Deze stroom van elektronen kan onderweg gebruikt worden om arbeid te leveren (bv. in een elektrische motor).



Figuur 5-1. Een Cu/Zn galvanische cel
Bron: Alquantor, Wikimedia, CC BY-SA 4.0

Echter, wanneer de stroomdraad de enige verbinding is tussen beide compartimenten, dan zal de stroom niet lang blijven duren. Door een opstapeling van negatieve ladingen enerzijds en positieve ladingen anderzijds wordt het verdere verloop van de stroom tegengegaan (de elektronen hebben het immers steeds lastiger om te vertrekken uit een meer en meer positief geladen omgeving, en om zich te bewegen naar een meer en meer negatief geladen omgeving). Dit wordt opgelost door het invoegen van een zoutbrug (een buis met een gelvormige KCl-oplossing) of een poreuze afscheiding tussen beide compartimenten. Elk van deze verbindingen zal daarbij de beweging van ionen van het ene naar het andere compartiment toelaten, zonder dat beide compartimenten zich volledig vermengen.

De reacties verlopen dus aan het oppervlak van de metalen plaatjes, of meer in het algemeen van de elektroden (bv. de waterstofelektrode in Figuur 5-2). De elektrode waaraan de oxidatie gebeurt is de anode, de elektrode waaraan de reductie gebeurt is de kathode. Elektronen stromen dus altijd van de anode naar de kathode (Figuur 5-2).



Figuur 5-2. Een Cu/H₂ galvanische cel met aanduiding van anode en kathode.

Bij wijze van ezelsbruggetje:

ACID = Anode current into device; CCD = Cathode current departs.

Bron: OpenStax, Wikimedia, CC BY 4.0

5.3. Richting van een redoxreactie

5.3.1 De redoxpotentiaal

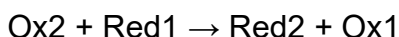
Cu^{2+}/Cu en Zn^{2+}/Zn zijn beide een koppel bestaande uit een oxidans en een reductans. Elk oxidans is inderdaad verbonden met zijn geconjugeerd reductans (en vice versa). Zo bestaan er zeer veel koppels, waarvan de belangrijkste op de achterkant van je Tabel van Mendeliev vermeld staan.

De richting waarin de reactie verloopt is verbonden aan een waarde die specifiek is voor elk koppel oxidans/reductans (Figuur 5-3). Het is de redoxpotentiaal, een grootte die wordt uitgedrukt in volt en wordt aangegeven als E^0 (soms ook E_0). Men kan stellen dat de redoxpotentiaal een maat is voor de "gretigheid" waarmee een metaal of verbinding elektronen opneemt en daarbij gereduceerd wordt. Hoe positiever de redoxpotentiaal, hoe groter de affiniteit voor elektronen en hoe gemakkelijker het metaal gereduceerd wordt (dus ook hoe sterker het oxidans).

	E_0
• $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3.05
• $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2.93
• $\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	- 2.92
• $\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	- 2.92
• $\text{Ba}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	- 2.91
• $\text{Sr}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	- 2.89
• $\text{Ca}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2.87
• $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2.71
• $\text{Mg}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2.37
○ $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 2 \text{OH}^-$	- 2.05
• $\text{Be}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	- 1.85
• $\text{Al}^{+++} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1.66

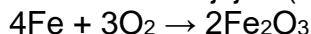
Figuur 5-3. Enkele voorbeelden van redoxpotentiaalen (zoals opgegeven op de UCB Tabel van Mendeliev)

Meer abstract - gegeven twee koppels Ox1/Red1 en Ox2/Red2, met respectieve potentiaal van E_1^0 en E_2^0 , waarbij $E_1^0 > E_2^0$. Daarmee kunnen we nu de richting van de reactie bepalen. Het krachtigste oxidans, hier Ox2, gaat reageren met het sterkste reductans (hier Red1) en geeft dan Red2 en Ox1:

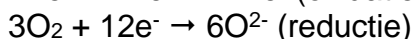
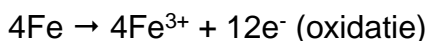


Voorbeeld

De oxidatie van ijzer (Fe) door dizuurstof waarbij ijzer(III)oxide wordt gevormd:



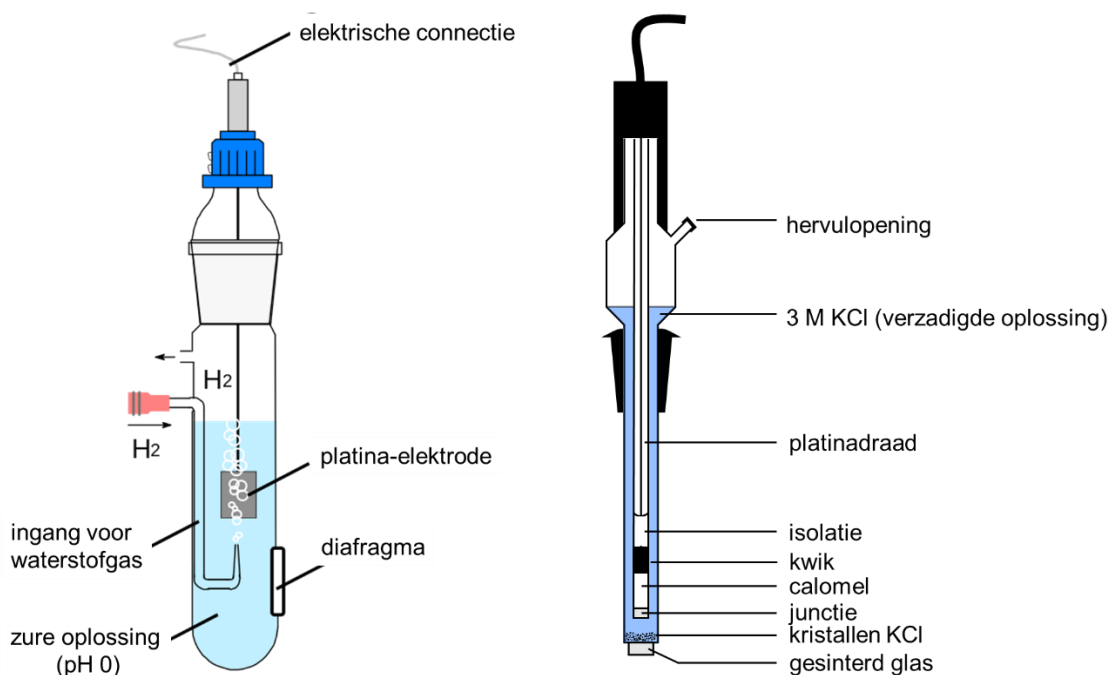
kan ook als twee halfreacties worden geschreven :



De twee koppels zijn Fe^{3+}/Fe en O_2/O^{2-} ; de redoxpotential van O_2/O^{2-} is groter (positiever) dan die van Fe^{3+}/Fe .

Enkele opmerkingen:

- Het is niet omdat een reactie thermodynamisch mogelijk is, dat ze effectief plaatsvindt, en dit om kinetische redenen. Bv. het roesten van ijzer is een trage reactie.
- Het is in de praktijk niet mogelijk om de potentiaal van een enkele halfreactie te meten (vermits de reductie in de ene halfreactie onlosmakelijk verbonden is met de oxidatie in de andere halfreactie). Enkel door Bij wijze van afspraak geldt de potentiaal van het koppel (H^+/H_2) (ook wel benoemd als de standaardwaterstofelektrode of standard hydrogen electrode, SHE) als nulpotentiaal. De potentiaal, gemeten tegenover dit koppel, bij standaardomstandigheden, is de standaardpotentiaal E^0 . Koppels met een positieve E^0 zijn sterke(re) oxidantia, koppels met een negatieve E^0 zijn sterke(re) reductantia.
- Voor gebruik onder laboratoriumomstandigheden (laat staan "op het veld", dus in reële situaties), is de SHE te fragiel om te gebruiken als referentie-elektrode. Hier wordt vaak de Ag/AgCl elektrode of de saturated calomel electrode (SCE) gebruikt.

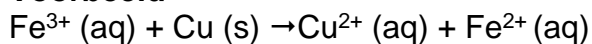


Figuur 5-4. Voorbeelden van elektroden

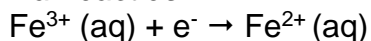
Links: De standaardwaterstofelektrode, waarbij er waterstofgas bij 100 kPa overheen een staafje in platina wordt geleid; deze elektrode staat in verbinding met de waterstofionen (uiteraard onder de vorm van hydronium) in de halfcel. Rechts L : de verzadigde calomel-elektrode. Deze is gebaseerd op de redoxreactie tussen Hg en Hg_2Cl_2 (calomel), onderling verbonden via een KCl-oplossing. Via een poreus plaatje is de elektrode verbonden met de omgeving.

Beschouwen we nu het totale potentiaalverschil voor een hele galvanische cel. Een van beide potentialen kan worden afgelezen (die van de reductie); om de andere te weten te komen (die van de oxidatie) moeten we de gegeven waarde uit de tabel van teken veranderen. De reactie zal nu zodanig verlopen dat de som van beide potentialen groter is dan nul. Let op: het aantal elektronen dat wordt overgedragen bij de halfreactie heeft geen effect op de waarde van de redoxpotentiaal.

Voorbeeld

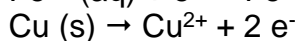


Halfreacties:



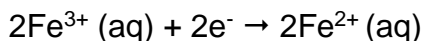
$$E^0 = 0.77 \text{ V}$$

KATHODE

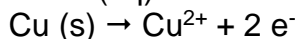


$$E^0 = -0.34 \text{ V (!)}$$

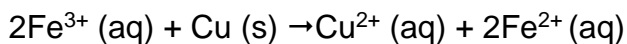
ANODE



$$E^0 = 0.77 \text{ V (geen verandering)}$$



$$E^0 = -0.34 \text{ V}$$



$$\Delta E^0 = 0.77 + (-0.34) \text{ V} = 0.43 \text{ V}$$

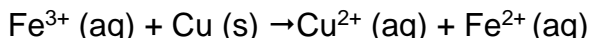
Standard potentials of some electrode reactions at 25°C			
Reduction potentials E^0 pure metals		Stand. potentials E^0 reduction reactions	
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,92 V	$S + 2 e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48 V
$Ca^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,87 V	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41 V
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71 V	$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000 V
$Mg^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,34 V	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153 V
$Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$	-1,67 V	$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightleftharpoons 4 OH^-$	+0,401 V
$Ti^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,63 V	$I_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-$	+0,53 V
$Zn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76 V	$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O_2$	+0,69 V
$Cr^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,71 V	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771 V
$Fe^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44 V	$Br_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Br^-$	+1,06 V
$Cd^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,40 V	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	+1,230 V
$Ni^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25 V	$Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$	+1,360 V
$Sn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14 V	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	+1,77 V
$Pb^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13 V	$F_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 F^-$	+2,85 V
$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000 V		
$Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34 V		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,80 V		
$Hg^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,85 V		
$Pd^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pd$	+0,99 V		
$Pt^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,20 V		
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,68 V		

Figuur 5-5. Standaardredoxpotentiaal voor een aantal redoxkoppels.

5.3.2 Lijnnotatie van een galvanische cel

Om een galvanische cel eenvoudig weer te kunnen geven, maakt men gebruik van een notatie die alle informatie op een enkele lijn samenvat. Hierbij zetten we de anodecomponenten links, de kathodecomponenten rechts, en we scheiden die door een dubbele verticale lijn die de zoutbrug moet voorstellen. De elektrode en de ionen in oplossing bij de anode of de kathode worden ook gescheiden, door een enkele lijn. Wanneer er geen metaal wordt gevormd, maar een ion met een andere oxidatietrap, gaan we ervan uit dat er een inerte elektrode gebruikt is (bv. Pt).

Voorbeeld



Halfreacties:



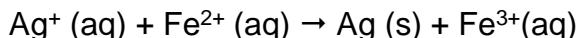
5.3.3 Volledige beschrijving van een galvanische cel

Om de volledige beschrijving te geven voor een galvanische cel en de chemie die zich daarin afspeelt, moet men dus volgende zaken oplijsten:

- beide halfreacties in de juiste richting
- de met deze halfreacties verbonden redoxpotentialen
- de richting waarin deze redoxreactie spontaan verloopt
- de gebalanceerde volledige reactie (in de juiste richting)
- aanduiding van de anode en de kathode
- opgave van de lijnnotatie van de hele cel

Voorbeeld

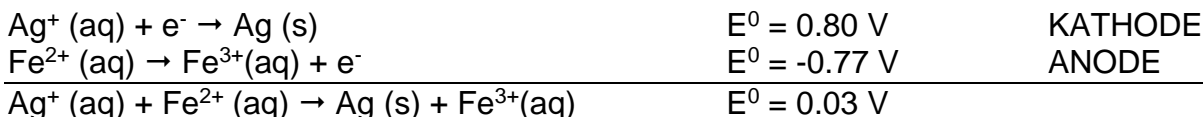
De galvanische cel waarin volgende reactie doorgaat:



Deze galvanische cel bestaat uit volgende halfreacties, met bijbehorende redoxpotentialen:

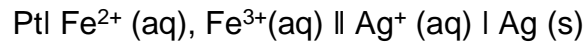


Vermits de redoxpotentiaal van de eerste halfreactie het grootste is, is dat de reactie die het meest geneigd is om zijn elektronen af te staan. Dit is de reductie-reactie, en de zilverelektrode is dus de kathode. De juiste richting van de reacties is dus:



wat meteen de gebalanceerde reactie is.

De lijnnotatie is :



5.3.4 De galvanische reeks – definitie van edelmetalen

Een metaal dat niet spontaan oxideert in aanwezigheid van lucht noemen we een edelmetaal. Deze eigenschap is rechtstreeks gelinkt aan de redoxpotential van het koppel metaaloxide/metaal: hoe hoger de redoxpotential, hoe edeler het metaal.

Bovendien leidt dit tot het bestaan van een zogenaamde galvanische corrosieketen: een minder edel metaal zal eerst corroderen, zodat het edeler metaal langer onaangestast blijft. De galvanische reeks loopt als volgt:

$\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pb} > \text{Sn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Ti} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Li}$

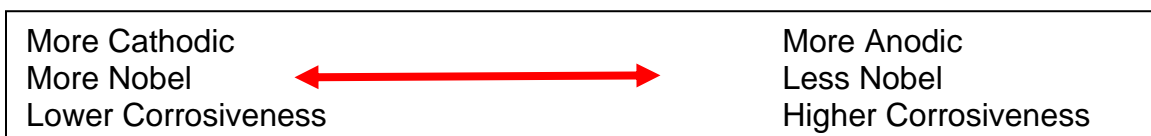
Let wel op – sommige metalen lijken niet te oxideren, maar vormen in werkelijkheid een compacte laag van het desbetreffende oxide aan het oppervlak. Deze laag hangt stevig aan het onderliggende metaal, en laat weinig tot geen zuurstof door, zodat de onderliggende metaalstructuur beschermd wordt. We noemen dit een passivatielaag. Voorbeelden van metalen met een passivatielaag zijn aluminium en titanium.

5.3.5 Complexe galvanische systemen: zeewater

Voor complexere systemen, waar metalen in contact komen met mengsels van elektrolyten in verschillende concentraties, is het vaak zeer moeilijk om de juiste elektrodepotential te berekenen. Wel kan een waarde worden opgemeten (al dan niet voorzien van een grote meetfout).

Zo kunnen we voor een metaal ook voor complexe electrolyten aangeven in welke mate ze spontaan zullen participeren in elektrochemische reacties. Een voorbeeld staat in Figuur 5-6, waar een galvanische reeks wordt weergegeven voor metalen in zeewater.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.



Figuur 5-6. Galvanische reeks voor de meest voorkomende metalen in zeewater van 20°C

5.4. Oefeningen5.4.1 Balanceren van reactievergelijkingen

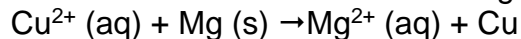
1. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$
 $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}$
2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$
3. $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$
4. $\text{Zn} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-}$
 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$
5. $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{ (geconc.)} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$
6. $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{ (verdund.)} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$
7. $\text{CdS} + \text{I}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{HI} + \text{S}$
 $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$
 $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2 \text{e}^-$
8. $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} + \text{NaOCl} \rightarrow \text{NaBiO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BiO}_3^-$
 $\text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^-$
9. $\text{NaHSO}_4 + \text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$
 $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$
10. $\text{P}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{PH}_3 + \text{P}_4\text{H}_2 \text{ (zuur milieu)}$
 $\text{P}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{PH}_3$
 $\text{P}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{P}_4\text{H}_2$
11. $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$
 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$
 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$

5.4.2 De galvanische cel - Het gebruik van de redoxpotentiaal

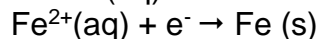
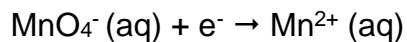
1. Welk van volgende species is het sterkste oxidans ? Welk het sterkste reductans ? Welke kunnen in zuur milieu door een permanganaation worden geoxideerd ? Welke kunnen worden gereduceerd door Zn poeder ?

Br / Br₂ / H⁺ / Ca / Cd

2. Zoek een reagens dat wel I₂ kan reduceren tot I⁻ maar niet Cu²⁺ tot Cu.
3. Teken een galvanische cel en duid alle delen aan voor volgende reactie:



4. Beschrijf de galvanische cel die bestaat uit volgende (niet gebalanceerde) halfreacties:



in verdund zwavelzuur.

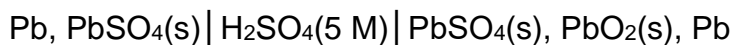
5.5. De batterij

Batterijen zijn galvanische cellen (of in serie geplaatste reeksen van galvanische cellen) waarbij de individuele potentialen van elk van deze cellen worden opgeteld om de totale potentiaal van de hele batterij te bekomen.

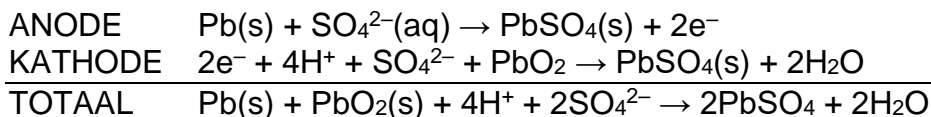
5.5.1 De loodaccu

De loodaccu is een oplaadbare serie van galvanische cellen. Hij werd uitgevonden door de Franse natuurkundige Gaston Planté in 1859, en was vanaf 1915, met de invoering van de zelfstarter in de automobiel, een van de belangrijkste onderdelen die van de wagen een zeer praktische manier van transport maakten. De loodaccu is betrouwbaar. Hij kan gedurende jaren bij temperaturen tussen de -40°C en de $+40^{\circ}\text{C}$ blijven functioneren in weer en wind, en onafgezien van de staat van de wegen waar de wagen wordt langsgestuurd. Bovendien laadt de accu zichzelf op tijdens het rijden.

Elke cel heeft (in geladen toestand) een elektrode van fijn verdeeld zuiver ("sponsachtig") lood (Pb) en een elektrode van lood(IV)oxide (PbO_2), die zich bevinden in een elektrolyt van ongeveer 37 massaprocent zwavelzuur (H_2SO_4). Het elektrodemateriaal is zowel voor cathode als voor anode aangebracht in en op loden platen die zelf nauwelijks aan de elektrochemische processen bijdragen. In lijnnotatie:



Meer in detail vinden volgende (half)reacties plaats bij het ontladen van de accu



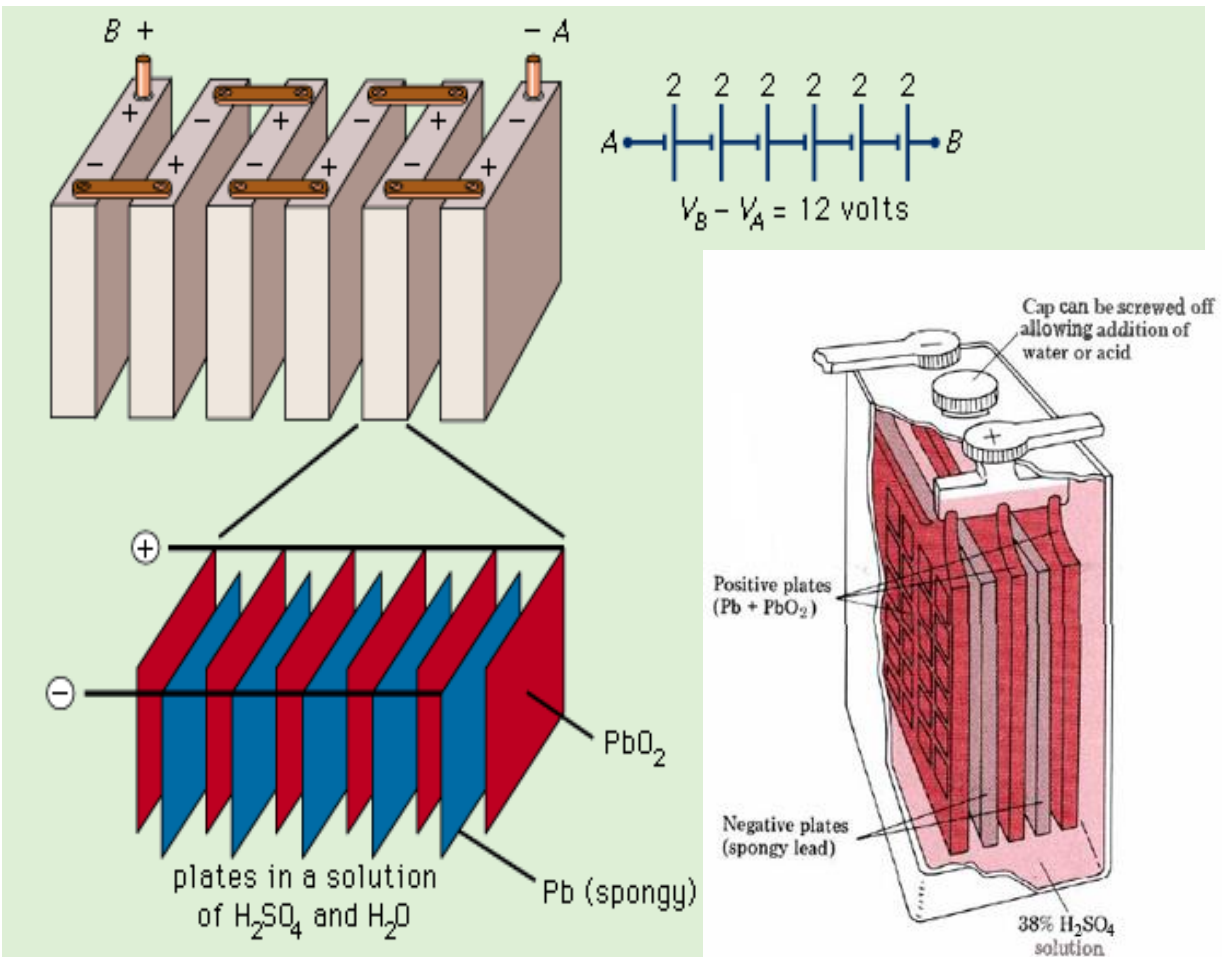
Een typische loodaccu levert een spanning op van 2V per cel en bestaat uit 6 in serie aaneengesloten cellen, wat leidt tot een totale spanning van 12V. Tijdens het ontladen van de accu wordt het zwavelzuur in de elektrolytoplossing langzaam verbruikt. Een eenvoudige manier om de resterende lading van de accu te meten is dan ook het bepalen van de densiteit van deze vloeistof. Dit gebeurt met een acidometer (Figuur 5-7). De densiteit van de vloeistof is normaal in de groene zone en onvoldoende in de rode zone. De juiste waarde van de densiteit geeft de toestand van de accu weer:

- de lading is compleet bij 31°B (graden Baumé) [$d = 1,27$]
- de accu is half opgeladen bij 22°B [$d = 1,18$]
- de accu is volledig ontladen bij 15°B [$d = 1,12$]



Figuur 5-7. Acidometer voor bepaling van de lading van een loodaccu

Door stroom doorheen de batterij te jagen wordt de reactie in de cel omgekeerd. Het lood(II)sulfaat op de loodframes van de cellen lost terug op en er komt weer meer H_2SO_4 ter beschikking in de elektrolytoplossing. Doordat de automotor via zijn alternator continu zijn batterij heropladdt, is er, behoudens tegenslag, nonchalance of schade aan de batterij, steeds een betrouwbare stroombron in de wagen aanwezig.



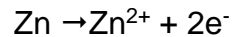
Figuur 5-8. De loodaccu

Het herladen van een dode accu houdt enig risico in. Door de dode accu met de accu van een wagen met draaiende motor te verbinden, zal er naast het herladen van batterij ook in enige mate elektrolyse van water optreden. Hierbij worden (explosief) waterstofgas en (verbranding bevorderend) zuurstofgas gevormd.

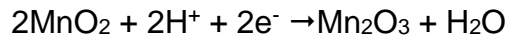
5.5.2 De zink-koolstofcel

De zink-koolstofcel (Figuur 5-9) is een zogenaamde droge batterij. Het is een opvolger van het zogenaamde Leclanché-element (met zelfde opbouw maar met een vloeibare elektrolyt). De kathode bestaat uit een massa mangaan(IV)oxide aangebracht rond een centrale grafietaaf als geleider. Het elektrolyt bestaat uit ammoniumchloride of zinkchloride. De anode is het zinken omhulsel van de cel. De batterij levert 1.5 V en is

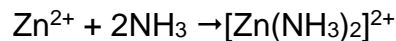
niet oplaadbaar. Chemisch gezien zal het zink geoxideerd worden tot Zn^{2+} , wat dan oplost in het elektrolyt.



Aan de andere zijde wordt MnO_2 gereduceerd tot Mn_2O_3 .



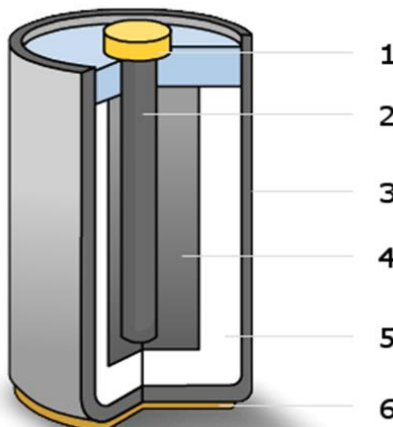
waarbij de waterstofionen afkomstig zijn van het elektrolyt, ammoniumchloride. Het vrijgekomen ammoniak complexeert aan de andere zijde de zinkionen.



De totale vergelijking is dan



Wanneer deze batterijen uitgeput geraken dienen ze snel te worden vervangen. Anders tast de elektrolyt het zinken omhulsel verder aan en begint de batterij te lekken.



Figuur 5-9. Opbouw van klassieke batterijen

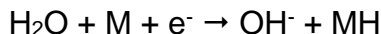
LINKS : De Zn-koolstofcel. 1. metalen afsluiting – 2. koolstofelektrode – 3. Zn omhulsel (anode) – 4. mangaan(IV)oxide – 5. ammoniumchloride als elektrolyt – 6. metalen afsluiting. **RECHTS:** de alkaline batterij.

Een alkalinebatterij (Figuur 5-9) is een variant die tot 3,5 keer meer energie levert dan de zink-koolstofcel, dankzij het vervangen van het omhulsel uit Zn door een laag Zn-poeder, met een veel groter totaal oppervlak dan het omhulsel.

5.5.3 De nikkel-metaalhydridecel

Nikkel-metaalhydride-accu's (NiMH-accu's) zijn oplaadbare batterijen op basis van nikkel en een metaalhydride. De NiMH-accu gebruikt een waterstofabsorberende legering als

anode en een kathode van nikkel-oxyhydroxide (NiOOH). De reactie aan de anode bij het opladen van de batterij is de vorming van metaalhydriden (MH)



en die aan de kathode vormt nikkeloxyhydroxide (NiOOH):



Bij het gebruik van de accu verlopen de reacties in de omgekeerde richting.

Het metaal aan de anode is een legering van meerdere metalen, meestal van het type AB₅, waarbij A bestaat uit een mengsel van rare earths (lanthaan, cerium, neodymium, praseodymium) en B uit nikkel, kobalt, mangaan en/of aluminium. KOH dient vaak als elektrolyt.

5.6. Oplossingen van de oefeningen

5.6.1 Oplossingen voor oefeningen 5.4.1.

1. $2 \text{HNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{NO} + 3 \text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{KCl} + 2 \text{CrCl}_3 + 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cl}_2$
3. $4 \text{FeS} + 7 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$
4. $4 \text{Zn} + \text{NaNO}_3 + 7 \text{NaOH} \rightarrow 4 \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \text{ (geconcent.)} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$
6. $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \text{ (verdund)} \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$
7. $\text{CdS} + \text{I}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + 2 \text{HI} + \text{S}$
8. $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} + 2 \text{NaOCl} \rightarrow 2 \text{NaBiO}_3 + 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
9. $3 \text{NaHSO}_4 + 8 \text{Al} + 3 \text{NaOH} \rightarrow 3 \text{Na}_2\text{S} + 4 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
10. $5 \text{P}_2\text{H}_4 \rightarrow 6 \text{PH}_3 + \text{P}_4\text{H}_2 \text{ (zuur milieu)}$
11. $3 \text{CuO} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cu}$

5.6.2 Oplossingen voor oefeningen 5.4.2

1. Welk van volgende species is het sterkste oxidans ? Welk het sterkste reductans ? Welke kunnen in zuur milieu door een permanganaation worden geoxideerd ? Welke kunnen worden gereduceerd door Zn poeder ? : Br⁻ / Br₂ / H⁺ / Ca / Cd

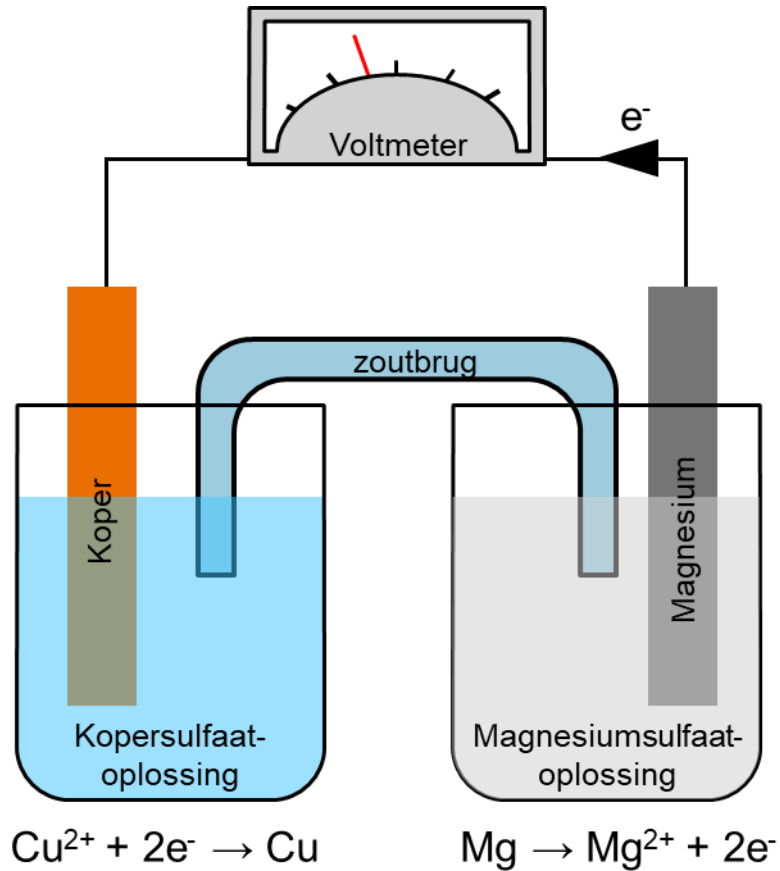
Galvanic series for these species

Ca ²⁺ /Ca	-2.87	STRONGEST REDUCTANT
Zn ²⁺ /Zn	-0.76	
Cd ²⁺ /Cd	-0.40	
H ⁺ /H ₂	+0	
Br ₂ /Br ⁻	+1.06	
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	+1.70	STRONGEST OXIDANT

2. Zoek een reagens dat wel I₂ kan reduceren tot I⁻ maar niet Cu²⁺ tot Cu.

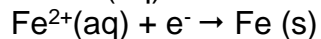
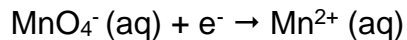
All species with a E^0 between 0.34 (Cu^{2+}/Cu) and 0.54 (I_2/I^-)

3. Teken een galvanische cel en duid alle delen aan voor volgende reactie:
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}$



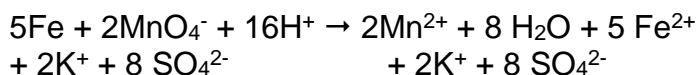
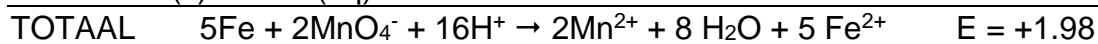
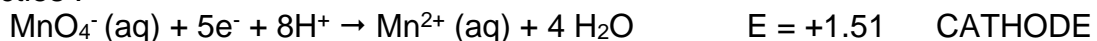
Figuur 5-10. Galvanische cel opgebouwd uit koper (als kathode) en magnesium (als anode)
 Bewerkt van Gringer en bitjungle, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

4. Beschrijf de galvanische cel die bestaat uit volgende (niet gebalanceerde) halfreacties:



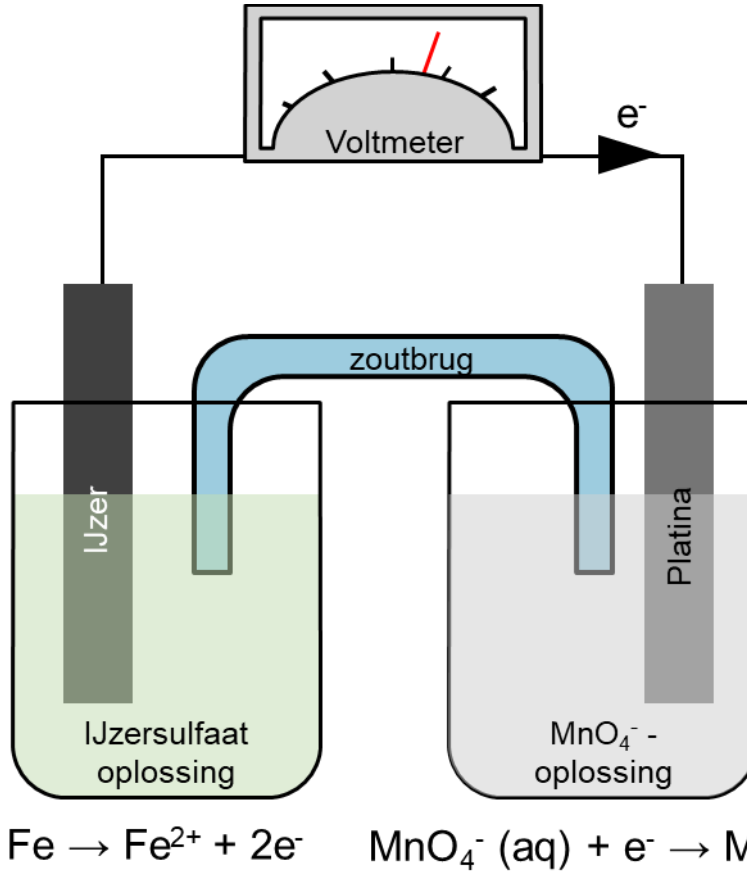
in verdund zwavelzuur.

Halfreacties :





Lijnnotatie: $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{H}_2\text{SO}_4 \parallel \text{MnO}_4^- (\text{aq}), \text{Mn}^{2+}(\text{aq}), \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt}(\text{s})$



Figuur 5-11. Galvanische cel opgebouwd uit koper (als kathode) en magnesium (als anode)
 Bewerkt van Gringer en bitjungle, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

5.7. Thermodynamica van elektrochemie : de Nernstvergelijking

De koppeling tussen thermodynamica en elektrochemie werd het eerst gemaakt door Walther Hermann Nernst (25 juni 1864 – 18 november 1941), een Duits fysicochemicus die in 1920 de Nobelprijs in Scheikunde won voor zijn werk in de thermodynamica.

Electrochemische reacties geven ons de mogelijkheid om elektrische energie te produceren met behulp van een chemische reactie. Om dit kwantitatief te benaderen, gebruiken we de Nernstvergelijking.

Om deze af te leiden, beginnen we met de beschrijving van de arbeid, te leveren door een lading in een spanningsveld met als potentiaal E .

$$E = -W/q$$

met W de arbeid, q de desbetreffende lading en E de sterkte van het spanningsveld. Wat betreft het teken: als er een positieve spanning wordt opgewekt door de galvanische cel, dan kan het systeem arbeid leveren (en dus energie verliezen). Tegelijk geldt dat deze arbeid ook gelijk is (want verlaat het systeem) aan de hoeveelheid Gibbs vrije energie (ΔG) die vrijkomt bij deze reactie:

$$W = \Delta G$$

oftewel

$$\Delta G = -qE$$

Een positieve waarde van E en een negatieve waarde voor ΔG staan immers beide garant voor een spontaan verlopen van de reactie in kwestie.

Nemen we nu als n het aantal mol elektronen dat tijdens de redoxreactie wordt overgedragen, dan geldt dat de totale lading die wordt over gedragen gelijk is aan

$$q = nF$$

met F = de constante van Faraday, zijnde de lading van een mol elektronen ofte 96 487 C/mol. Alles bij elkaar genomen leidt dit tot

$$\Delta G = -nFE$$

Onder standaardomstandigheden geldt dan :

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Deze uitdrukking geeft dus de relatie tussen de chemische potentiaalverschillen in een elektrochemische reactie en de energie die daarbij vrijkomt.

In hoofdstuk 6 hebben we reeds vermeld dater een verband bestaat tussen ΔG en de evenwichtsconstante K . Dit kan nog iets verder worden doorgetrokken, zodat we tot een

verband komen tussen de Gibbs vrije energie bij normomstandigheden (ΔG^0) en deze bij een afwijking hiervan, gegeven door een temperatuur T en niet-evenwichtscondities Q (reactiequotiënt) en waarbij R = universele gasconstante.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (Q)$$

Gaan we er nu van uit dat

$$\Delta G = -nFE \text{ en } \Delta G^0 = -nFE^0$$

dan geldt na enig omrekenen dat

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln Q$$

zodat we nu ook de redoxpotentialaal bij niet-standaardomstandigheden kunnen berekenen. Deze vergelijking is de Nernstvergelijking. Gegeven dat deze vergelijking bij 25°C kan worden omgerekend tot

$$E_{298} = E_{298}^0 - \left[\frac{8,314510 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{n \times 96485 \text{ C/mol}} \right] 2.303 \log Q$$

geldt dus ook dat

$$E_{298} = E_{298}^0 - \left[\frac{0.059}{n} \right] \log Q$$

Voorbeeld

Bereken de spanning die wordt opgewekt door een galvanische cel waarin volgende (niet gebalanceerde) halfreacties plaatsvinden:



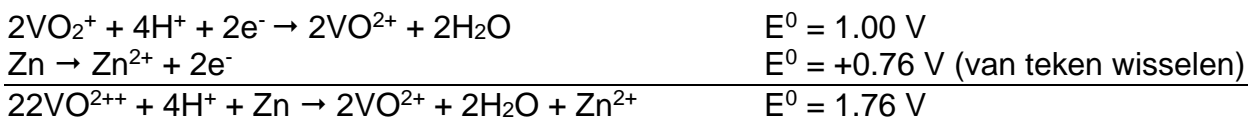
onder volgende condities:

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$[\text{VO}_2^+] = 2.0 \text{ M}, [\text{VO}^{2+}] = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ M}, [\text{H}^+] = 0.50 \text{ M}$$

In eerste instantie werken we hiervoor de redoxreactie uit, om tot een algemeen verschil in redoxpotentialaal te komen.



Berekenen we nu de potentialaal via de Nernstvergelijking, dan geldt

$$E = E^0 - \left[\frac{0.059}{n} \right] \log Q$$

$$E = E^0 - \left[\frac{0.059}{2} \right] \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{VO}^{2+}]^2}{[\text{VO}_2^+]^2[\text{H}^+]^4} \right)$$

$$E = 1.76 - (0.0592)/2 * \log (4 \cdot 10^{-5}) = 1.89 \text{ V}$$

5.8. Oefeningen en vragen

1. Terminologie

- a. anode
- b. kathode
- c. redoxpotentiaal
- d. zoutbrug
- e. galvanische reeks
- f. NiMH batterij
- g. graden Baumé

2. Oefening: Balanceer een redoxreactie volgens de specifieke methode.

3. Oefening: Geef een volledige beschrijving van een galvanische cel uitgaande van de bijbehorende redoxreactie.

4. Leg de werking uit van de loodaccu – de zink-koolstofbatterij – de NiMH batterij.

5. Leid de Nernstvergelijking af en leg uit waarvoor we die gebruiken.

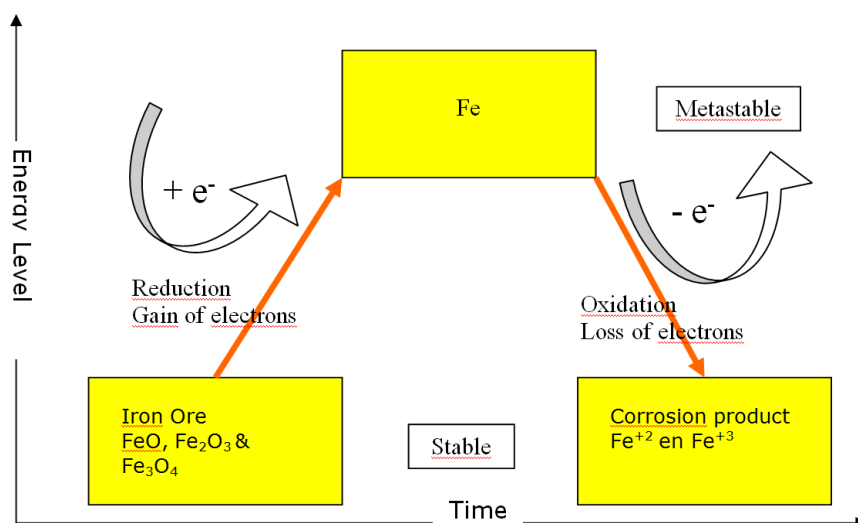
Hoofdstuk 6. Corrosie

τὸ δ' ἐκ γῆς αὐτῶ μειχθέν,
ὅταν παλαιουμένῳ διαχωρίζησθον
πάλιν ἀπ' ἀλλήλων,
ἐκφανῆς καθ' αὐτὸ γιγνόμενον ἰὸς λέγεται

6.1.1 Enkele inleidende concepten

Het roesten van metalen is al bekend vanaf het gebruik van metalen zelf. De Grieken, zoals zo vaak aan de bron van de vragen in de modern wetenschap, vroegen zich al af wat roest was – en ze gaven ook een antwoord: in zijn *Timaeus* (59c) definieerde Plato (428 – 348) roest als de aarde-achtige component die zich uit een metaal afscheidde. 2000 jaar later baseerde de Duitse wetenschapper Georgius Agricola (24 maart 1494 – 21 november 1555) zich op hetzelfde principe in zijn werk *De natura fossilium*: “IJzerroest (Latijn: ferrugo of rubigo) is het zich afscheiden van metallisch ijzer.” Niets is minder waar, natuurlijk.

In moderne beschrijvingen is corrosie een elektrochemische reactie van een materiaalsoort, meestal een metaal, in respons op zijn omgeving, waardoor de kwaliteiten van het materiaal afnemen. We kennen verschillende vormen. Chemische corrosie is het gevolg van van een direct reageren van verschillende elementen met mekaar, vaak bij zeer hoge temperaturen. We zullen er hier niet verder over uitweiden. Mechanische corrosie is corrosie die veroorzaakt wordt door spanningen en stress binnen materialen. We kunnen het ook stresscorrosie noemen. Ook dit zou ons te ver leiden. Waar we wel over kunnen spreken is elektrochemische corrosie bij lage temperaturen en vochtige omstandigheden (natte corrosie), vermits een niet te vergaande behandeling slechts een toepassing vergt van de geziene begrippen rond elektrochemie.



Figuur 6-1. Corrosie is het terugkeren van het metaal naar zijn natuurlijke (geoxideerde) toestand
Bron: De Baere, 2010

Corrosie hoeft niet altijd negatief te zijn. Een voorbeeld waarin een minimum aan corrosie zelfs gewenst is, betreft het vormen van de passivatielaag bovenop een voorwerp uit

roestvast staal of aluminium. Deze laag is een oxidatielaag die echter alle onderliggende delen zo goed afsluit van zuurstof dat verdere corrosie wordt verhinderd.

Van nature uit (in ertsen) komen metalen overigens voornamelijk voor in hun oxiden- of sulfidenvorm, d.w.z. in een meer geoxideerde toestand dan het zuivere metaal. Extractie van het metaal uit het erts vereist een reductie van de metaalionen tot ongeladen metaalatomen, wat een endergonische transformatie is: de inwendige energie stijgt, de enthalpie stijgt, en de Gibbs vrije energie ook. Een vrij metaal komt daardoor voor in een metastabiele toestand (Figuur 6-1) en zal, indien met rust gelaten, spontaan naar de stabielere, geoxideerde vorm terugkeren. Het is deze drang om elektronen af te staan die dient als drijvende kracht achter alle corrosieprocessen, uitgenomen dan bij de edelste metalen zoals goud en platina.

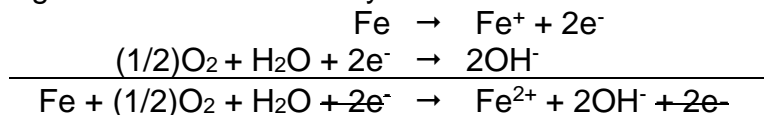
6.1.2 De ijzer-corrosiecel

Zoals voor andere galvanische cellen vereist ook corrosive (of, meer specifiek, het bestaan van een corrosiecel) de aanwezigheid van vier elementen: een anode, een cathode, een metallische verbinding tussen beide en een elektrolyt.

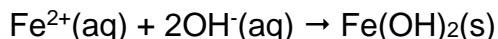
Figuur 6-2 geeft de processen weer zoals ze zich afspelen in een druppel water aan het oppervlak van een stalen plaat die aan het corroderen is. Deze druppel is voldoende om een (kleine) corrosiecel te vormen. Het water treedt op als elektrolyt. De anode is gelegen in het midden van de waterdruppel. Metallisch ijzer wordt er geoxideerd :



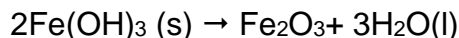
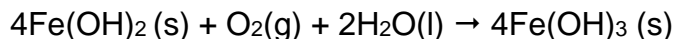
De ijzerionen gaan in oplossing en de elektronen verplaatsen zich via de metalen plaat naar de kathodeplaatsen aan de rand van de druppel. Deze elektronen zijn voldoende om water en zuurstofgas te combineren tot hydroxide-anionen:

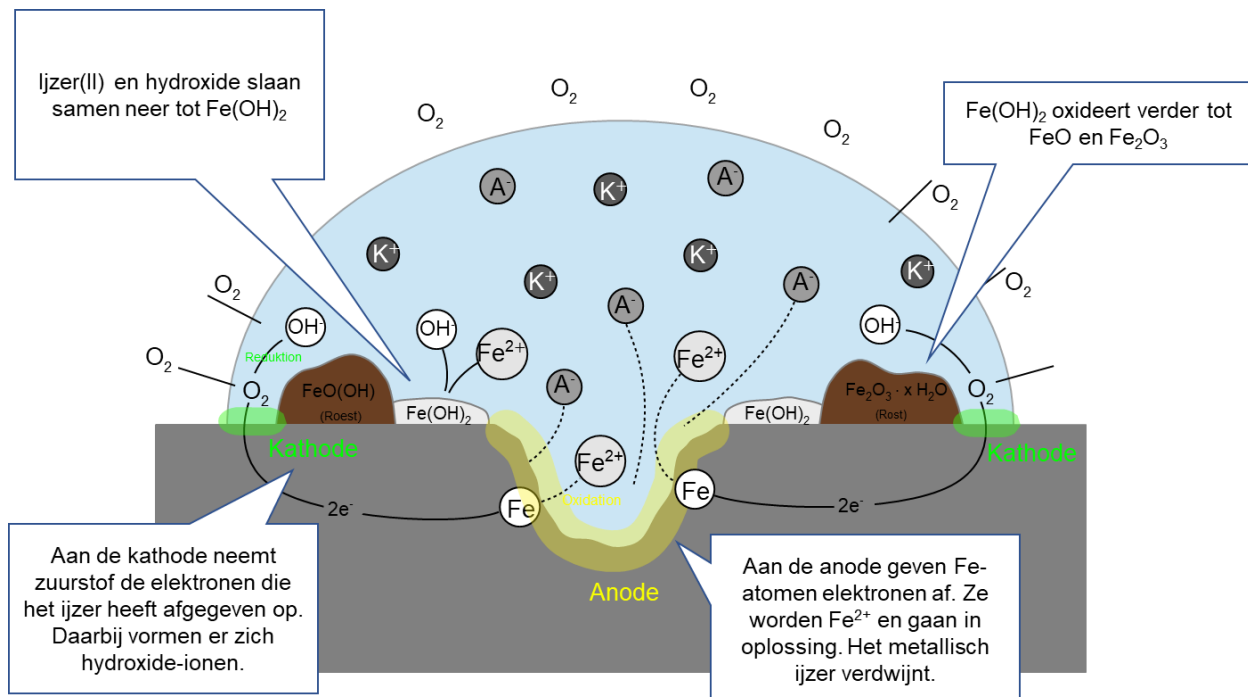


Het slecht oplosbare ijzer(II)hydroxide slaat vervolgens neer:



Oxidatie van de bekomen neerslag leidt dan in eerste instantie tot ijzer(III) hydroxide en daarna tot het eigenlijke roest, ijzer(III)oxide:





Figuur 6-2. Corrosiecel aan de oppervlakte van een voorwerp uit ijzer
 Bewerkt van figuur in publiek domein (<https://freesvg.org/rosten-mit-ionen-und-beschriftung>)

6.1.3 Het elektrochemisch gedrag van water: het Pourbaixdiagram

Bij de studie van pH in de cursus Chemie hebben we al laten zien hoe men kan uitrekenen onder welke voorwaarden zure, neutrale en/of basische vormen van een zuur of base dominant zijn. Met behulp van de Nernstvergelijking kunnen we dit nu verderzetten en niet alleen aangeven of de zure dan wel de basische vorm van een stof dominant is, maar ook de gereduceerde of de geoxideerde vorm.

Grondlegger hiervan is Marcel Pourbaix (1904-1998), een van geboorte Russisch scheikundige die in 1927 zijn diploma behaalde aan de ULB. De naar hem genoemde pourbaixdiagrammen geven voor een bepaalde stof aan, welke vorm (ion, oxidatietrap, verbinding met zuurstof of hydroxide in waterige oplossing,...) er dominant is bij een gegeven pH (op de X-as) en een gegeven elektrochemische potentiaal (op de Y-as). Meestal wordt het pourbaixdiagram van een metaal ook weergegeven in een combinatie met dat van water (Figuur 6-3).

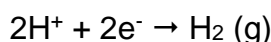
Voor water kunnen we stellen dat de molecule stabiel is tussen de twee zwarte lijnen op Figuur 6-3. Boven de bovenste lijn is de redoxpotentiaal van de omgeving zo hoog, dat de watermolecule spontaan ontbindt en zuurstofgas vormt (oxidatie van water tot zuurstof); beneden de onderste lijn krijgen we de reductie van protonen tot waterstofgas. Dit geldt ook voor een waterige oplossing, waarbij deze dus enkel tussen beide lijnen stabiel is. We weten ook dat door autoprotolyse van water er protonen en hydroxide-ionen gevormd worden, en dat er onder zure omstandigheden meer van de eerste soort aanwezig zijn, en onder basische omstandigheden meer van de tweede soort. Dit wordt

aangegeven door de namen van beide ionen te afficheren op de blauwe vlakken in Figuur 6-3.

De vergelijking van deze twee lijnen kan rechtstreeks worden afgeleid uit de Nernstvergelijking:

$$E = E^0 - \left[\frac{0.059}{n} \right] \log Q$$

Voor de reductie van protonen tot waterstofgas (de onderste lijn) geldt dan, per definitie, een E^0 van 0.000 V bij 25°C, een partiële druk voor waterstofgas $p(\text{H}_2)$ van 1 atm en een waterstofconcentratie van 1 M (= een pH van 0). Vormen we de Nernstvergelijking om met de specifieke uitdrukking van Q voor de reactie in kwestie



dan bekomen we

$$E = E^0 - \left[\frac{0.059}{n} \right] \log \left(\frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

Rekenen we dit verder om, dan verkrijgen we:

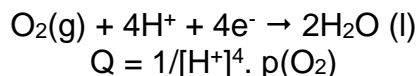
$$E = E^0 - (0.059/2) \cdot \log(p(\text{H}_2)) + (0.059/2) \cdot [2 \log([\text{H}^+])]$$

Bij simplificatie waarbij we stellen dat de partiële druk van H_2 altijd 1 atm is, en met $\text{pH} = -\log([\text{H}^+])$:

$$E = E^0 - (0.059/2) \cdot \log(1) - (0.059) \cdot \text{pH}$$

$$E = -0.059 \cdot \text{pH}$$

Voor de oxidatie van water tot zuurstof aan de andere kant, weerom met simplificatie dat de partiële druk van zuurstof ($p(\text{O}_2)$) gelijk is aan 1 atm en voor de reactie



wordt de Nernstvergelijking :

$$E = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - (0.059/4) \cdot \log(1/([\text{H}^+]^4 \cdot p(\text{O}_2)))$$

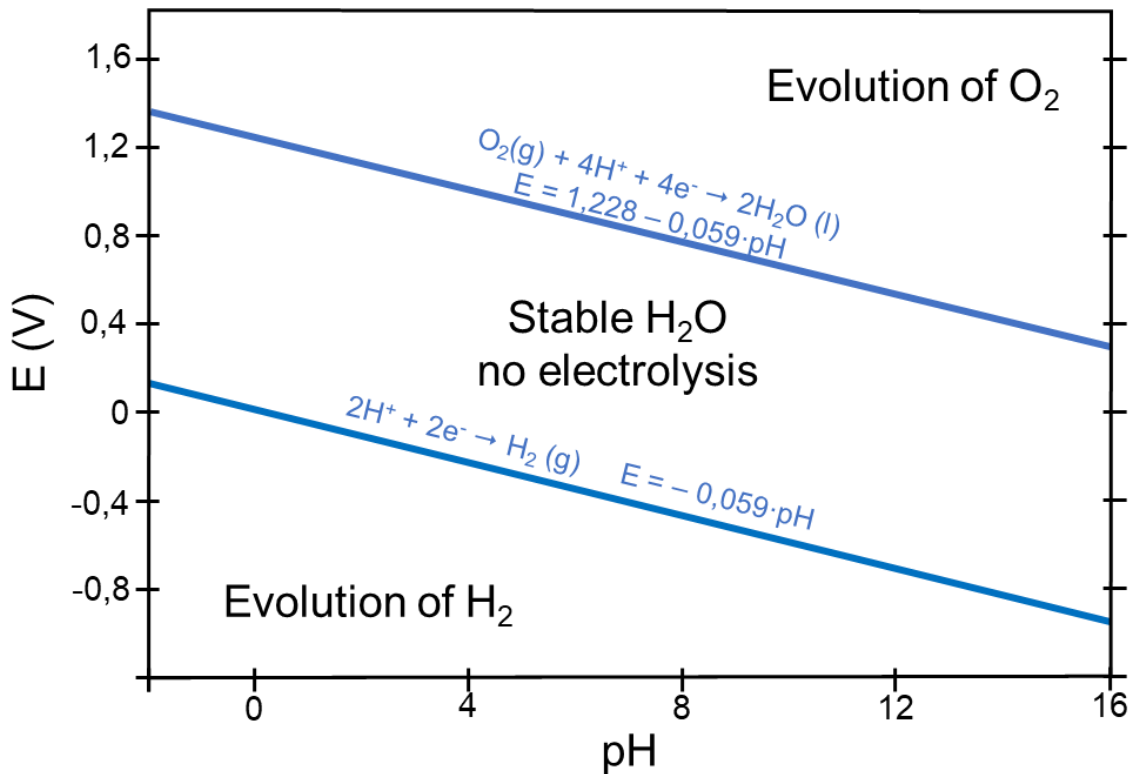
$$E = 1.228 - (0.059/4) \cdot \log(1/([\text{H}^+]^4))$$

$$E = 1.228 - (0.059/4) \cdot 4 \cdot \text{pH}$$

$p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$
definitie pH

en dus:

$$E = 1.228 - 0.059 \text{pH}$$

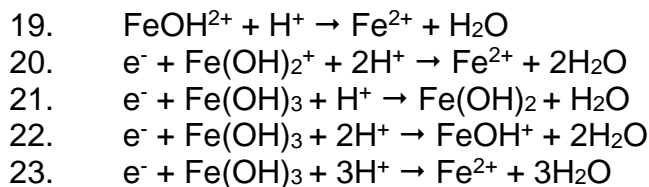


Figuur 6-3. Vereenvoudigd Pourbaixdiagram van water

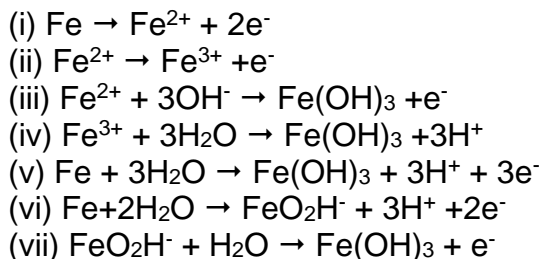
6.1.4 Het chemisch gedrag van ijzer en zijn Pourbaixdiagram

Een dergelijk pourbaixdiagram zou nu ook kunnen worden opgesteld voor ijzer, de belangrijkste component in staal. Echter, het aantal reacties dat dan kan optreden, is zeer ruim:

1. $2 e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$
2. $4 e^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$
3. $2 e^- + Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Fe + 2H_2O$
4. $2 e^- + Fe^{2+} \rightarrow Fe$
5. $2 e^- + Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe + 3H_2O$
6. $e^- + Fe(OH)_3 + H^+ \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$
7. $e^- + Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$
8. $Fe(OH)_3 + H^+ \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$
9. $e^- + Fe(OH)_3 \rightarrow Fe(OH)_3^-$
10. $Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$
11. $Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$
12. $e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$
13. $Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeOH^+ + H^+$
14. $FeOH^+ + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^+$
15. $Fe(OH)_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3^- + H^+$
16. $Fe^{3+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^+$
17. $FeOH^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$
18. $Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + H^+$



Meestal wordt er gebruik gemaakt van een meer beperkte set reacties:



en dit leidt tot het vereenvoudigd diagram in Figuur 6-4 (wat je niet moet kunnen tekenen, wel interpreteren). Hierbij geldt:

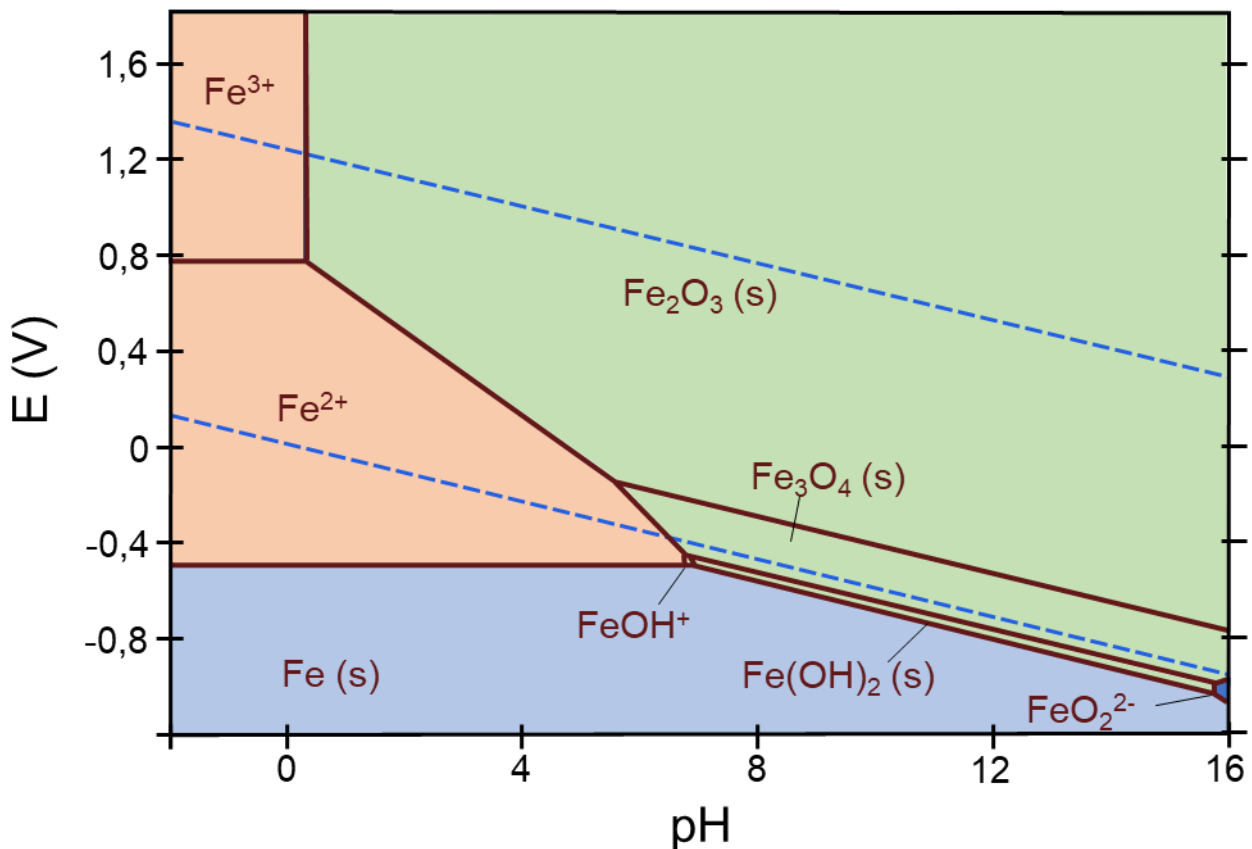
- elk punt geeft weer welke vorm er het meest stabiel is bij die potentiaal en die pH. Bij een $E = 0.8 \text{ V}$ en een pH van 14 is dit bv. $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- alles wat buiten de stabiele zone van water ligt kan ook niet bestaan vermits het oplosmiddel er niet stabiel is.
- de sterkste oxidantia vind je bovenaan de grafiek, de sterkste reductantia onderaan.
- een vorm die voorkomt bij een bepaalde pH-range en bij alle mogelijke potentialen vertoont geen redoxgedrag bij die pH-range.

Tevens geeft Figuur 6-4 aan waar er "Immunity", "Corrosion" en "Passivity" (zie verder, paragraaf 6.1.5) optreden. Immunity wil zeggen dat het metaal onder die omstandigheden niet corrodeert; bij "Corrosion" gebeurt dit uiteraard wel. "

Pourbaixdiagrammen geven zo een redelijk inzicht in het gedrag van metalen in potentieel corrosieve omstandigheden. Nadelen aan deze benadering zijn:

- het feit dat thermodynamische instabiliteit nog niet wil zeggen dat de reactie ook nog voldoende snel zal verlopen om van enig praktisch belang te zijn;
- dat er enkel wordt gewerkt met onrealistische concentraties van reagentia en producten;
- dat de diagrammen enkel spreken over zuivere metalen, terwijl in de praktijk meestal met legeringen gewerkt wordt.

Desalniettemin worden pourbaixdiagrammen met goed resultaat in de praktijk gebruikt.



Figuur 6-4: Vereenvoudigd Pourbaixdiagram voor ijzer in water bij 25°C en een ijzerionconcentratie van 0.001 molaal

Oranje: Corrosiezone; groen: passiveringszone; blauw: immuniteitszone

Bron: bewerkt van Metallos, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

Oefening

Even een test op het interpreteren van het diagram:

Zoek op het diagram (antwoord tussen haakjes)

- de chemische vorm van ijzer die het sterkst oxiderend is bij pH 4 (Fe^{3+})
- de sterkst reducerende vorm van ijzer (Fe , bij alle pH's)
- de vorm van ijzer die dominant is in een neutrale oplossing bij een potentiaal van 0.00 V (Fe^{3+})
- de standaardredoxpotentiaal van Fe^{2+} naar Fe (ongeveer -0.6 V)

6.1.5 Passivering

“Passivity” (passivering) wil zeggen dat het metaal een stabiele laag van een oxide of een hydroxide vormt op zijn oppervlak, dat de onderliggende delen dan beter zal beschermen tegen verdere corrosie. Voor ijzer gaat het dan voornamelijk om een $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -laag. De weerstand van corrosie van INOX-staal, tantaal, titanium en van vele zink- en aluminiumlegeringen is hierop gebaseerd. We onderscheiden twee vormen:

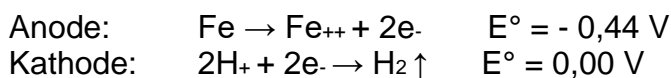
- In geval van Al corrosie vormt er zich een beschermende ondoordringbare laag, zodat het elektrolyt niet meer in contact kan komen met het Al en de corrosie stopt. Dit is de passieve (gepassiveerde) corrosie.
- In geval van het roesten van ijzer vormt het corrosieproduct (roest) geen beschermende laag. Roest is poreus, en de corrosie kan zich onder de roestlaag verderzetten. Dit is actieve corrosie.

Roestvrij – of liever: roestvast – staal bevat legeringselementen die met zuurstof een beschermende oxidelaag vormen. Het gaat hier vooral over chroom: het typische roestvaste staal (F: *acier inoxydable*, vandaar de afkorting inox) bevat bij definitie 10,5-11% chroom en maximaal 1.2% koolstof. Op het belang van koolstof komen we in het volgende hoofdstuk nog verder terug. Het chroom in inox vormt aan het oppervlak een passivatielaag die bestaat uit chroom(III)oxide. Deze laag kan men niet waarnemen met het blote oog, maar is ondoordringbaar voor water en zuurstof, waardoor er onder deze laag geen corrosie meer optreedt.

Bij passief roestvast staal is er inderdaad zo een laag gevormd; bij actief roestvast staal niet. Het is verder niet altijd duidelijk hoe de chemische samenstelling van een staallegering bijdraagt tot de roestwerende eigenschappen ervan. De beschermende laag zal zich ook niet vormen in afwezigheid of bij een tekort aan zuurstof, bijvoorbeeld in zeewater; of wanneer het oppervlak blootstaat aan een sterke stroming. Ook in spleten en pittings (zie verder), waar zuurstof niet voldoende kan diffunderen tot aan het metaal, vormt er zich geen passivatielaag, waardoor het metaal daar blijft doorroesten.

6.1.6 Corrosie in zuur milieu

Bij contact tussen een metaal (bv. ijzer, Figuur 6-5) en een oplossing van een sterk zuur treedt er ook corrosie op, met volgende halfreacties:



In gesloten ruimtes is er zelfs explosiegevaar als gevolg van een van de corrosieproducten (welk ?).

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

**Figuur 6-5. Corrosie van ijzer onder invloed van zoutzuur (HCl).
Identificeer zelf de verschillende onderdelen van deze galvanische cel, bij wijze van oefening.**

Dit geldt voor alle metalen die gerangschikt zijn onder waterstof, en de reactie zal heviger zijn naarmate het metaal lager gerangschikt is. Eveneens is de reactie mogelijk met alle zuren: het volstaat dat men over waterstofatomen beschikt die kunnen gereduceerd worden.

Een aantal metalen passivert ook onder zure omstandigheden aan het oppervlak, bv. magnesium, aluminium en zink. Maar deze bescherm laag mag niet overschat worden. Zink (gepassiveerd) bijvoorbeeld weerstaat goed aan neutraal of licht zuur water, maar met een $\text{pH} < 4$ wordt deze weerstand onvoldoende. Bovendien zijn bepaalde ionen zoals Cl^- in staat om deze gepassiveerde laag te vernietigen, wat de problemen verklaart van inox-staal in zeewater.

Opmerking: zoals we gezien hebben in het hoofdstuk over zuren en basen is de actie van een zuur of base afhankelijk van de aanwezigheid van water. Een zuiver zuur, zonder water, is niet in staat om metalen aan te tasten. Daardoor kan zuiver HNO_3 bv. vervoerd worden langs aluminiumpijpen, of zwavelzuur langs pijpen in gewoon staal. De meeste zuuroplossingen zijn echter hygroscopisch (trekken water aan uit de omgeving), zodat die zuiverheid slechts heel beperkt geldig is.

6.2. De kinetiek van corrosie: Faraday's wetten

Om ook een schatting te kunnen maken van de snelheid waarmee corrosie gebeurt, kunnen we gebruik maken van de wetten van Faraday. Deze wetten geven het verband weer tussen een elektrische lading en een hoeveelheid massa die door de bijbehorende elektrochemische reactie wordt vrijgesteld.

Eerste wet van Faraday: de massa van de producten die in een elektrochemische reactie aan een electrode worden gevormd is evenredig met de hoeveelheid geleverde stroom.

$$m \sim It \text{ of } m = ZIt$$

met I = stroom (in A), t = tijd (in seconden) en m = massa van het product in g. Z is een proportionaliteitsconstante en komt overeen met de massa van een stof die gevormd is door 1 ampere-seconde oftewel 1 coulomb aan lading.

Tweede wet van Faraday: De massa's van verschillende producten die worden gevormd door gelijke hoeveelheden elektriciteit zijn evenredig met de verhouding tussen de molaire massa en het aantal elektronen in een bepaalde reactie.

$$m \sim Z \sim M/n \text{ of } Z = k.M/n$$

met m = massa product in g, M = molaire massa's (in g/mol), n = aantal elektronen en Z = (opnieuw) voornoemde proportionaliteitsconstante.

Wanneer we beide wetten van Faraday combineren, dan krijgen we:

$$m = k \frac{M}{n} It \quad \text{oftewel} \quad m = \frac{1}{F} \frac{M}{n} It$$

waarbij F = Faradayconstante.

Berekenen we nu bv de hoeveelheid metaal die per tijdseenheid wegreageert in een corrosieproces:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{MI}{nF}$$

Delen we dan door A , de blootgestelde oppervlakte:

$$\frac{dm}{Adt} = \frac{MI}{nFA} \quad \text{of} \quad \frac{dm}{dt} = \frac{AMi}{nF}$$

waarbij $i = I/A$ = de stroomdichtheid in A/m².

Gezien nu ook geldt :

$$m = \rho \cdot d \cdot A$$

(met m = massa, ρ = densiteit, d = dikte van de weggereageerde laag en A = oppervlak waarop de reactie zich heeft afgespeeld), kunnen we uit het massaverlies nu ook de corrosiediepte (= d) berekenen:

$$\frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{M}{nF\rho} i$$

Enkele conversies voor corrosiesnelheden staan opgegeven in Tabel 6-1 en Tabel 6-2.

Tabel 6-1. Conversie tussen stroomdensiteit (in mA/cm²), massaverlies (g/ (m².dag) en penetratie (mm/jaar of milli-inch per jaar (mpy)) voor alle metalen (gegeven molaire massa M en aantal overgedragen elektronen n).

	mA cm⁻²	mm jaar⁻¹	mpy	g m⁻² dag⁻¹
mA cm ⁻²	1	3.28 M n ⁻¹ dag ⁻¹	129 M n ⁻¹ dag ⁻¹	8.95 M n ⁻¹
mm jaar ⁻¹	0.306 n dag M ⁻¹	1	39.4	2.74 dag
mpy	0.00777 n dag M ⁻¹	0.0254	1	0.0694 dag
g m ⁻² dag ⁻¹	0.112 n M ⁻¹	0.365 dag ⁻¹	14.4 dag ⁻¹	1

Opm. de tabel moet van links naar rechts gelezen worden bv.

$$1 \text{ mA cm}^{-2} = (3.28 \text{ M n}^{-1} \text{ dag}^{-1}) \text{ mm jaar}^{-1} = (129 \text{ M n}^{-1} \text{ dag}^{-1}) \text{ mpy} = (8.95 \text{ M n}^{-1}) \text{ g m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$$

Tabel 6-2. Conversie tussen stroomdensiteit (in mA/cm²), massaverlies (g/ (m².dag) en penetratie (mm/jaar of mpy) voor staal

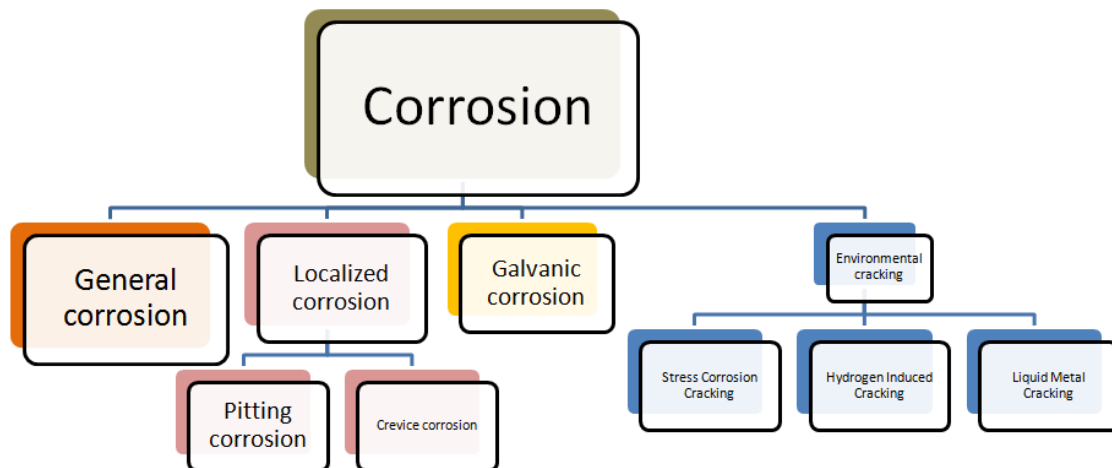
	mA cm⁻²	mm jaar⁻¹	mpy	g m⁻² dag⁻¹
mA cm ⁻²	1	11.6	456	249
mm jaar ⁻¹	0.0863	1	39.4	21.6
mpy	0.00219	0.0254	1	0.547
g m ⁻² dag ⁻¹	0.00401	0.0463	1.83	1

Opm. de tabel moet van links naar rechts gelezen worden bv.

$$1 \text{ mA cm}^{-2} = 11.6 \text{ mm jaar}^{-1} = 456 \text{ mpy} = 249 \text{ g m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$$

6.3. Verschillende vormen van corrosie

Er bestaan verschillende types van corrosie, waarvan we er hier slechts enkele uitkiezen. De onderverdeling gebeurt op basis van de NACE basic corrosion classes, voorgesteld in Figuur 6-6.



Figuur 6-6. Onderverdeling van verschillende corrosievormen

6.3.1 Algemene corrosie

Uniforme corrosie bestaat uit een corrosieve aanval die over het gehele oppervlak (of een substantieel deel ervan) op een gelijkelijke manier plaatsvindt (Figuur 6-7). Het materiaal verliest dikte over de gehele oppervlakte tot het ergens te dun blijkt te zijn geworden. Dit is de belangrijkste vorm van corrosie, op basis van de hoeveelheid verloren materiaal.

We onderscheiden drie categorieën:

1. De corrosiesnelheid hangt rechtstreeks af van het metaal en de omgeving. Bv. zwart staal in zuurstofrijk zout water.
2. Er vormt zich een passivatielaag die de corrosiesnelheid van het metaal sterk vertraagt, maar niet volledig stopt. De mate van bescherming van de passivatielaag hangt af van de omgeving.
3. De corrosiesnelheid is laag genoeg onder de gegeven omstandigheden dat het metaal als immuun kan beschouwd worden.



Figuur 6-7. Algemene corrosie in de ballasttanks van de Algoma Guardian, 25/09/2009

6.3.2 Pitting

Putcorrosie of pitting (Figuur 6-8) ontstaat ten gevolge van een zeer lokaal beperkte, maar diep indringende corrosie-aanval, die een snelle reductie van de metaaldikte met zich meebrengt. Het is een vorm van plaatselijke corrosie waarbij holten of gaten, gewoonlijk putten genoemd, in het materiaal worden gevormd. Putcorrosie wordt als gevaarlijker beschouwd dan uniforme corrosie, aangezien zelfs een kleine, smalle put met minimaal metaalverlies een volledig technisch systeem kan laten falen. In vergelijking met uniforme corrosie kan de afname van de dikte, zij het op een kleine oppervlakte, 10 tot 100 keer sneller verlopen.

Pitting kan worden veroorzaakt door de aanwezigheid van niet-uniformiteiten in de metalen structuur, of door opgeloste zuurstof- of chlorideconcentratie in water. Aangenomen wordt echter dat de meest voorkomende oorzaak van putjesvorming de vorming is van kleine kathodische plekken omgeven door een normaal metalen oppervlak. Zodra putvorming begint, dringt deze normaal gesproken vanaf het oppervlak naar beneden in verticale richting en kan verschillende vormen aannemen. Putjes hebben meestal een kleine opening, hoewel ze ook een grote diameter kunnen hebben en halfbolvormig of komvormig kunnen zijn. Hun uiterlijk varieert van geïsoleerde plekken tot een ruw oppervlak gevormd door een cluster van dicht bij elkaar geplaatste putjes. Afgezien van plaatselijk verlies van dikte, kunnen corrosieputten ook schadelijk zijn door spanningen in de metalen structuur teweeg te brengen en spanningscorrosie aan de basis van de put te veroorzaken.

Deze variatie in grootte of uiterlijk maakt het moeilijk om pitting te identificeren. Het is ook moeilijk om de mate van putvorming te kwantificeren omdat het moeilijk is om de diepte

en het aantal putten te meten. Het is ook moeilijk om pitting te voorspellen, omdat het geleidelijk in de loop van de tijd of plotseling kan optreden.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.



Figuur 6-8. Putcorrosie

Links: Vormen van pitting corrosie (Bron: ASTM-G46 - Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.). Rechts: Putcorrosie in de praktijk (Brent Verhoeven, CC BY-SA 4.0)

Legeringen die het meest gevoelig zijn voor pitting zijn vaak diegene, waar de corrosieweerstand wordt bepaald door de aanwezigheid van een passivatielaag (vb. roestvast staal, nikkellegeringen, aluminiumlegeringen). Metalen en legeringen die eerder uniform corroderen, zullen niet (of in zeer beperkte mate) te lijden hebben van pitting. Zo zal een koolstofstaal uniform corroderen in zeewater, terwijl roestvast staal pitting zal vertonen.

6.3.3 Spleetcorrosie

Spleetcorrosie treedt op in speten of vernauwingen die met een vloeistof gevuld zijn, en waar zuurstof (bv. door beperking van de diffusie) weinig beschikbaar is. Daardoor wordt de metaalplaat op die plaats een anode, en vormt er zich bovendien geen passivatielaag.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

Figuur 6-9. Spleetcorrosievormen

Spleetcorrosie treedt o.a. op bij dichtingsringen of onder beschadigde verflagen. Ook een roestneerslag van ijzeren voorwerpen of andere onzuiverheden op een roestvast stalen oppervlak kunnen beetje bij beetje een aantasting veroorzaken

6.3.4 Galvanische corrosie

Galvanische corrosie (Figuur 6-10) gebeurt dan weer wanneer twee metalen met verschillende redoxpotentiaal in contact staan met elkaar, in een corrosief elektrolyt.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

Figuur 6-10: Vorming van een galvanische cel door het aaneenschakelen van twee metalen

Men zal bij montages in een agressief medium het gebruik van verschillende metalen vermijden, vooral als het minst edele metaal klein is in oppervlakte t.o.v. het meer edele metaal. Het risico op dit soort van corrosie is bijzonder groot als er kans is op een combinatie met spleetcorrosie. Daarom mag men nooit geschroefde verbindingen maken met twee verschillende metalen

Galvanische corrosie kan men herkennen aan het feit dat slechts één metaal corrodeert en dat de grootste concentratie van de corrosie zich het dichtst bij het gemeenschappelijke oppervlak bevindt. Hoe groter het potentiaalverschil, hoe groter de kans op corrosie en hoe sneller zij werkt. galvanische corrosie in lucht wordt vermeden door de twee metalen elektrisch van elkaar te isoleren.



Figuur 6-11. Galvanische corrosie door contact tussen twee verschillende staalsoorten (inox bouten en stalen plaat). Source: D3j4vu at en.wikipedia

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

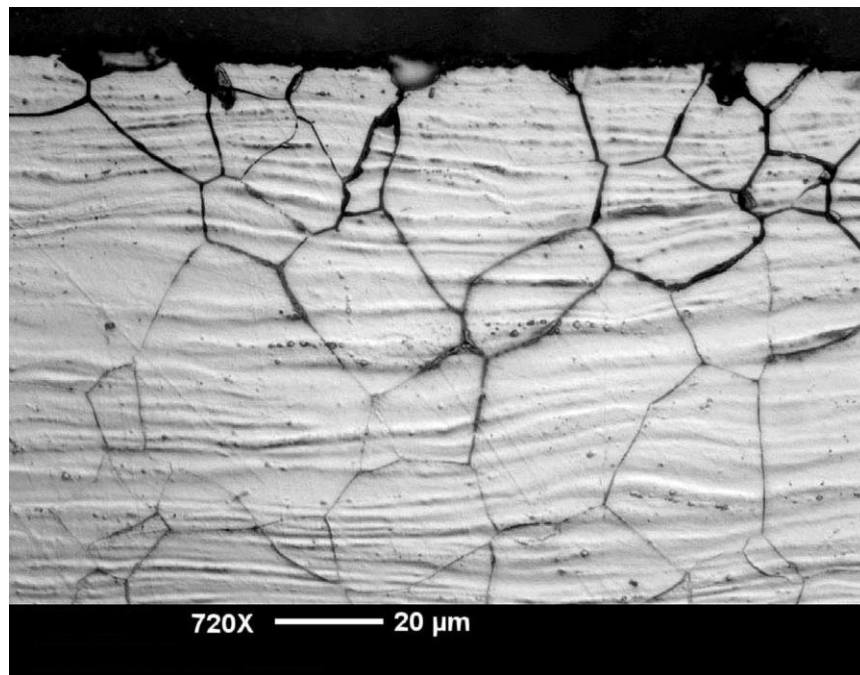
Figuur 6-12. Corrosie in een koppeling tussen een gegalvaniseerde buis en een koperen buis in een waterleiding.

Bron: www.corrosionblog.com

6.3.5 Interkristallijne corrosie

Interkristallijne of intergranulaire corrosie komt voor in de scheidingszones van de kristallen en dan vooral bij bepaalde inoxsoorten. Dit is een vorm van corrosie waarbij de

grenzen van korrels van het materiaal meer vatbaar zijn voor corrosie dan de korrels zelf. Deze situatie kan zich voordoen in corrosiebestendige legeringen, zodra de corrosiewerende elementen (Cr, Al, ...) in de de korrelgrenzen zijn uitgeput. In nikkellegeringen en austenitische roestvaste stalen, waar chroom wordt toegevoegd voor corrosiebestendigheid, zorgt het mechanisme voor een precipitatie van chroomcarbide aan de korrelgrenzen en de vorming van chroom-arme zones vlak aan aan de korrelgrenzen . Ongeveer 12% chroom is minimaal nodig voor het creëren van een zeer dunne passivatielaag. Deze passieve film beschermt het metaal van corrosieve omgevingen. Bij selectieve uitloging van Cr zal dus deze bescherming beginnen wegvallen.



Figuur 6-13. Intergranulaire corrosie in austenitisch koud gerold roestvast staal
BronL Antkyr, Wikimedia, CC BY-SA 3.0

Deze zones kunnen ook optreden als plaatselijke galvanische koppels, met als gevolg lokale galvanische corrosie. Dit gebeurt wanneer het materiaal te lang wordt verwarmd tot een temperatuur van ongeveer 700 °C, bv. tijdens lassen. Dit heet dan lasverval. Dit kan in roestvast staal worden voorkomen:

- door toevoeging van titanium, niobium of tantaal (zodat er titaniumcarbide, niobiumcarbide en tantaalcarbide gevormd wordt in plaats van chroomcarbide),
- door het verlagen van het gehalte aan koolstof in het staal tot onder 0.02%, of
- door het hle stuk te verhitten tot boven de 1000°C en het vervolgens in water te laten "schrikken", zodat het chroomcarbide oplost in de korrels en dus niet neerslaat;
- door de te lassen delen dun genoeg te kiezen zodat de metalen na het lassen voldoende snel afkoelen en er weer geen chroomcarbide neerslaat.

6.3.6 Corrosie door mechanische spanningen

Deze vorm van corrosie treedt op bij vervormingen van metalen in een agressief milieu. Er is geen verwijdering van materiaal maar er vormen zich kleine scheurtjes. Ook interne spanningen in het metaal door temperatuursafhankelijke of mechanische spanningen spelen hierbij een rol. Het corrosieve milieu en de spanningen die tot scheurvorming leiden, verschillen per materiaal. Indien ofwel de omgevingsfactoren ofwel het corrosief milieu ontbreekt, komt deze vorm van corrosie niet voor of althans in veel beperktere vorm. Praktisch alle metalen zijn gevoelig aan dit soort van corrosie.

Ook metaalmoeheid wordt geklasseerd onder stress corrosie. Metaalmoeheid kan zich voordoen zonder dat er een agressief medium aanwezig is, ten gevolge van aanhoudende trillingen of alternerende bewegingen. Gebeurt dit bovendien in een agressief medium, dan kan dat de weerstand tegen metaalmoeheid halveren. Het kan lang duren vooraleer de scheuren zichtbaar worden, maar plots scheurt het metaal zeer snel in, wat leidt tot onverwachte breuken. Een breukvlak door vermoeidheid vertoont meestal corrosiesporen.

Metaalmoeheid is afhankelijk van:

- De mechanische spanning die optreedt in het metaal: onder een zekere limiet zal er geen metaalmoeheid optreden en kan het metaal dus een onbeperkt aantal keren vervormd worden.
- De metallurgische samenstelling.
- Het corrosief medium.

Opgelet - SCC komt frequent voor bij roestvast staal dat onderhevig is aan spanningen en in contact staat met zeewater.

6.3.7 Erosie-corrosie

Erosie-corrosie is een versnelling van de corrosiesnelheid van metaal als gevolg van door stroming geïnduceerde mechanische verwijdering van het metaaloppervlak. Bij dergelijke corrosie is dus mechanische slijtage of slijtage betrokken. Metaal wordt van het oppervlak verwijderd als opgeloste ionen, of als vaste corrosieproducten die mechanisch van het metaaloppervlak worden geveegd. De stromende vloeistof kan ook mechanische schade aan het metalen oppervlak veroorzaken in de vorm van spanning of druk. Dit kan leiden tot de vorming van ondiepe kuilen, groeven, geulen, golven, afgeronde gaten en valleien die gewoonlijk een richtingspatroon vertonen.

De aanwezigheid van deeltjes in de vloeistof- en stroomrichting kan erosie-corrosie versnellen. Erosiecorrosie kan ook worden verergerd door gebrekkig vakmanschap. Bramen die zijn achtergebleven aan afgesneden buisuiteinden kunnen bijvoorbeeld een soepele waterstroom verstoren, waardoor plaatselijke turbulentie en hoge stroomsnelheden ontstaan, wat resulteert in erosiecorrosie.

De verhoogde turbulentie die op de binnenoppervlakken van een buis wordt veroorzaakt, kan leiden tot snel toenemende erosiesnelheden en uiteindelijk tot een lek. Storingen als gevolg van erosiecorrosie treden in veel gevallen in relatief korte tijd op en zijn onverwacht.

6.3.8 Corrosie in basisch milieu

Ook een basisch milieu kan corrosief zijn voor volgende redenen:

- Het basische milieu kan het corrosief milieu zijn bij SCC.
- Het basische milieu kan de passivatielaag aantasten.

6.3.9 Waterstofbroosheid

Dit komt voor bij koolstofstaal (bv. in stoomketels). Het gevormde H₂ bij corrosie dringt in het metaal en reageert daar met het aanwezige koolstof tot methaangas, dat daarna ontsnapt. Hierdoor wordt het metaal brozer.

6.3.10 Bacteriologische corrosie

Microbiële corrosie (*microbiologically induced corrosion*, MIC) is het proces waarbij de aanwezigheid van micro-organismen corrosie veroorzaakt. Het verwijst niet naar een enkel type corrosie, maar beschrijft in plaats daarvan een door microben aangedreven proces dat andere vormen van corrosie versnelt, zoals putcorrosie, spleetcorrosie, uniforme corrosie enz.

Er zijn verschillende soorten bacteriën die verantwoordelijk zijn voor microbiële corrosie. Sommige bacteriën genereren slijm en hechten zich aan het metalen oppervlak. Ze vergemakkelijken ook de aanhechting van andere bacteriën die voedingsstoffen verwerken en de groei van de eerste pit en tuberkel veroorzaken. Ten slotte rijpt de tuberkel en wordt er een put gevormd terwijl het metaal van het oppervlak wordt verwijderd. Dit materiaalverlies en gaten in de buis, plaat of component kunnen leiden tot een volledig structureel falen. Microbiële corrosie komt veel voor in een reeks industrieën in zoet water, zout water en andere omgevingen die microbiële groei kunnen stimuleren, zoals beschikbaarheid van voedingsstoffen zoals sulfiden, pH van het water, omgevingstemperatuur, waterstroomsnelheid, enz.

MIC is aangetroffen in de onshore en offshore olie- en gasindustrie, ondergrondse pijpleidingen, waterbehandelingsindustrie, kerncentrales, metaalverwerkende industrie, enz.

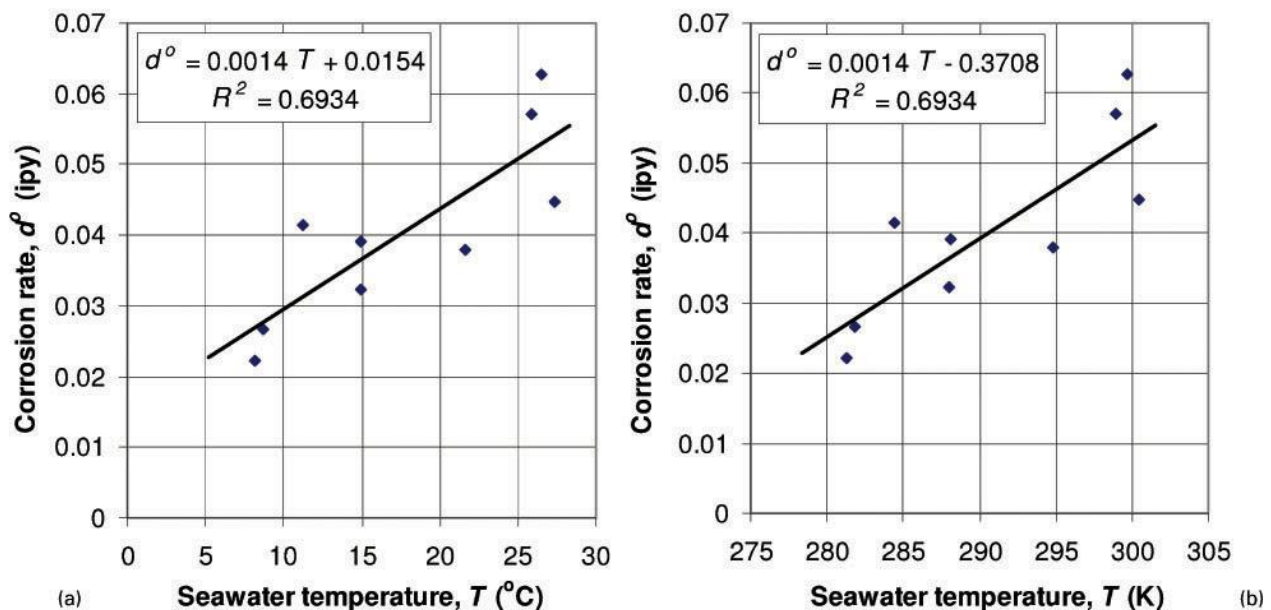
6.4. Omgevingsfactoren met een invloed op het corrosieproces

De corrosiesnelheid is afhankelijk van verschillende omgevingsfactoren:

- de concentratie van zuurstof in het medium en de diffusie (dus de aanvoer) van de zuurstof doorheen het medium (Figuur 6-15)
- de pH van het medium (Figuur 6-16)
- de aanwezigheid van andere ionen in het medium
- de snelheid waarmee het elektrolyt langsheen het metalen oppervlak stroomt (Tabel 6-3)
- de temperatuur
- cyclische vormen van stress (corrosievermoeidheid)
- saliniteit
- de aanwezigheid van een coating
- spanningsstress
- ...

Temperatuur

Zoals de meeste chemische reacties neemt ook de corrosie toe met stijgende temperatuur. Ook de oplosbaarheid van corrosieve chemische stoffen, zoals zuurstof, koolstofdioxide, chloriden en hydroxiden, is temperatuursafhankelijk. Boven de 80°C neemt de corrosiesnelheid af doordat de oplosbaarheid van het zuurstofgas terug afneemt.



Figuur 6-14. Effect van temperatuur op corrosiesnelheid van staal in zeewater
Bron : Data uit LaQue (1975); figuur uit Guedes Soares et al (2011)

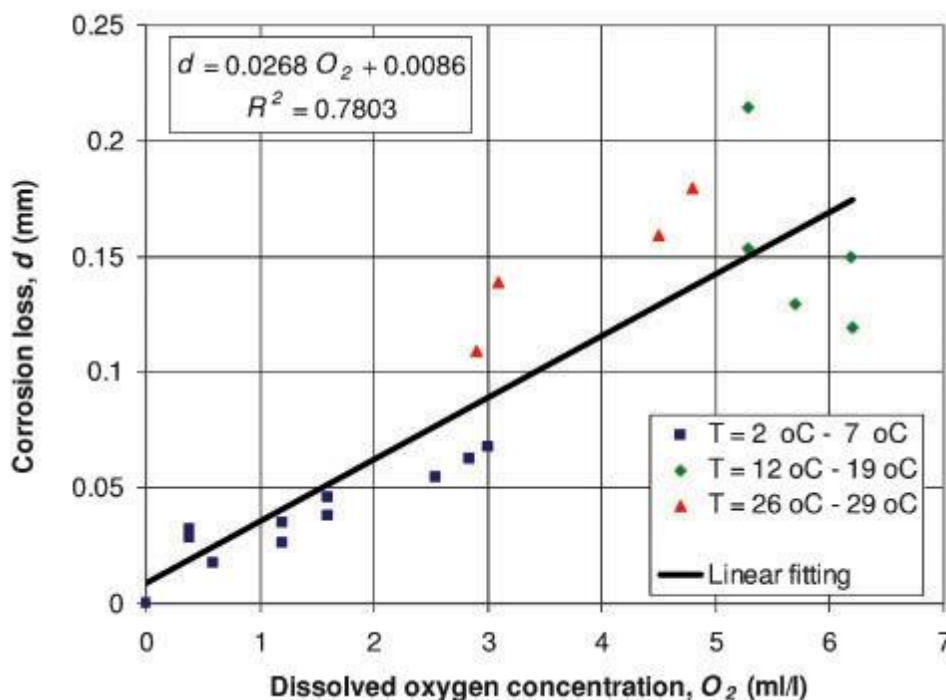
De toename van corrosiesnelheden bij een temperatuursverhoging kan worden verklaard via de vergelijking van Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

waarbij k de reactiesnelheidsconstante voorstelt, E_a de activatie-energie voor de reactie (in J/mol), R de universele gasconstante (8,314 J/(mol K)), T de absolute temperatuur (in K) en A een pre-exponentiële factor, die bepaald wordt door de reactie).

Zuurstof

De corrosiesnelheid van staal in water is bij benadering evenredig met de zuurstofconcentratie tot 10 mg/L. Bij hogere concentraties neemt de corrosiesnelheid sterk af. Dit is te wijten aan het feit dat het $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dat zich initieel vormt bij corrosie, bij lagere concentraties aan zuurstof, gemakkelijker dit gas doorlaat dan het $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dat zich vormt bij hogere zuurstofconcentraties. Dit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zal tevens neerslaan op het metaal als een passivatielaag.



Figuur 6-15. Dikteverlies door corrosie na een jaar, in functie van concentratie opgeloste zuurstof en watertemperatuur

Bron: data uit Melchers (2005); Figuur uit Guedes Soares et al (2011)

De oplosbaarheid van zuurstof in zout water is afhankelijk van de zoutconcentratie. De maximale corrosie gebeurt bij de heersende zoutconcentratie in zeewater, zijnde (ongeveer) 0.5 mol/L. Bij hogere zoutconcentraties vermindert de oplosbaarheid van zuurstof en derhalve ook de corrosiesnelheid. In hard water (dus water met hoge concentraties aan Ca^{2+} en Mg^{2+} zullen aan de kathodische kant calcium en magnesium neerslaan op het ijzer en dit laatste afschermen van de zuurstof. Corrosie gebeurt hier aan de rand van het water.

De oplosbaarheid van zuurstof is bovendien ook omgekeerd evenredig met de temperatuur. De vergelijking van Tromans (1997) toont het effect van de partiële druk van

zuurstof (P_{O_2}) in de atmosfeer en de temperatuur (T) in Kelvin, op de molaire concentratie van opgeloste zuurstof (c_{aq}):

$$c_{aq} = P_{O_2} \cdot \left\{ \frac{0.046 \cdot T^2 + 203.357 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) - (299.378 + 0.092 \cdot T)(T - 298) - 20.591 \times 10^3}{8.3144 \cdot T} \right\}$$

Bij normale temperaturen is de aanwezigheid van opgeloste zuurstof noodzakelijk om merkbare corrosieverschijnselen waar te nemen. In afwezigheid van opgeloste zuurstof bij kamertemperatuur is de corrosiesnelheid van ijzer en staal te verwaarlozen. Wanneer zuurstof en temperatuur samen variëren, overheerst het effect van zuurstof.

pH

Bij een pH tussen 4 en 10 is de corrosiesnelheid van ijzer niet afhankelijk van de pH van de omgeving (Figuur 6-16). Bij een pH onder de 4 wordt FeO beter oplosbaar naarmate de pH verder daalt. Het oxide zal daardoor minder geneigd zijn om een film te vormen op het metaaloppervlak, maar eerder in oplossing te gaan. Het metaal komt dus vrij voor verdere corrosie en de corrosie neemt dus toe met lagere pH. Bij een pH boven de 10 neemt de corrosie nog verder af. Dit zou te wijten zijn aan het feit dat het FeO, in zijn gehydrateerde vorm $Fe(OH)_2$, geoxideerd wordt tot het beschermende Fe_2O_3 .

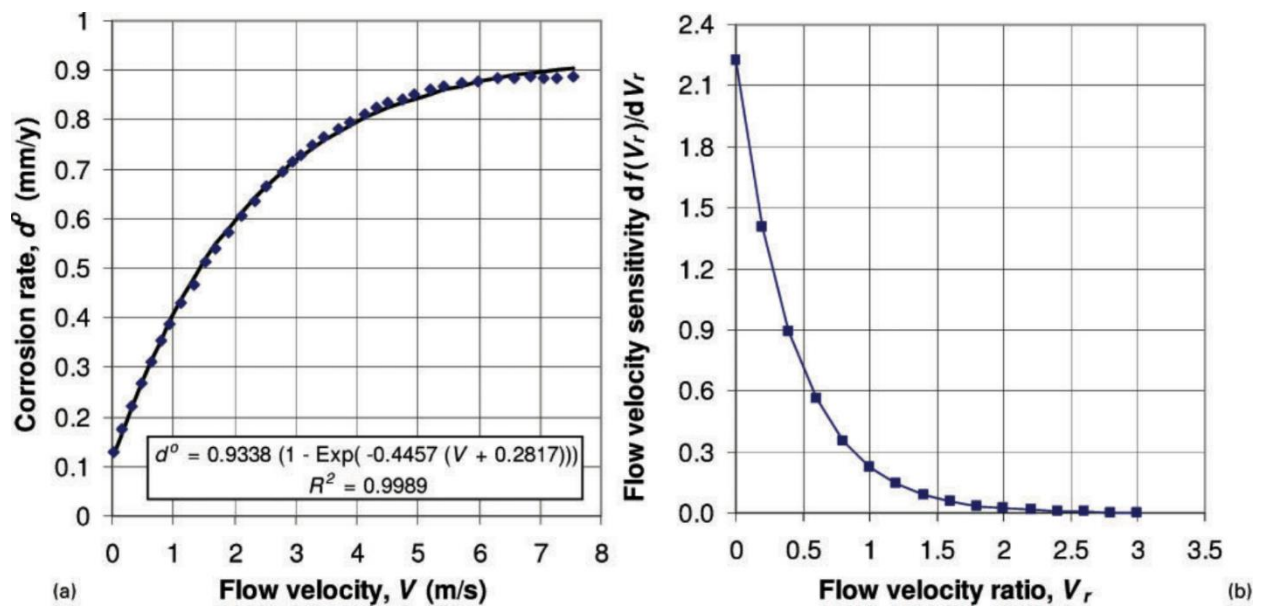
Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

Figuur 6-16. Corrosiesnelheid in functie van de pH van de omgeving.

Stroomsnelheid van het elektrolyt

Hoe sneller het elektrolyt langs het metaaloppervlak stroomt, hoe sneller er zuurstof wordt aangevoerd en hoe sneller de corrosie dus verloopt (Figuur 6-17);

Tabel 6-3).



Figuur 6-17. Effect van stroomsnelheid op corrosie van staal in zeewater
 Bron: Data uit LaQue (1948); Figuur uit Guedes Soares et al. (2011)

Tabel 6-3. Effect van de stroomsnelheid van het elektrolyt op de corrosiesnelheid van verschillende metalen en legeringen.

Bron: <https://corrosion-doctors.org/Corrosion-by-Water/Types-of-water.htm>

Legering	Diepste pit (mm)		Gemiddelde corrosiesnelheid (mm jaar⁻¹)	
	stilstaand zeewater	stilstaand zeewater	8,2 m s⁻¹	35-42 m s⁻¹
Koolstofstaal	2.0	0.075	-	4.5
grijs gietijzer	4.9	0.55	4.4	13.2
admiralty gunmetal	0.25	0.027	0.9	1.07
85/5/5/5 Cu Zn Pb Zn	0.32	0.017	1.8	1.32
Ni Al Brons	1.12	0.055	0.22	0.97
70/30 Cu Ni Fe	0.25	< 0.02	0.12	1.14
316 roestvast staal	1.8	0.02	< 0.02	< 0.01
6% Mo roestvast staal	0	0.01	< 0.02	< 0.01
Ni Cu legering 40	1.3	0.02	< 0.01	0.01

6.5. Veelgebruikte methoden om corrosie te controleren

Het meten van corrosie is van enorm belang voor iedereen die met het fenomeen te maken krijgt. Een stijging van de snelheid waarmee een metaal weggwijnt, kan immers een vroege waarschuwing zijn die kan wijzen op toekomstige door corrosie veroorzaakte storingen. Bovendien kan het bestuderen van het verband tussen veranderingen in corrosie en veranderingen in de omgeving (temperatuur, opgeloste zuurstof, zoutgehalte, pH...) helpen om mogelijke oorzaken van corrosie te identificeren. Maar zelfs als er niets ongewoons gebeurt en er alleen sprake is van typische corrosie, kan het meten van corrosie nodig zijn om de onderhoudscyclus van een industrieel bedrijfsmiddel te plannen.

6.5.1 Fysische metingen: gewichtsverlies en pitting

De eenvoudigste manier om corrosie te bestuderen is door de snelheid van staalverval direct te meten, door staalcoupons gedurende een bepaalde tijd aan de omgeving bloot te stellen. Daarna wordt de roest verwijderd en wordt de coupon gewogen om te zien hoeveel metaal er nog over is.

Gewichtsverliesmetingen brengen veel handenarbeid met zich mee kosten en veel tijd. Gemiddeld verliest een staalplaat ongeveer 0,1 tot 0,25 mm dikte per jaar. Gewichtsverliestests werken niet voor plaatselijke vormen van corrosie (zoals putjes of spanningsscheuren), hoewel de coupons altijd visueel (persoonlijk) kunnen worden geïnspecteerd om deze plaatselijke schade op te sporen. Wat nog belangrijker is, is dat deze tests de corrosiesnelheid van het staal in de bedrijfsmiddelen volgen (wat betekent dat een significante toename van corrosie pas wordt gedetecteerd als de schade al is aangericht).

Ten slotte zijn deze coupons nuttig om corrosie gedurende langere tijd te volgen. Terwijl de corrosie voortschrijdt, vormt zich een laag roestproducten bovenop het metaaloppervlak, waardoor de toegang van zuurstof of het omringende water tot het metaal wordt beperkt en daardoor de corrosiesnelheid zelf wordt vertraagd. Gewichtsverliesmetingen leveren daarom een gemiddelde corrosie over een bepaalde tijdsperiode op, maar zijn niet in staat om een momentane corrosiesnelheid vast te stellen.

Ook **het meten van pitting** is weer afhankelijk van veel handmatig werk, dat kan worden uitgevoerd op coupons of rechtstreeks op de activa zelf. Dit kan worden gedaan met een eenvoudig instrument zoals een putmeter, die in wezen bestaat uit een naald die in de put wordt neergelaten, verbonden met een wijzerplaat of een digitaal scherm waarop de diepte kan worden afgelezen. Ook hier zal echter een grondige inspectie van een installatie veel tijd en moeite vergen, aangezien elke put afzonderlijk zal moeten worden ingemeten. Aan de andere kant van het kostenspectrum bevinden zich zeer geavanceerde digitale scanners en microscopen, waarvoor een bekwame specialist nodig is om ze te bedienen en te onderhouden en om de metingen te interpreteren.

6.5.2 Elektrochemische methoden

Omdat corrosie in wezen een elektrisch en chemisch proces is, waarbij een stroom van elektronen (een stroom) wordt gecreëerd als gevolg van een spannings- of potentiaalverschil tussen twee chemische componenten, is er een hele reeks elektrochemische methoden om het corrosieproces te volgen. Sommige hiervan zijn alleen nuttig in het laboratorium, terwijl andere worden gebruikt bij veldmetingen.

Het gebruik van elektrochemische methoden om corrosiesnelheden te bepalen heeft verschillende voordelen. Eerst en vooral zijn elektrochemische methoden gevoelig. Een gemiddeld corrosie-experiment zal een stroom van enkele microampère produceren, maar corrosiestromen in het algemeen kunnen variëren van honderden milliampère tot femtoampère. De hier gebruikte methoden zijn echter in staat om deze metingen uit te voeren die 12-13 ordes van grootte verschillen, die onder gecontroleerde omstandigheden zeer nauwkeurig zijn (<0,5% fout). Aan de andere kant betekent deze gevoeligheid ook dat elke onzuiverheid of verandering in de lokale omgeving de precisie van de meting snel vermindert en veel ongewenste ruis veroorzaakt in het elektrochemische signaal dat de onderzoeker probeert op te vangen.

Elektrochemische technieken zijn ook snel. Door het metaal dat bij de metingen wordt gebruikt te polariseren (met andere woorden, een extra elektrisch potentiaal op het metaal te plaatsen), zal de elektrochemische apparatuur het corrosieproces versnellen en de resultaten binnen enkele minuten of uren presenteren, in plaats van dagen of maanden. .

In industriële installaties worden twee hoofdmethoden gebruikt. De eerste maakt gebruik van **elektrische weerstandssondes (kortweg ER-sondes)**. In wezen bestaan deze sondes uit een dunne metalen strip die gedurende zijn hele levensduur metaal zal verliezen, net als een afslankcoupon. Deze afname van de metaaldikte zal omgekeerd leiden tot een toename van de elektrische weerstand van de metalen strip. Daarom zal een ER-sonde, in plaats van het gewicht van het metaal op een reeks vaste tijdstippen te meten, deze weerstand analyseren met behulp van de wet van Ohm, door een spanning over de metalen strip aan te leggen en de resulterende stromen te meten. De gevoeligheid van een ER-sonde is afhankelijk van de metalen strip. Een dunnere strip (of een draadlus) zal veranderingen sneller oppikken, hoewel ze van kortere duur zullen zijn. ER-sondes kunnen worden gebruikt in vloeistoffen en gassen, maar ook in vaste stoffen (zoals beton) of fijnstofstromen (zoals rook). Ze zorgen voor momentane corrosiesnelheden (die onmiddellijk kunnen worden gecorreleerd met veranderingen in de omgeving) en kunnen daarom zelfs een alarm activeren wanneer een bepaald afkapniveau wordt overschreden.

De tweede methode berust op **(lineaire) polarisatie weerstandsmetingen (LPR)**. In wezen zal men bij deze methode een kleine spanningsverandering (meestal tussen 10 en 30 millivolt) over het oppervlak van een elektrode sturen en de verandering in elektrische stroom meten. De corrosiesnelheid wordt dan afgeleid uit de manier waarop deze stroom in de loop van de tijd verandert. Deze techniek laat toe om het corrosieproces met een onmiddellijke meting op te volgen. Aan de andere kant heeft het een relatief schone waterige omgeving nodig om te functioneren.

Een heel andere methode om corrosie te meten met behulp van elektrochemische reacties, is **elektrochemische impedantiespectroscopie (EIS)**. Terwijl de hierboven beschreven methoden gelijkstroom (DC) gebruiken, profiteert EIS van de theorie achter de werking van wisselstroom (AC) om de gereedschapskist van de elektrochemische specialist uit te breiden. EIS maakt een analyse van corrosie mogelijk, maar ook van brandstofcellen, batterijen, de staat van verfcoatings en het optreden van corrosie onder deze coatings en zelfs biochemische reacties. Zoals een snelle blik op de theoretische

achtergrond kan aantonen, is het belangrijkste nadeel dat er een expert nodig is om de metingen correct te interpreteren.

6.5.3 Materiaalonderzoeksmethoden

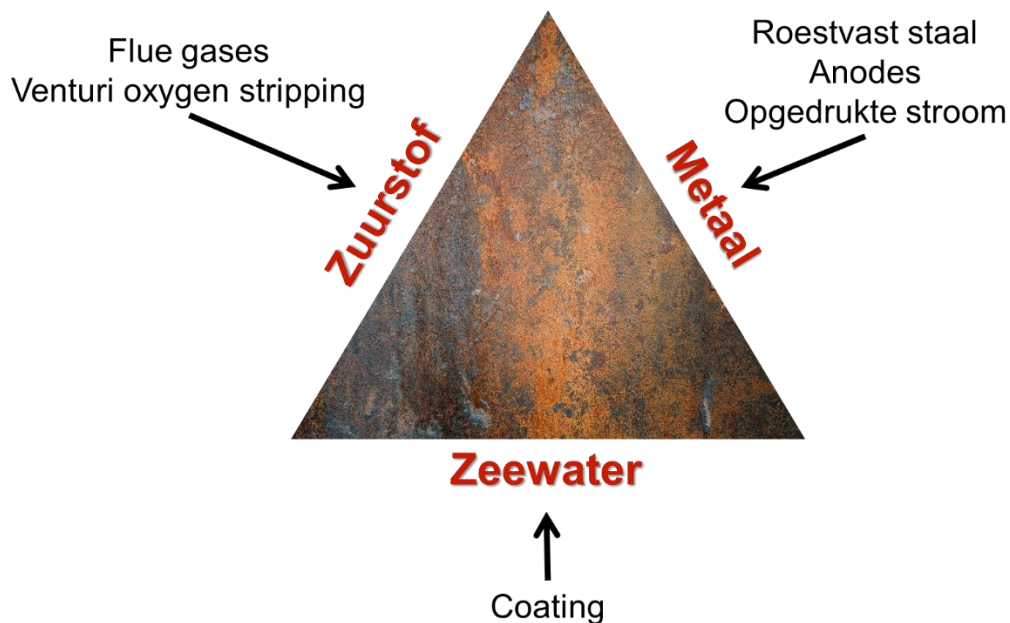
Energie-dispersieve röntgenspectroscopie (EDS) is geen methode om het verloop van de corrosiereactie direct te volgen, maar kan zeer nuttig zijn bij het bepalen van de verschillende reacties die plaatsvinden aan het oppervlak van het corroderende metaal. Door elektronenbundels op een metalen oppervlak te sturen, prikkelt de methode de atomen in welke chemische verbinding of mineraal dan ook op dat oppervlak ligt. Deze atomen zullen dan een röntgenstraal uitzenden, die specifieke kenmerken heeft die verband houden met het atoom waar het vandaan komt. **X-straaldiffractie (XRD) en X-straalfluorescentie (XRF)** sturen röntgenstralen het metaal in en meten hoe deze stralen worden verstrooid en teruggestuurd door het metaal. EDS en XRF laten ons zien welke elementen aanwezig zijn (en hun relatieve overvloed) en XRD hoe de verschillende atomen ten opzichte van elkaar zijn gerangschikt. EDS is meestal gekoppeld aan een rasterelektronenmicroscop en maakt een analyse op microschaal mogelijk, terwijl XRF op macroschaal werkt.

Ten slotte zijn er verschillende nieuwe methoden in onderzoek voor real-time analyse van corrosiereacties. Er worden bijvoorbeeld technieken ontwikkeld die volgen hoe **geluidsgolven** (of ultrasone golven) zich verspreiden in een metalen coupon en hoe ze worden teruggekaatst naar hun oorsprong. Vernietiging van dit metaal als gevolg van corrosie heeft de neiging om de akoestiek van de coupon te veranderen, wat een andere manier biedt om het corrosieproces te beoordelen.

6.6. Het bestrijden van corrosie

6.6.1 Overzicht

Fundamenteel gezien zijn er drie elementen nodig om corrosie te laten plaatsvinden: zuurstof, metaal en een elektrolyt. Dit principe (“de corrosiedriehoek”, Figuur 6-18) is te vergelijken met het principe van de vuurdriehoek: indien een van de drie elementen niet aanwezig is, stopt de corrosie.



Figuur 6-18: De corrosiedriehoek verklaart hoe corrosie kan worden tegengegaan

Door de elementen in deze driehoek aan te pakken, kan de corrosie worden verminderd of zelfs volledig worden tegengehouden.

Zuurstof kan worden weggehouden door het gebruik van inerte gassen. Aan boord van tankers gaat het dan over gassen met minder dan 5% v/v zuurstofgas. Crude oil tankers gebruiken de uitlaatgassen (En. *flue gases*) van de hoofdmotor. Producttankers en chemische tankers gebruiken generatoren die inerte gassen produceren door gecontroleerde verbranding van diesel of gas. De lege ballasttanks worden volgepompt met deze gassen, zodat de zuurstofrijke atmosfeer wordt vervangen door een zuurstofarme omgeving. Bij volle ballasttanks worden deze gassen ingezet in combinatie met een *Venturi oxygen stripping* systeem; hierbij wordt het ballastwater bij opname in de tank doorheen een venturi-injector geleid en daar gemengd met het inerte gas. Dit verdrijft het zuurstofgas uit oplossing.

Het **metaal** kan uit de driehoek worden verwijderd op verschillende manieren. De meest radicale is het gebruik van andere materialen voor de constructie van corrosie-gevoelige scheepsonderdelen. Hiervoor bestaan echter nog geen goede alternatieven. Minder radicaal is het gebruik van corrosieresistente staalsoorten. Deze corroderen initieel even

snel als gewone staalsoorten, maar na enige tijd vormt er zich dan een passivatielaag van oxiden en hydroxiden op het oppervlak.

Een gebruikelijke oplossing is het installeren van opofferingsanodes (Figuur 6-19) – een stuk metaal dat een sterker reductans (onedeler) is dan het metaal waarmee het contact heeft. Het principe van opofferingsmetaal is dat dit metaal oxideert in plaats van het metaal waarmee het contact heeft. Het principe kan overal worden toegepast waar constructies van ferro-metalen in een nat milieu corroderen. Opofferingsanodes (ook bekend onder de naam kathodische bescherming) werden voor het eerst gebruikt aan boord van Britse oorlogsschepen in het begin van de 19de eeuw. De (toen nog) houten romp werd beschermd met koperen elementen, en ijzeren anodes dienden om deze koperen platen te beschermen. Een onverwachte bijwerking bleek te zijn dat de groei van organismen op de romp toenam (en daardoor tegelijk ook de hydrodynamische weerstand), vermits een verlaagde oxidatie van de koperen elementen leidde tot de vorming van minder toxische koperoxiden. We gaan verder in op deze methode in 6.6.2.

Tot slot kan ervoor worden geopteerd om het metaal **af te scheiden van het elektrolyt** door het aanbrengen van een effectieve coating.

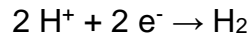


Figuur 6-19. Principe en voorbeeld van een opofferingsanode.

6.6.2 Kathodische bescherming met opofferingsanode

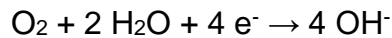
Wanneer men een metaal met een negatievere redoxpotentiaal in contact brengt met een metaal met een positievere potentiaal (een meer edel metaal), dan vormt er zich een galvanisch koppel, waarbij het meer edele metaal als kathode en het meer onedele metaal als anode gaat werken. Daarbij gaat de anode langzaam ioniseren en elektronen vrijstellen (de anode wordt geoxideerd), die dan weer beletten dat de metaal-atomen van de kathode geoxideerd worden.

Hierbij treden enkele nevenreacties op die elektronen gaan consumeren (en die dus samen met de eigenlijke kathode elektronen gaan consumeren):



Doordat waterstofgas explosief is (LEL 4% en UEL 76%) kan er zich in gesloten ruimten een explosief mengsel vormen. Bovendien kan het waterstofgas, dat zich ten dele in het metaal zelf vormt (in de poriën die in elk metaal bestaan), het metaal brozer maken (zie waterstofbroosheid).

Een tweede reactie van dit type is



Dit veroorzaakt een toename van de pH, wat de verf kan beschadigen. Aan de anode is de concentraties aan elektronen overigens het grootst, zodat een speciale coating rond de anodes vereist is.

Nadelen:

- Een anode kan slechts een beperkt oppervlak beschermen. Men zal er dus veel moeten installeren.
- Een anode beschermt slechts na enige tijd van onderdompeling.
- Een anode beschermt slechts het compartiment waar hij in geïnstalleerd is.
- Tevens zullen de elektrodes na verloop van tijd opgebruikt zijn en moeten ze worden vervangen. Deze methode is duur
- De elektronenstroom van de opofferings elektrode naar het te beschermen metaal is niet zonder gevaar. Er komen zwervstromen voor die kortsluitingen kunnen veroorzaken en bovendien treden er nevenreacties op.

Voor de anodes wordt uit volgende materialen gekozen:

Magnesiumanodes (Mg-Al-Zn) geven het grootste potentiaalverschil (-1,5 tot -1,7 V ten opzichte van zilver). Dit is interessant wanneer men het aantal anodes wil beperken en als de geleidbaarheid van het water kleiner is (zoet water; Tabel 6-4).

Deze potentiaal is vlak naast de anode nochtans dikwijls te groot (met alle gevolgen vandien voor de coating ter plekke). Bovendien is het gebruik van magnesium aan beperkingen onderworpen in gesloten ruimten (ballast tanks) ten gevolge van explosiegevaar: er zal zich H₂ vormen, en wanneer magnesiumbrokken naar beneden vallen op een roestig oppervlak, ontstaan er vonken. De classificatiemaatschappijen beperken daarom de potentiële energie van de magnesiumblokken in gesloten ruimten (hoe hoger opgehangen, des te kleiner moeten ze blijven).

Voor **aluminiumlegeringen** (Al-Zn of Al-Zn-Sn of Al-Zn-Hg) varieert het redoxpotentiaalverschil tussen -0,97 V en -1,15 V naargelang de chemische samenstelling en de thermische behandeling van het metaal. Dit laat toe om de juiste elektromotorische kracht te kiezen in functie van het probleem. Zij worden meer en meer gebruikt. Voor het gebruik van aluminium in ballasttanks gelden dezelfde beperkingen als voor magnesium. Het grote voordeel van Al anodes is de lagere dichtheid van het metaal. In zoet water is deze anode niet toepasbaar wegens de vorming van de beschermende oxidelaag.

Bij zinkanodes (Zn-Al-Cd of Zn-Hg) bedraagt het verschil in redoxpotentiaal -1,05 V. Sommige elementen worden toegevoegd (Al, Cd, Hg) en andere vermeden (bv. Fe) om de passivering van zink tegen te gaan. Dit is de meest gebruikte oplossing in zeewater (Tabel 6-4).

Tabel 6-4. Gebruik van anodes in zoet en zout water

anode	Zoet water	Zout water
Mg	Bij voorkeur	Niet geschikt
Zn	Geschikt	Geschikt
Al	Minder geschikt	Bij voorkeur

Zink zal gebruikt worden als er geregeld wordt overgeschakeld van zoet naar zout water. Wanneer er Al gebruikt wordt en het schip in zoet water komt, dan kan men een Mg anode aan een kabel over boord geworpen, die dan contact moet maken met de romp.

6.6.3 Kathodische bescherming via opgedrukte stroom

In plaats van het staal gereduceerd te houden door elektronen af te tappen uit een oxiderend stuk metaal (de opofferingsanode), kan men ook deze elektronen uit een gelijkstroombron (opgebouwd uit een gelijkrichter en een regelaar) halen. Zo zal met een stroom opwekken in de tegenovergestelde richting door het te beschermen oppervlak. Bij deze bescherming wordt ervoor gezorgd dat het te beschermen voorwerp (schip) steeds een zodanige potentiaal heeft dat het metaal passief blijft. De negatieve pool is dan verbonden aan een anode die zelf heel goed weerstand biedt aan corrosie bijvoorbeeld tantalium bedekt met een laagje platina. Deze anode is niet onderhevig aan corrosie. Men spreekt dan van de methode met de **opgedrukte stroom**. In het Engels spreekt men van *impressed current cathodic protection* (ICCP).

Men vertrekt van een regelbare gelijkgerichte wisselspanning die aangelegd wordt enerzijds aan het te beschermen metaal, anderzijds aan een stel elektroden die uiteraard in het water zijn ondergedompeld. Het systeem is niet eenvoudig daar er verschillende veranderlijke factoren meespelen: de geleidbaarheid van het water, de toestand van de te beschermen oppervlakten, de diepgang van het schip, de plaatselijke pH van het water. Er is dus een verregaande automatisatie nodig. O.a. moet de redoxpotentiaal van het te beschermen metaal voortdurend gemeten worden t.o.v. het zeewater. Daarom brengt men zgn. referentie-elektroden in het water zo ver mogelijk van de stroomanodes, dus op de minst beschermde plaatsen. Aan de hand van de metingen wordt de gelijkspanning zonodig bijgesteld (Figuur 6-20). Deze elektroden zijn elektrisch geïsoleerd van de romp en dienen uitsluitend voor de metingen (zij lossen niet op).

De spanning die wordt opgelegd kan worden afgeleid uit het Pourbaixdiagram van ijzer. Hier gaan we bij wijze van voorbeeld even uit van een koperen referentie-anode. Vergeleken met een SHE is Fe stabiel bij -600 mV. De redoxpotentiaal van het koppel Cu/Cu²⁺ is 318 mV meer positief dan een SHE; vandaar is Fe pas stabiel bij een potentiaal

rond de -900mV ten opzichte van Cu/Cu²⁺. Deze berekening kan worden aangepast naargelang er andere referentie-anodes worden gebruikt.

Deze vorm van bescherming heeft enkele duidelijke voordelen:

- Ze is duidelijk economisch haalbaar;
- Het voltage moet vooral groot genoeg zijn, en mag licht overbeschermen. In realiteit zoekt men naar een spanningsverschil rond 900-1000 mV ten opzichte van de referentie-anode;
- ICCP kan een voldoende sterke stroom opwekken om grote, slecht of niet gecoate structuren te beschermen
- Indien nodig kan het anodesysteem worden vervangen.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

Figuur 6-20. ICCP-systeem

Kathodische bescherming via opgedrukte stroom heft ook enkele nadelen.

- Een te hoge bescherming (overbescherming) leidt tot corrosie;
- Men heeft een externe stroombron nodig;
- Men heeft meer nood aan onderhoud en monitoring dan bij opofferingsanoden.
- Een eenvormigheid van de spanning is moeilijk te bereiken. Een geschilderde metalen romp in zeewater en onder een beschermende spanning laat een stroom door van 30 tot 40 mA/m². Een goede isolerende verf, die het verlies aan elektrische stroom beperkt, kan hier grote dienst bewijzen door het ladingsverlies af te remmen en zo de potentiaal gelijkmatiger te maken over de beplating. Ook een goede verdeling van de aangevoerde stroom is hier van groot belang.

Voor de anodes gebruikt men volgende materialen:

- Grafiet, versterkt met hars. Deze levert slechts 2,5 tot 10 A/m². Grafiet is ook gevoelig voor chloor. Het materiaal wordt derhalve in de praktijk niet meer gebruikt.
- Gietijzer (met een hoog siliciumgehalte) levert 5 à 50 A/m², maar corrodeert wel a rato van 1 kg/A.jaar.
- Loodlegeringen. Bevatten deze 2 % zilver, dan realiseren ze tot 300 A/m². Een loodlegering met 0,1 % zilver, 0,01 % tellurium en een platinadraad in het oppervlak levert, na realisatie van een loodoxidefilm bij 350 A/m², tot 2000 A/m². Ongelukkigerwijs is dit lood echter gevoelig voor slib.
- Platina is een optie, maar wel zeer duur. Daarom gebruikt men slechts een dun laagje platina (0,0025 tot 0,01 mm), aangebracht op een blok van tantaal en titanium. Deze twee metalen vormen een beschermlaag op de plaatsen waar het platina is beschadigd. Deze beschermlaag wordt echter vernietigd als het potentiaalverschil tussen de anode en het water groter wordt dan 8 V in aanwezigheid van chloor (zeewater). Pt levert tot 1000 A/m² op, met een gemiddelde van 500 tot 700 A/m².

Daarnaast kan men nog een Cu-anode toevoegen om de biologische bevuilding tegen te gaan. De vrijgekomen Cu^{2+} ionen doden de biologische activiteit. Deze methode wordt toegepast bij "boxcoolers". Dit levert wel een behoorlijke Cu-vervuiling op voor het mariene milieu. Een milieuvriendelijkere methode is daarom de volgende; tijdens de stilstand in de haven worden de warmtewisselaars doorstroomd met heet water. De biologische kiemen worden hierdoor gedood. Tijdens de vaart zullen er zich bijna geen kiemen meer op de warmtewisselaar vestigen.

Deze figuur is omwille van copyright niet beschikbaar.

**Figuur 6-21. Opbouw van opgedrukte-stroombescherming van een schip
R= zink referentie anode - A= tantaal platina anode**

Voor het beschermen van een scheepsromp zal men meerdere anodes aanbrengen, zeker vooraan op de romp gezien daar, wegens de stroming, de corrosie het meest kritisch is (beschadiging van de verf) en in de omgeving van de schroef gezien de verhoogde kans op galvanische corrosie. De verf beschermt de romp, maar is deze beschadigd dan moeten de anodes de romp tegen corrosie beschermen. De anodes zelf mogen nooit overschilderd worden.

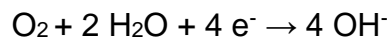
In de haven wordt overigens vaak een meer negatieve gemiddelde potentiaal ingesteld dan in volle zee ten einde de kleinere effectiviteit van de anodes te compenseren, ten gevolge van de lagere geleidbaarheid van zoet water (de stroomsterkten zullen dalen in zoet water). Overigens kan men daar de potentiaal meer negatief maken zonder vrees voor neveneffecten, zoals de vorming van chloorgas en een versnelling van de aantasting van de verflaag door de zuurstofreactie.

6.6.4 Verven

De verflaag remt de verplaatsing van het water en vooral de diffusie van de zuurstof (O_2) en de ionen (H^+ , Cl^-) af. Sommige verfsoorten bevatten zink, wat een bijkomende galvanische bescherming oplevert.

Verflagen kunnen echter ook problemen met zich meebrengen:

- Slechte voorbereiding van het geschilderde oppervlak: zouten of metaaloxiden op het naakte metaaloppervlak. Nadat een metaal blank geschuurd is (bijvoorbeeld door zandstralen) kan het nog bedekt zijn met nauwelijks zichtbare zouten. Deze zouten zijn hygroscopisch, wat wil zeggen dat ze water aantrekken dwars door de verflaag. Door dit aangezogen water zal de verf afbladderen.
- Een sterke negatieve lading onder de verflaag kan er reductiereacties doen ontstaan. Men vreest vooral



Deze reactie veroorzaakt plaatselijk een stijging van de pH die noodlottig kan zijn voor de verf.

6.6.5 Bescherming van de schroef, het roer en stabilisatorvinnen.

Zéér dikwijls gaat het hier om delen die niet geschilderd zijn. Bovendien is de turbulentie van het water er enorm, wat de verplaatsing van ionen en dus de corrosie bevordert. Wanneer alle voornoemde delen vervaardigd zijn uit staal heeft men er belang bij om ze elektrisch aan de romp te verbinden, zelfs als hiervoor sleepringen nodig zijn: de weerstand tussen de verschillende delen mag $0,01 \Omega$ niet overschrijden als men problemen wil vermijden. Op deze wijze kunnen deze delen mee genieten van de bescherming van de scheepsromp.

De romp zelf kan beschermd worden met opofferingsanodes. Deze moeten wel geregeld vervangen worden. Een bronzen schroef weerstaat goed aan corrosie maar versnelt deze van de romp (waarom?): **in de omgeving van de schroef zal de romp dus extra moeten beschermd worden met opofferingsanodes.**

6.7. Oefeningen en vragen

1. Terminologie
 - a. pitting
 - b. galvanische corrosie
 - c. waterstofbroosheid
 - d. stress corrosion cracking
 - e. venturisysteem

2. (a) Teken het Pourbaixdiagram voor water (inclusief afleidingen) (b) Gebruik het Pourbaixdiagram voor ijzer om een bepaalde situatie te interpreteren (vb in cursus).
3. Leg uit hoe staal corrodeert. Geef een schema!
4. Geef een overzicht van de verschillende corrosievormen.
5. Hoe kan men corrosie aan boord tegengaan en vermijden ?
6. Leg de werking uit van opofferingsanodes en opgedrukte stroom.

Literatuur

LaQue, F. L. (1948). Behavior of metals and alloys in sea water. *The Corrosion Handbook*, ed. HH Uhlig (New York, NY: John Wiley & Sons, 1948), 391.

Guedes Soares, C., Garbatov, Y., & Zayed, A. (2011). Effect of environmental factors on steel plate corrosion under marine immersion conditions. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(4), 524-541

Melchers, R. E. (2005). Effect of immersion depth on marine corrosion of mild steel. *Corrosion*, 61(9), 895-906.

Tromans, D. (1998). Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis. *Hydrometallurgy*, 48(3), 327-342.