

De invloed van fosfaat op de corrosiesnelheid van ketelstaal en ijzer

Wally Huijbregts

December 5, 2007

Electrotechniek, nr 47, (1969) (16), pg 369-377.

Voordracht, gehouden op 29 oktober 1968, tijdens de bijeenkomst van bedrijfschemici te Arnhem.

Contents

1	. Inleiding	3
2	Corrosie en elektrochemie	3
2.1	Het elektrochemisch proces	3
2.2	Het galvanisch element	3
2.3	De formules van Nernst	4
2.4	De spanningsreeks	5
2.5	Corrosie	5
2.6	De zuurstofcorrosie	5
2.7	Stroom-spanningsdiagram	6
2.8	Passivering	9
3	De polarisatiemetingen	11
4	Bespreking van de meetresultaten	12
4.1	Polarisatiemetingen in zuurstofarme oplossingen	19
4.2	Polarisatiemetingen in beluchte oplossingen	20
4.3	Expositieproeven	21
5	Nabeschuwing	24
6	Literatuur	24

1 . Inleiding

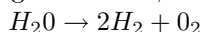
Elektrochemische meetmethoden worden reeds sedert geruime tijd algemeen toegepast bij het fundamentele corrosieonderzoek. Deze meetmethoden worden echter nog nauwelijks gebruikt bij materiaalkeuringen en bij het onderzoek van corrosieschadegevallen. Het ligt echter in de verwachting, dat ook hier de elektrochemische meetmethoden meer zullen worden toegepast en daarbij de tijdrovende expositietesten zullen kunnen vervangen. Om de elektrochemische metingen op juiste wijze te kunnen interpreteren is echter uitgebreid speurwerk vereist. Met het oog hierop en mede naar aanleiding van een eerdere publikatie [1] werd een meer fundamenteel gericht onderzoek naar de invloed van fosfaat op de corrosiesnelheid van ketelstaal uitgevoerd.

2 Corrosie en elektrochemie

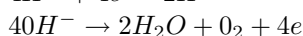
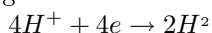
Om de polarisatiecurven op een juiste wijze te kunnen interpreteren is enige kennis van elektrochemie vereist. Alvorens nader in te gaan op onze onderzoekingen zullen daarom enkele elektrochemische begrippen worden behandeld.

2.1 Het elektrochemisch proces

Wanneer een metaal in water corrodeert, dan moet dit als een elektrochemisch verschijnsel worden beschouwd. Een elektrochemisch proces gaat gepaard met ladingsoverdracht. Zo is de elektrolyse van water, waarbij zuurstof en waterstofgas ontstaan, een duidelijk voorbeeld van een elektrochemisch proces:



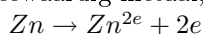
Bij deze elektrolyse worden twee inerte elektroden in water gedompeld en met een stroombron verbonden. Voor een verhoging van het geleidingsvermogen kan aan het water wat zwavelzuur worden toegevoegd. Aan de positieve pool wordt dan zuurstof en aan de negatieve pool wordt waterstofgas ontwikkeld volgens de twee onderstaande elektrochemische reacties:



Aan de positieve pool zullen de negatieve hydroxylionen worden ontladen, waarbij de vrijgekomen elektronen via de stroombron naar de negatieve pool worden getransporteerd en het waterstofion zullen reduceren tot waterstofgas. Aan de positieve pool treedt dus oxydatie op en aan de negatieve pool verloopt een reductieproces.

2.2 Het galvanisch element

Wordt een metalen staaf in een elektrolyt gedompeld dan zal het metaal in de vorm van metaalionen in oplossing gaan, waarbij dus een negatieve lading op de staaf zal ontstaan; bij het in oplossing gaan van het metaalatom zal het immers zijn negatieve lading moeten achterlaten in de metalen staaf. Voor een tweewaardig metaal, bv. Zn, geldt:



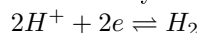
Een metaal wordt edel genoemd, wanneer weinig metaalionen in oplossing gaan, zodat een kleine negatieve lading op het metaal aanwezig is; een metaal

is onedel indien veel metaalionen in oplossing gaan, hetgeen gepaard gaat met een hoge negatieve lading op de staaf. Een edel metaal zal dus een hogere potentiaal ten opzichte van de oplossing bezitten dan een onedel metaal. Van deze eigenschap wordt gebruik gemaakt bij het galvanisch element zoals het Daniell-element, het Voltaelement en de loodaccu. Het Daniell-element bestaat uit een zink- en een koperstaaf, resp. gedompeld in een zink- en een kopersulfaatoplossing. De oplossingen zijn van elkaar gescheiden door middel van een poreuze wand, zodat geen menging van de vloeistoffen kan plaatsvinden. Doordat het koper edeler is dan zink zullen bij kortsluiting van de twee polen, de elektronen die vrijkomen bij het in oplossing gaan van zink, naar de koperstaaf worden getransporteerd, waar koper zal worden gereduceerd en op de staaf zal neerslaan:

- aan de zinkstaaf: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$
- aan de koperstaaf: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

2.3 De formules van Nernst

De potentiaal van een metaal in een oplossing wordt bepaald door de hoeveelheid negatieve lading, die wordt gevormd bij het oplossen van het metaal. Om de potentiaal in een absolute maat te kunnen uitdrukken, heeft men de potentiaal van het redoxsysteem H^+/H_2 als referentiepotentiaal gekozen:



Een dergelijke waterstofelektrode bestaat uit een geplatineerde platinadraad, gedompeld in een normaal zuur, waarlangs een waterstofgasstroom van 1 atm wordt geleid. Volgens Nernst wordt de potentiaal van een redoxsysteem bepaald door de vergelijking

$$E = E_0 + (RT/zF) \cdot \ln((Ox)/(Red))$$

waarin:

- E : rustpotentiaal van het redoxsysteem;
- E_0 : normaalpotentiaal, dat is een constante potentiaal, berekend uit de sommatie van de vrije enthalpiewaarden van de aan de reactie deelnemende stoffen: $E_0 = zF/(\Sigma \Delta G)$
- T: temperatuur in K;
- z: aantal overgedragen elektronen;
- R: gasconstante, 1,98 kcal/mol °C ofwel 1,98.4184 J/mol °C;
- F: getal van Faraday: 96500 C;
- (Ox), (Red): concentratie van de aan de reactie deelnemende stoffen.

Voor de waterstofelektrode geldt nu:

$$E = E_0 + (RT/zF) \cdot \ln((H^+)^2/pH^2)$$

De waterstofgasdruk en de waterstofionenconcentratie is gelijk aan 1 zodat de potentiaal E slechts wordt bepaald door de normaalpotentiaal E_0 . Men kiest nu deze normaalpotentiaal als nulpunt. Het is dan mogelijk de potentiaal van een redoxsysteem ten opzichte van de waterstofelektrode te meten, zodat een absolute maat is verkregen voor de potentiaalwaarde

2.4 De spanningsreeks

Met behulp van de normaal-waterstofelektrode kan de edel- of onedelheid van een metaal in getalwaarde worden uitgedrukt. In de elektrochemische spanningsreeks zijn de normaalpotentialen (E_0) van de metalen naar opklimmende waarden gerangschikt. In tabel 1 is deze elektrochemische spanningsreeks weergegeven.

Metaal	Normaalpotentiaal in V	Metaal	Normaalpotentiaal in V
K^+	-2,92	Ni^{2+}	-0,25
Na^+	-2,75	Sn^{2+}	-0,135
Mg^{2+}	-2,34	Pb^{2+}	-0,725
Al^{3+}	-1,67	H^+	0
Zn^{2+}	-0,76	Cu^{2+}	+0,345
Cr^{2+}	-0,71	Hg^{2+}	+0,80
Fe^{2+}	-0,44	Ag^+	+0,80
Cd^{2+}	-0,40	Pt^{2+}	+1,20
		Au^{3+}	+1,42

Table 1: Electrochemische spanningsreeks volgens Zelders (2).

2.5 Corrosie

Indien een ijzeren staaf in een zuuroplossing wordt gedompeld en bet ijzer elektrisch met een platinadraad, die eveneens in bet zuur is gedompeld, wordt verbonden, dan zal bet ijzer snel corroderen en aan de platinadraad zal waterstofgas worden ontwikkeld. De elektronen worden via de elektrische verbinding van bet ijzer naar bet platina getransporteerd.

Wordt de platinadraad nu weggenomen, dan zal de corrosie van ijzer, hoewel in mindere mate, toch doorgaan. Het ijzer is niet geheel homogeen van structuur en samenstelling, zodat op de ijzeren staaf zowel wat edeler als onedeler of kathodische en anodische plaatsen aanwezig zijn. In de elektrochemie zijn plaatsen waar oxydatie optreedt anodisch en plaatsen waar een reductieproces verloopt kathodisch. Op de onedele gebieden zal bet ijzer gemakkelijk oplossen en op de meer edele plaatsen treedt waterstofgasontwikkeling op. Als gevolg van de corrosie zullen deze edele en onedele gebieden steeds van plaats veranderen. Zodra bv. een verontreiniging als MnS is opgelost, zal deze plaats met meer zo onedel zijn en kan hier de kathodische reactie (waterstofgasontwikkeling) optreden.

2.6 De zuurstofcorrosie

Een druppel water op een ijzeren oppervlak zal plaatselijk corrosie veroorzaken, waardoor pitting van bet metaal optreedt. In Figuur 1 is een schematische voorstelling van dit proces weergegeven. Op de rand van de waterdruppel zal de zuurstofconcentratie in het water bet grootst zijn. Op deze plaats kan dan ook gemakkelijk de reductiereactie verlopen. De hiervoor nodige elektronen moeten via het ijzer worden aangevoerd. De oxydatiereactie (het anodisch proces) vindt dus vooral plaats in het centrum van het door de waterdruppel bedekte metaal.

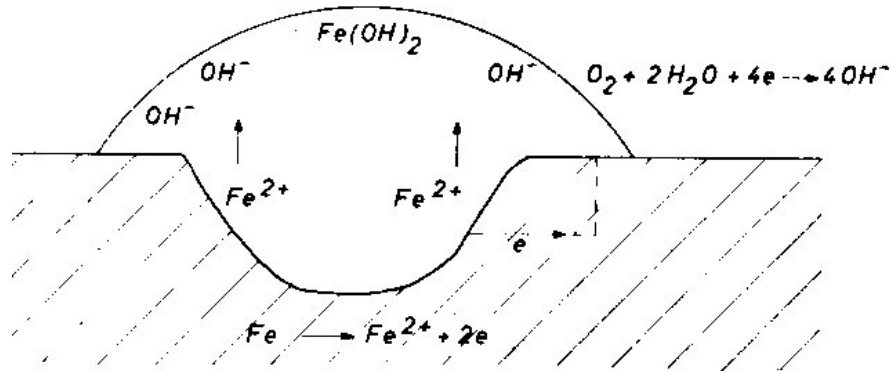
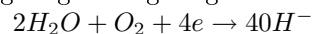


Figure 1: Putvormige corrosie onder een waterdruppel

De ferro-ionen diffunderen naar het oppervlak van de waterdruppel, waar de pH is gestegen als gevolg van de reductiereactie:



Het ijzerion precipiteert als ferrohydroxyde en kan dan onder invloed van de luchtzuurstof gemakkelijk worden omgezet in roest, dat voor het grootste gedeelte uit goethiet (α FeOOH) bestaat.

2.7 Stroom-spanningsdiagram

Uit het voorgaande is duidelijk gebleken, dat corrosie een proces is waarbij ladingsoverdracht plaatsvindt. In het geval van de ijzeren staaf, verbonden met de platinadraad en die beide in een zure oplossing waren gedompeld, zal het ijzer snel corroderen. De corrosiesnelheid van het ijzer zal worden bepaald door de totale ladingsoverdracht bij de waterstofreductie aan de platina-elektrode. Indien het oppervlak van de platinadraad groot is ten opzichte van dat van de ijzerelektrode, zal de corrosiesnelheid van het ijzer zeer hoog zijn. De totale lading die bij de waterstofgasontwikkeling wordt overgedragen, is immers afkomstig van de corrosie van het relatief kleine ijzeroppervlak.

Wordt nu met behulp van een derde elektrode, die een constante potentiaalwaarde bezit bv. de normaal waterstofelektrode, en een spanningsbron of beter nog een potentiostaat, de meetelektrode (in dit geval de ijzerstaaf) een bepaalde potentiaal opgelegd, dan zal de ferro-ionenconcentratie aan het ijzer-elektrolytgrensvlak zo groot moeten worden dat deze waarde in overeenstemming is met de wet van Nernst. Wordt de potentiaal van de ijzerelektrode verhoogd, dan moet de ferro-ionenconcentratie toenemen. Om dit te bereiken lost het ijzer op, hetgeen gepaard gaat met een verhoging van de stroom tussen de platina- en de ijzerelektrode. Deze stroom wordt de polarisatiestroom genoemd. Hoe hoger de ingestelde potentiaal des te groter zal de polarisatiestroom aanvankelijk zijn. Deze stroom zal geleidelijk kleiner worden, daar de ferro-ionenconcentratie toeneemt met de tijd. Het optreden van een polarisatiestroom bij wijziging van de potentiaal is dus te wijten aan de traagheid van de elektrochemische reacties. Dit verschijnsel wordt activeringspolarisatie genoemd. Indien een wijziging in de potentiaal slechts een kleine stroomverandering tot

gevolg heeft, dan is het proces sterk gepolariseerd. Een elektrochemische reactie is sterk gedepolariseerd, indien een kleine potentiaalwijziging tot een grote stroomverandering leidt.

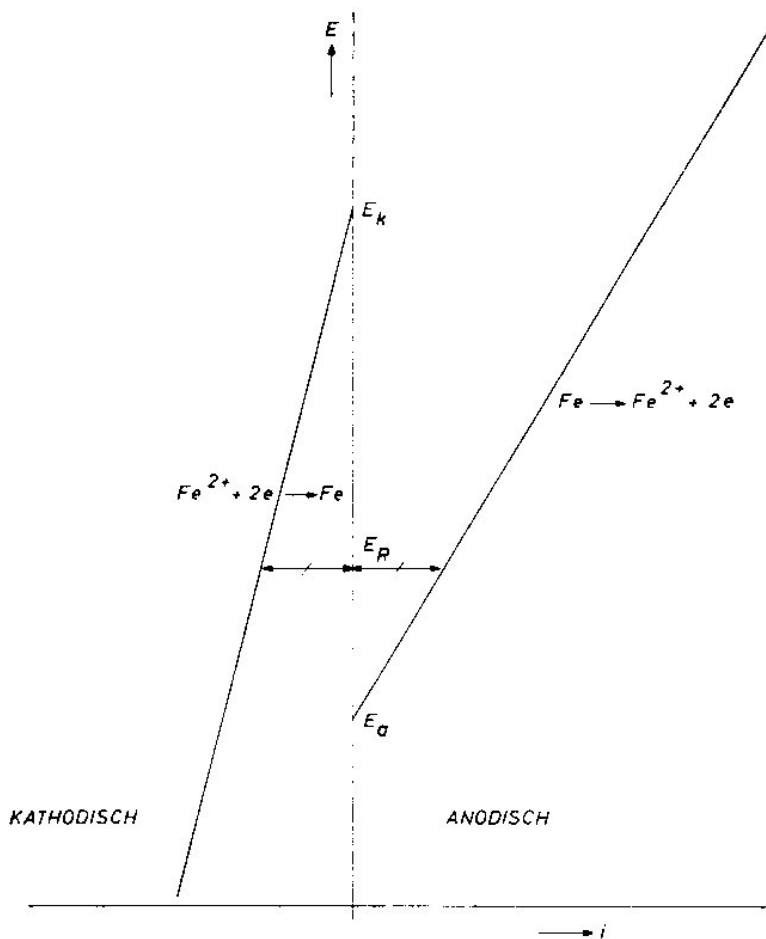


Figure 2: Eenvoudig Stroom-potentiaaldiagram

In Figuur 2 is een stroom-spanningsdiagram voor het redoxsysteem Fe^{2+}/Fe schematisch weergegeven. Bij een bepaalde ferro-ionconcentratie zal zich aan een volledig homogeen ijzeroppervlak een zodanig evenwicht instellen, dat per tijdseenheid het aantal opgeloste ijzeratomen gelijk is aan het aantal neergeslagen ijzeratomen, waarbij de rustpotentiaal (E^R) door de wet van Nernst wordt bepaald. Bij verhoging van de potentiaal neemt de anodische polarisatiestroom toe.

In figuur 3 is het stroom-spanningsdiagram voor de corrosie van een ijzerstaaf in zuur milieu weergegeven. De twee lijnen van de oxydatie- en reductiereacties van ijzer zijn in figuur 3 bij de rustpotentiaal (E_R^0) gestippeld. Zoals reeds vermeld, bevinden zich aan het ijzeroppervlak kathodische en anodische plaatsen. Aan de kathodische (meer edele) plaatsen zal waterstofgas worden on-

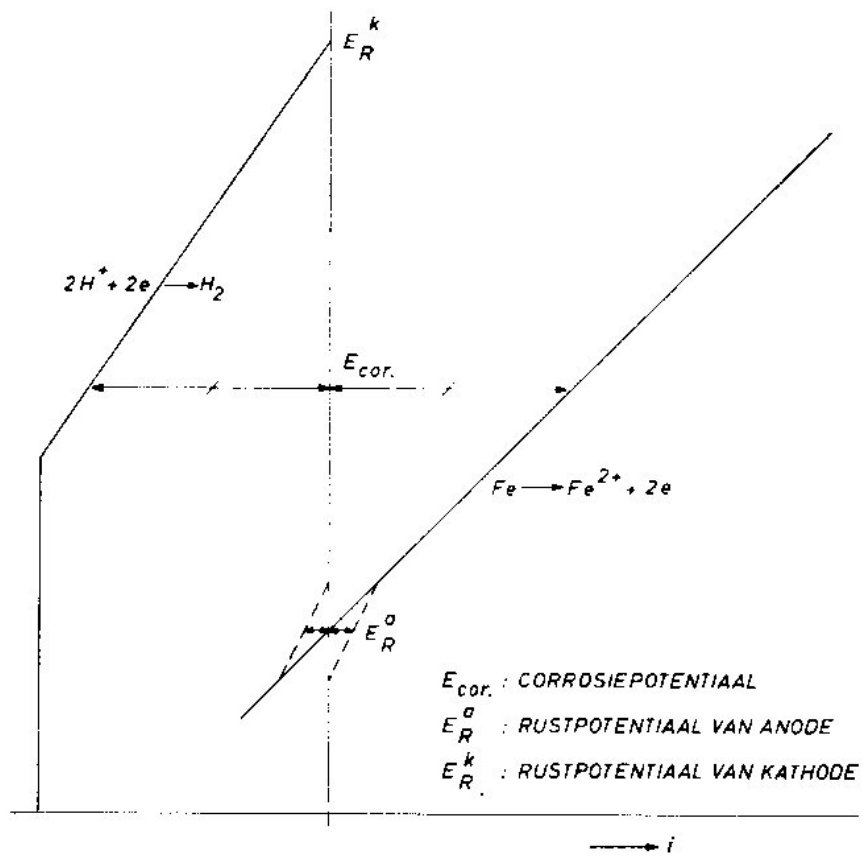


Figure 3: Vereenvoudigd stroom-potentiaaldiagram voor de corrosie van ijzer in zuur milieu

twikkeld, op de anodische (minder edele) plaatsen wordt het ijzer opgelost. De corrosiesnelheid zal zo groot worden dat de anodische polarisatiestroom gelijk, maar tegengesteld is aan de kathodische polarisatiestroom. Indien de elektrische weerstand tussen de anodische en kathodische plaatsen wordt verwaarloosd zal de potentiaal van de anodische en kathodische plaatsen gelijk zijn aan E_{cor} . De polarisatiestroom van de kathodische reactie blijft bij lage potentialen constant. Bij deze potentialen wordt zoveel waterstofgas ontwikkeld, dat dit niet in voldoende mate van de ijzerelektrode kan worden afgevoerd. De polarisatiestroom wordt dan dus niet meer bepaald door de potentiaal, maar door fysische grootheden, zoals desorptie van het ijzeroppervlak en diffusie van het waterstofgas in de oplossing.

2.8 Passivering

Passivering van een metaal kan optreden indien een kwalitatief goed beschermende laag wordt gevormd. Dergelijke passieve lagen kunnen bestaan uit magnetiet, maghemiet, hematiet, chroomoxide enz. Figuur 4 toont een polarisatiecurve van een metaal dat kan worden gepassiveerd.

De kathodische polarisatielijnen a, b en c zijn gespiegeld ten opzichte van de E-as. Bij de potentiaal E_p wordt een beschermende oxydelaag gevormd, waardoor het metaal wordt gepassiveerd. Passivering kan optreden wanneer aan onderstaande voorwaarden wordt voldaan:

1. de rustpotentiaal E_R moet hoger zijn dan de passiveringspotentiaal E_p
2. de kritische stroomdichtheid i_{kr} dient kleiner te zijn dan de optredende kathodische stroomdichtheid, in afb. 3 weergegeven door de lijn c.

Indien de kathodische polarisatie verloopt volgens lijn a, zal geen passivering optreden. Depolarisatie van de kathodische reactie tot lijn b veroorzaakt slechts een verhoogde corrosiesnelheid ($i_2 > i_1$). Verloopt de kathodische reactie volgens lijn c, dan zal spontane passivering optreden. Als een eenmaal gevormde passieve laag slechts weinig wordt beschadigd, dan zal in geval b en c de passieve laag worden hersteld, te meer daar het kathodische oppervlak dan zeer groot is en de kathodische stroomdichtheid de kritische stroomdichtheid bij de beschadiging gemakkelijk kan overschrijden. Passivering van de beschadigde plaats is echter niet zo gemakkelijk te realiseren wanneer de kathodische reactie verloopt volgens lijn a.

Depolarisatie van de kathodische reactie van lijn a tot de lijnen b en c kan worden bereikt door toevoeging van inhibitoren en door een verhoogde roering van het corroderende milieu. Door beluchting van het water wordt extra zuurstof aangevoerd. Reductie van deze zuurstof veroorzaakt eveneens een toeneming van de totale kathodische stroom. Zuurstofgas en waterstofionen worden hierbij gereduceerd volgens de eerder vermelde vergelijkingen. Zowel extra beluchting en roering van het corroderend milieu als toevoeging van inhibitoren kunnen dus bijdragen tot passivering van het metaal. Hierbij dient te worden opgemerkt, dat onvoldoende inhibitor en zuurstof de kathodische stroomdichtheid verhogen zonder dat passivering optreedt. De corrosiesnelheid zal dan daarentegen toenemen.

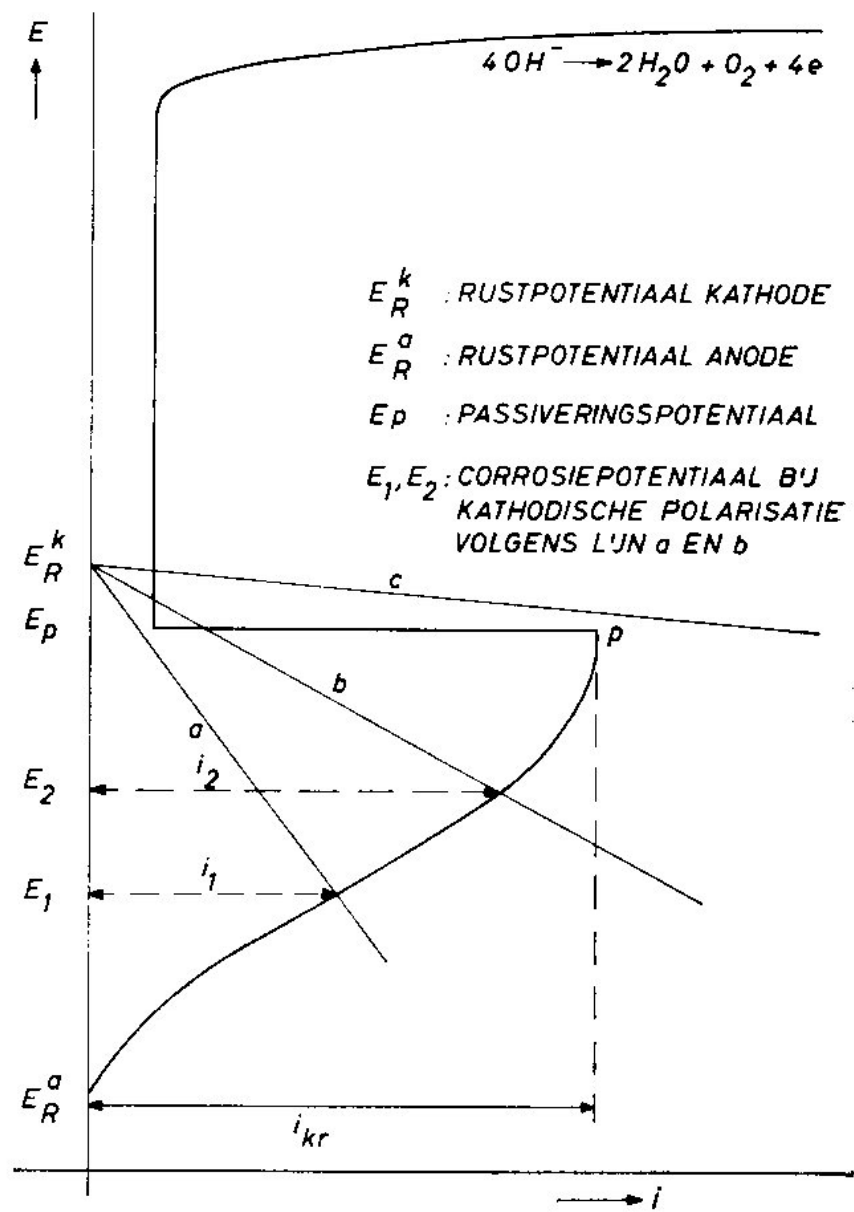


Figure 4: Stroom-potentiaaldiagram voor een passiverend metaal.

3 De polarisatiemetingen

Het doel van het onderzoek was, m.b.v. polarisatiemetingen, de invloed van fosfaat te bestuderen op de corrosiesnelheid van ketelstaal in gealkaliseerd water. De resultaten van deze metingen werden vergeleken met enkele expositieproeven. De gebruikte meetopstelling is in figuur 5 schematisch weergegeven.

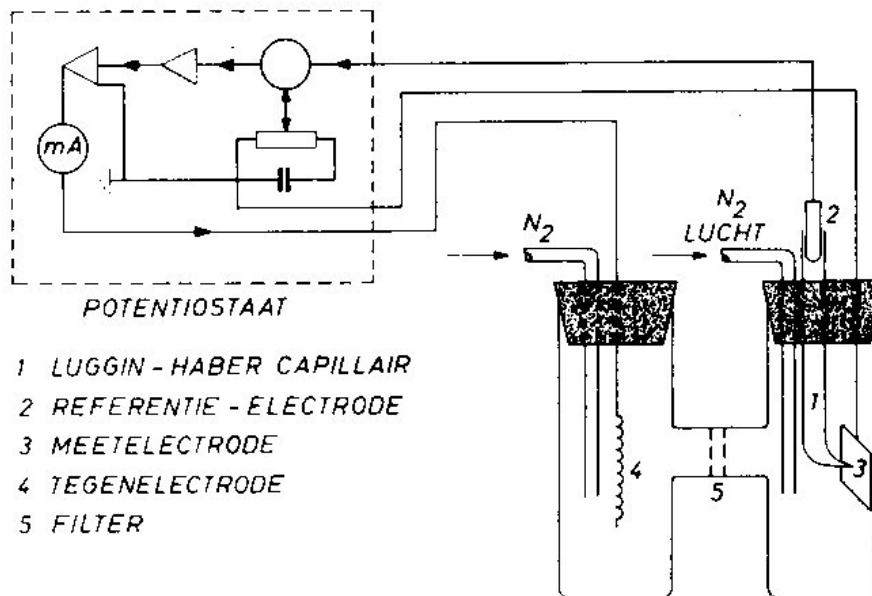


Figure 5: Schematische voorstelling van de gebruikte meetapparatuur.

Ten einde de polarisatieweerstand van het elektrolyt tussen de meet- en referentieelektrode zo gering mogelijk te houden is de referentie-elektrode in een Luggin-Haber capillair geplaatst. Als referentie-elektrode werd het $Hg/HgSO_4$ $0,1$ n K_2SO_4 -systeem met een potentiaal van $+720$ mV t.o.v. de normaalwaterstofelektrode gekozen.

Om de bij de tegenelektrode ontwikkelde zuurstof of waterstof tijdens de meting gescheiden te houden van de meetelektrode bevonden de meet- en tegenelektrode zich in twee door een teflonfilter van elkaar gescheiden vaten. De potentiometer van de potentiostaat was mechanisch gekoppeld met een synchroommotor, zodat de potentiaal met een constante snelheid van 10 mV/min kon worden gewijzigd. Door middel van een tijd klok werd de synchroommotor elke 30 min gedurende 5 min ingeschakeld, resulterend in een potentiaalverandering van 50 mV. De resterende 25 min werd de potentiaal constant gehouden en de polarisatiestroom geregistreerd. Om het na de beitsing nog in lucht gevormde oxyde zo volledig mogelijk te reduceren werd de meetelektrode bij het begin van de meting sterk kathodisch (-1280 mV) geschakeld.

Het beproefde ketelstaal bevatte $0,16\%$ C, $1,1\%$ Zn, $0,4\%$ Si, $0,023\%$ S en $0,025\%$ P.

De polarisatiemetingen zijn uitgevoerd in alkalische oplossingen waaraan Na_3PO_4 in verschillende concentraties werd toegevoegd. De pH van deze oplossin-

Proefserie	Meet-elektrode	Doorgeleid gas	mg P_2O_5/L				
1	ketelstaal	stikstof	0	5	20	50	100
2	ketelstaal	lucht	0	20	50	100	1000
3	platina	lucht	0	20	50	100	1000

Table 2: Proefomstandigheden van de polarisatiemetingen

gen bedroeg 10. In tabel 2 zijn de proefomstandigheden samengevat. De gemeten polarisatiecurven zijn in de figuren 6 t/m 10 weergegeven.

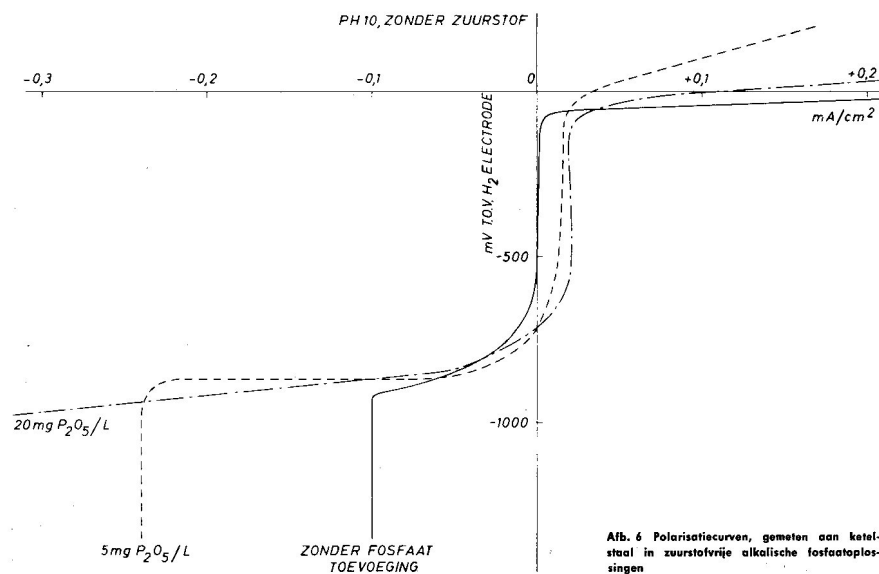


Figure 6: Polarisation curves, gemeten aan ketelstaal in zuurstofvrije alkalische fosfaatoplossingen.

De resultaten van de elektrochemische metingen werden vergeleken met corrosie-expositieproeven. Voor dit doel zijn ketelstalen blokjes met de afmetingen 5 x 10 x 85 mm gebeitst en gedurende 4 dagen in oplossingen van verschillende fosfaatgehalten open aan de lucht en onder doorleiding van stikstof en lucht gecorrodeerd. De proefstukjes werden vervolgens ultrasoon van de corrosieproducten gereinigd en het door de corrosie opgetreden gewichtsverlies werd bepaald. Figuur 12 toont de corrosiesnelheid als functie van het fosfaatgehalte, berekend als P_2O_5 . Behalve de expositietesten met ketelstaal (figuur 12) zijn ook enkele experimenten met chemisch zuiver ijzerdraad uitgevoerd; de resultaten zijn in figuur 13 samengevat.

4 Bespreking van de meetresultaten

Voor een juiste interpretatie van polarisatiecurven is het noodzakelijk de volgende vragen na kritisch overleg juist te beantwoorden.

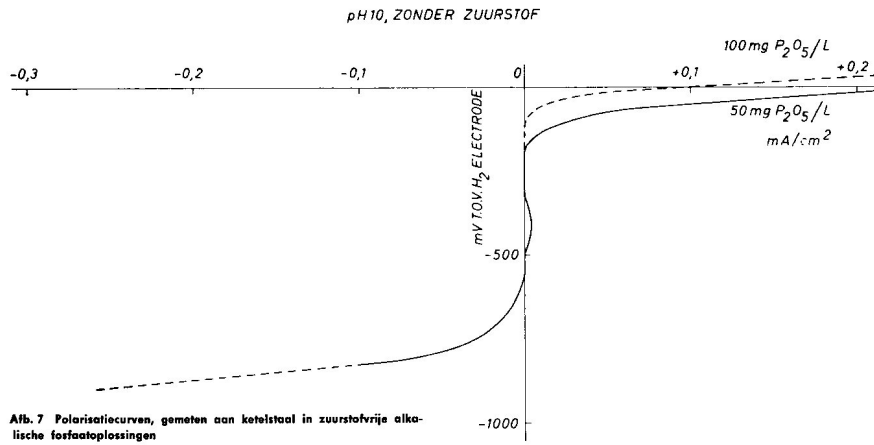


Figure 7: Polarisatiecurven, gemeten aan ketelstaal in zuurstofvrije alkalische oplossingen.

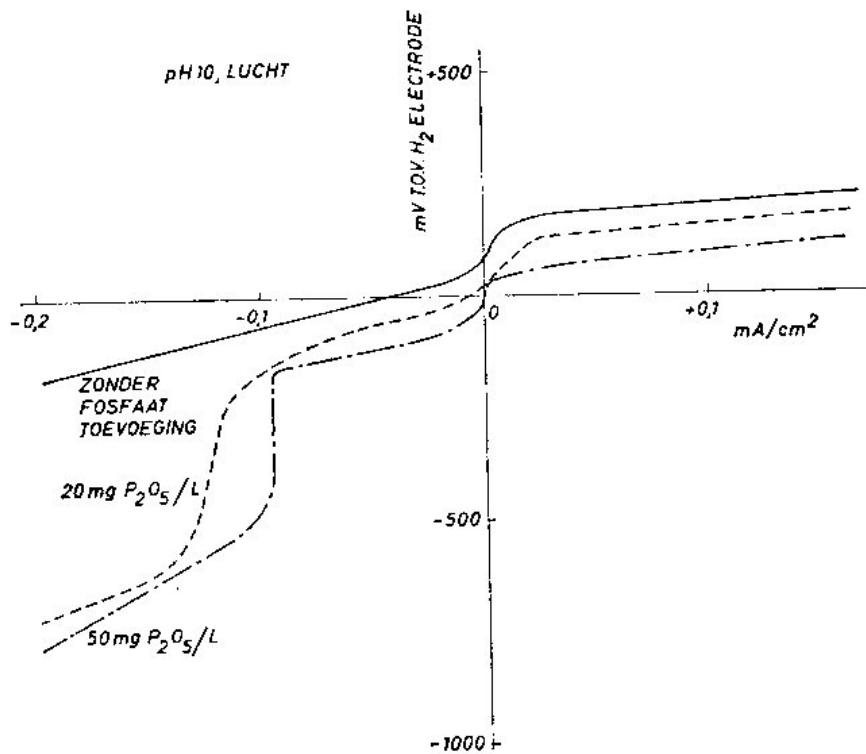


Figure 8: Polarisatiecurven, gemeten aan ketelstaal in beluchte alkalische fosfaatoplossingen.

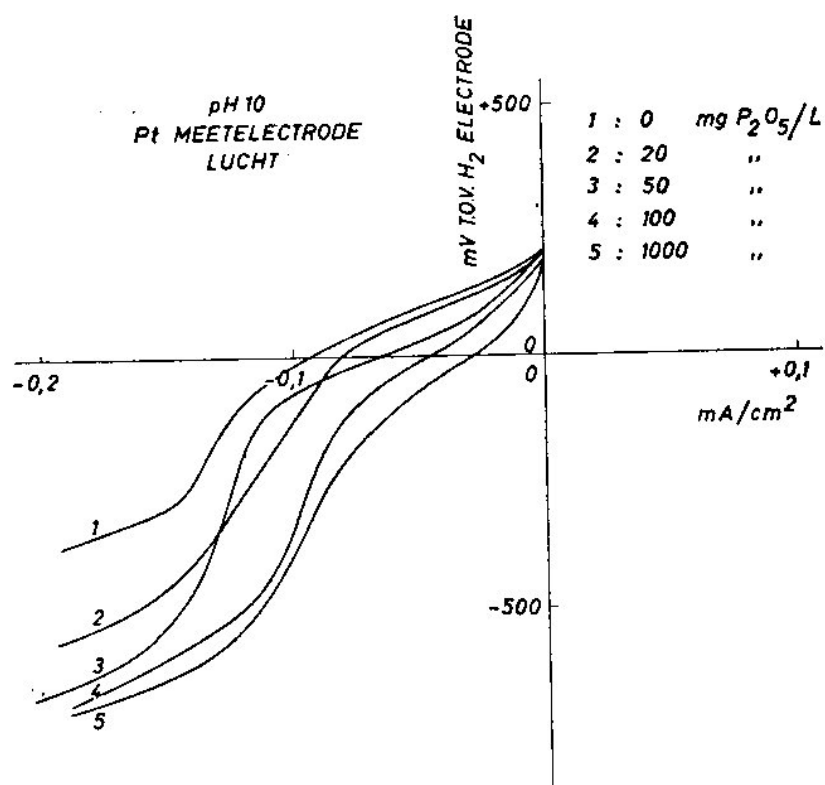


Figure 9: Polarisatiecurven, gemeten aan platina in beluchte alkalische oplossingen.

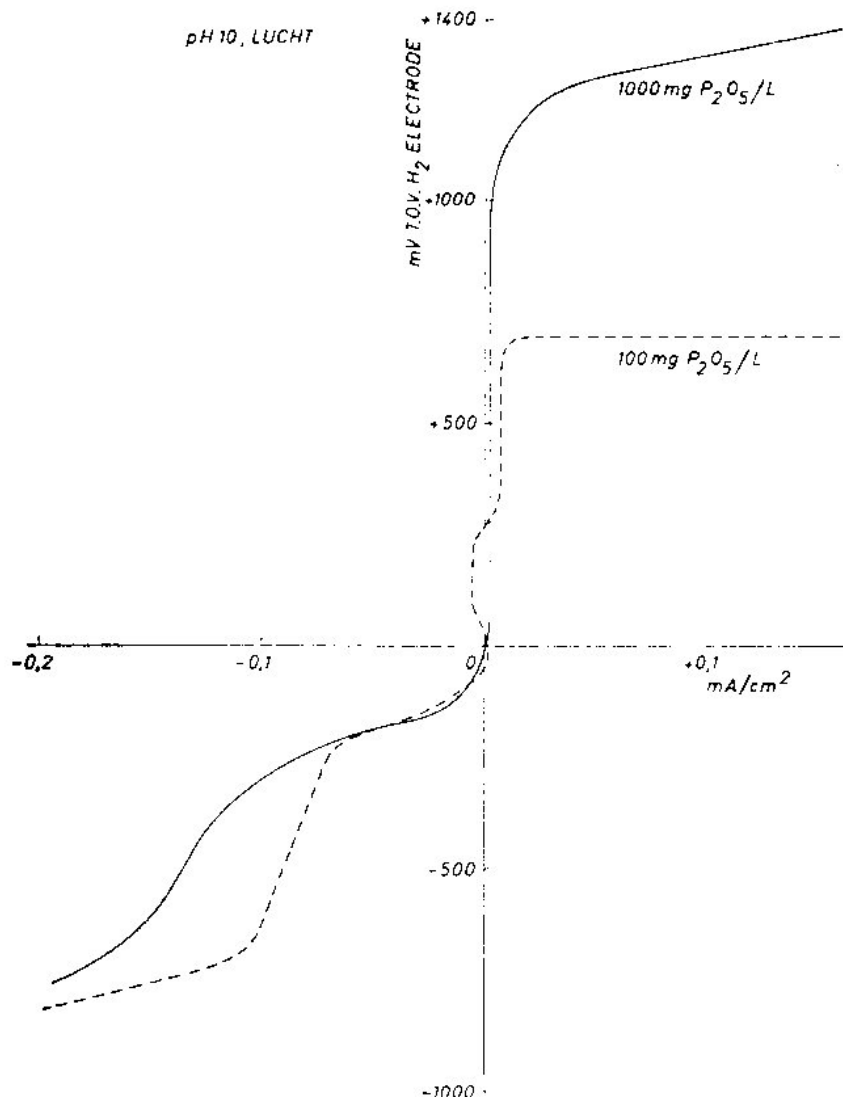


Figure 10: Polarisatiecurven, gemeten aan ketelstaal in beluchte alkalische oplossingen.

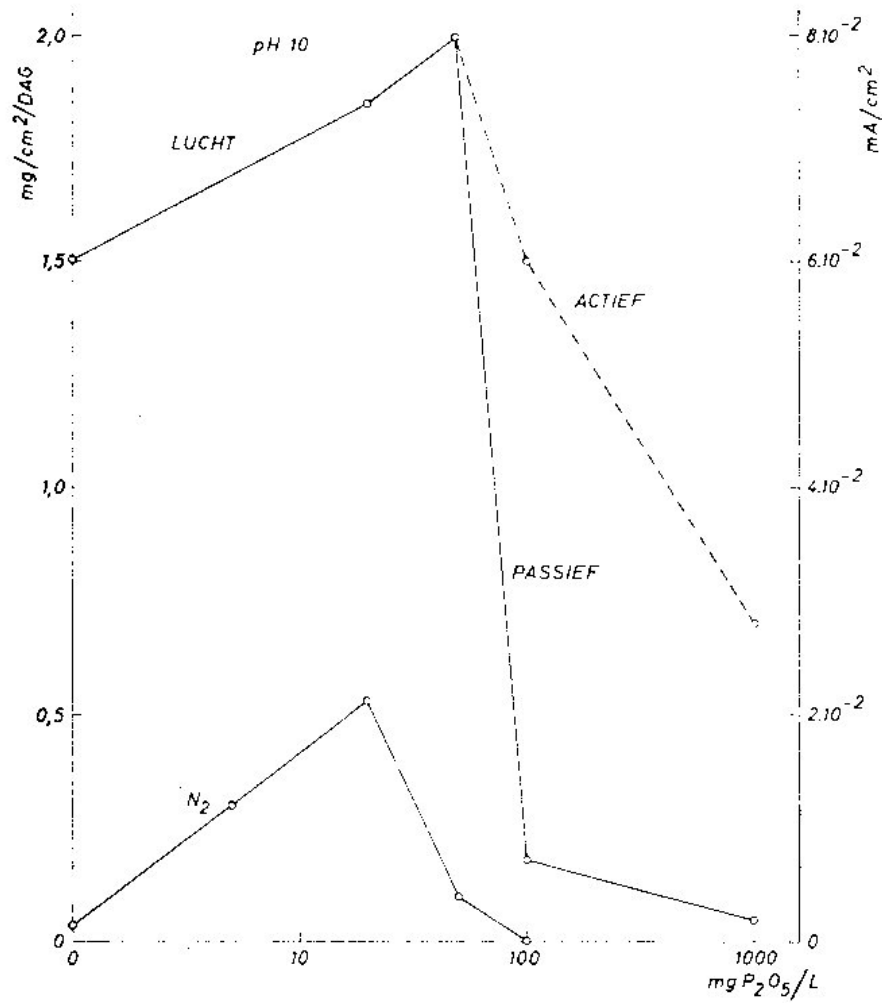


Figure 11: De uit de polarisatiecurven berekende corrosiesnelheid van ketelstaal als functie van het fosfaatgehalte.

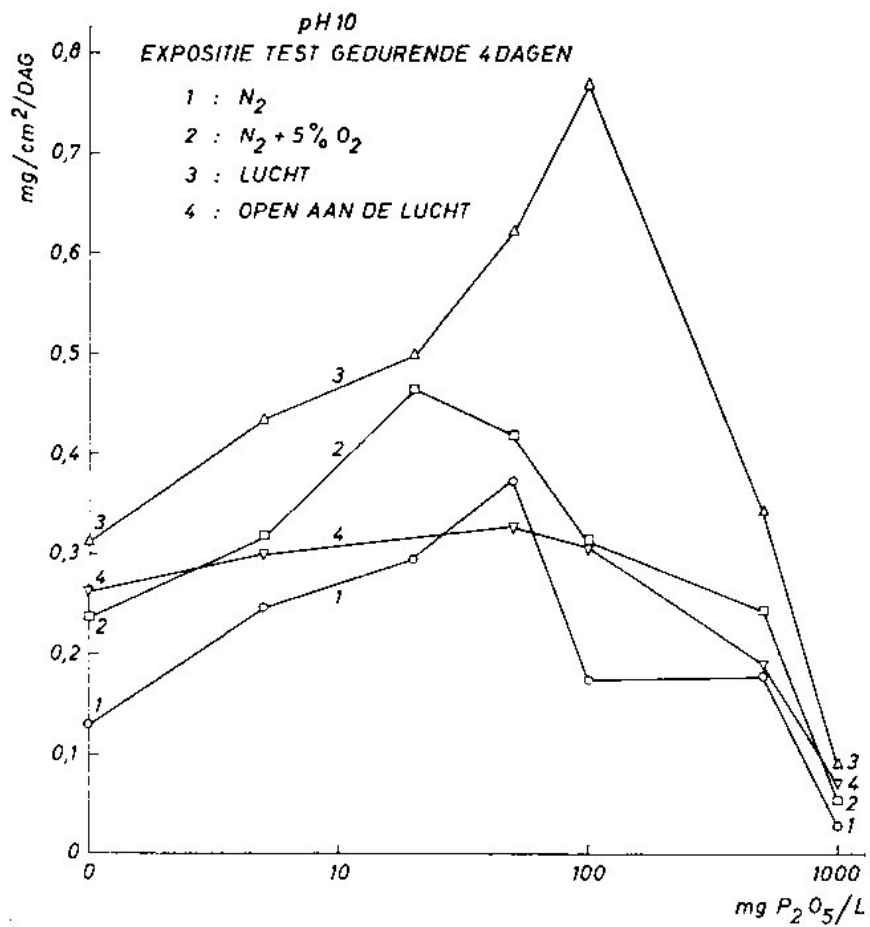


Figure 12: De corrosiesnelheid van ketelstaal als functie van het fosfaatgehalte bij verschillende zuurstofhoeveelheden in het water.

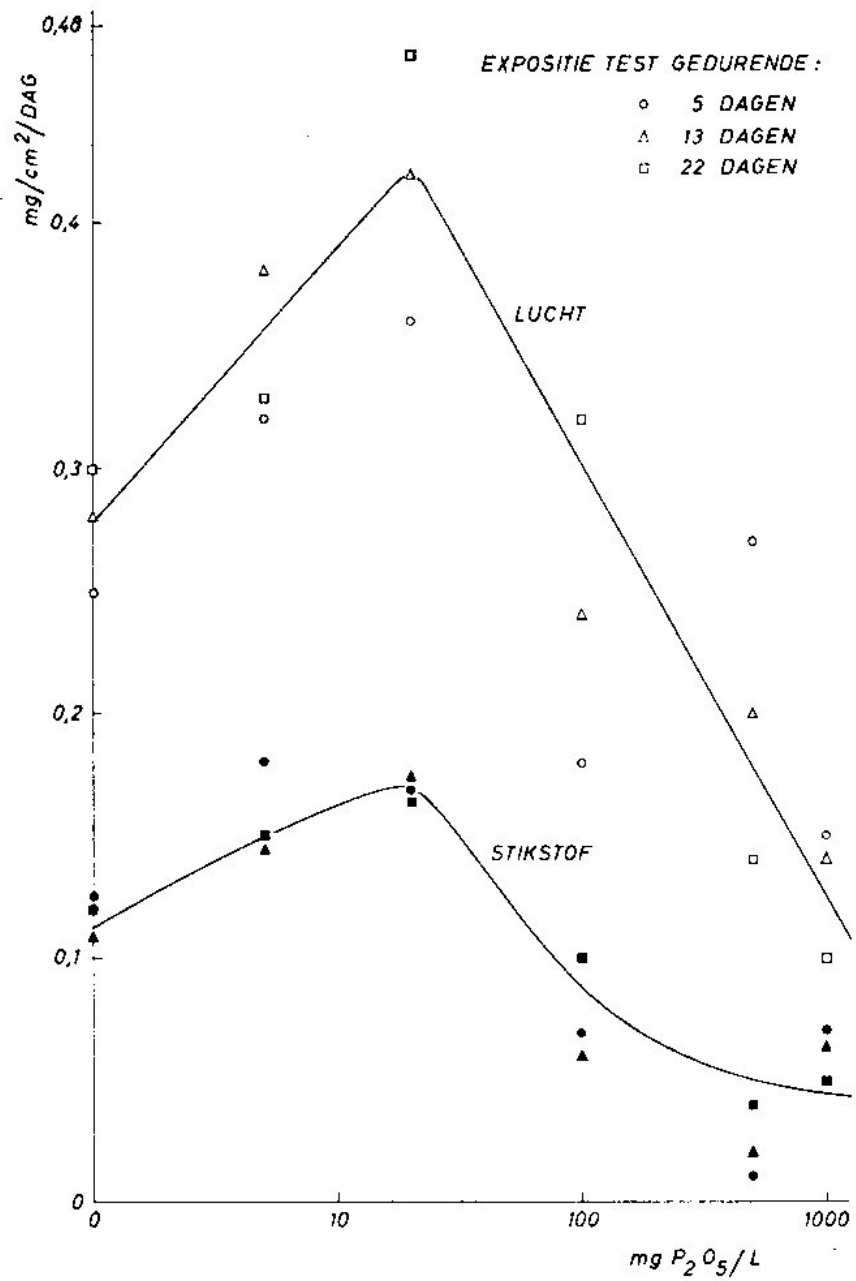


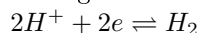
Figure 13: De corrosiesnelheid van chemisch zuiver ijzer als functie van het fosfaatgehalte.

1. Welke kathodische en anodische reacties kunnen aan de meetelektrode plaatsvinden?
2. Moet een verandering van de corrosiepotentiaal worden toegeschreven aan polarisatie of depolarisatie van een kathodische of anodische reactie?
3. Hoe groot is de anodische reststroom, indien passivering optreedt?
4. Blijft de passieve laag ook bij hogere potentialen beschermend of wordt deze dan onder vorming van complexe ijzerionen opgelost?

Een belangrijk punt bij de interpretatie van de polarisatiecurven is de wijziging van de corrosiepotentiaal (ad 2). Zo zal verlaging van de corrosiepotentiaal geen verhoging van de corrosiesnelheid tot gevolg behoeven te hebben. Indien de kathodische reactie wordt gepolariseerd en wanneer de anodische reactie daarbij onveranderd blijft, zal de corrosiepotentiaal naar een lagere waarde verschuiven. De anodische stroomdichtheid is in dat geval echter afgenomen en dus ook de corrosiesnelheid.

4.1 Polarisiatiemetingen in zuurstofarme oplossingen

De figuren 6 en 7 tonen de gemeten polarisatiecurven van proefserie 1. In zuurstofvrije oplossingen zal aan de meetelektrode als kathodische reactie slechts waterstofgas worden gevormd:



Omdat bij zeer lage potentialen fysische verschijnselen, zoals desorptie van de moleculaire waterstof van de meetelektrode en diffusie van het gas door de oplossing, meer snelheidsbepalend zijn voor de waterstofionenreductie, is de stroomdichtheid hier onafhankelijk van de ingestelde potentiaal. Activeringspolarisatie treedt bij deze potentialen niet op en bij potentialen kleiner dan -900 mV wordt dan ook een gebied van constante stroomdichtheid gevonden.

In het potentiaalgebied van -900 tot -590 mV neemt de stroomdichtheid af als gevolg van de activeringspolarisatie. De evenwichtspotentiaal van het H^+/H_2 systeem in een alkalische oplossing van pH 10 is volgens de wet van Nernst gelijk aan -590 mV. Een toenemende potentiaal stimuleert de anodische reactie, waarbij het ijzer zal oplossen en gelijktijdig vorming van ferrohydroxyde, magnetiet, maghemiet en andere oxyden kan optreden. Door het ontstaan van deze oxyden op het ijzer zal het metaal in zekere mate worden gepassiveerd, zodat de anodestroom gering is. Bij -70 mV neemt de stroomdichtheid sterk toe. De passiverende werking gaat verloren, doordat het oxyde onder vorming van complexe ijzerionen zoals ferraat FeO_4^{2-} , wordt opgelost.

Door de in het potentiaalgebied van -300 tot -70 mV gemeten anodestroom te extrapoleren naar de corrosiepotentiaal kan een reële waarde voor de corrosiestroom worden vastgesteld. Met behulp van de definitie van 1 A kan een omrekeningsfactor worden berekend voor de corrosiesnelheid. Per definitie geldt immers dat een ampere de stroomsterkte is die uit een zilvernitraatoplossing per sec 1,118 mg zilver of 1/96,5 mmol zilver elektrolyseert. De stroomdichtheid in A/cm^2 kan hiermee worden omgerekend in corrosiesnelheid in $mg/cm^2.dag$. Aannemend dat ijzer onder vorming van tweewaardige ijzerionen lineair met de tijd corrodeert wordt deze factor gegeven door:

$$1A/cm^2 = (1/96.5)(55/2)(3600)(24)mg/cm^2/dag$$

$$1A/cm^2 = 25000mg/cm^2/dag$$

In tabel 3 zijn de corrosiestromen en de daaruit afgeleide corrosiesnelheden van ketelstaal in de verschillende fosfaatoplossingen samengevat. Uit de polarisatiecurven in de figuren 5 en 6 kan het volgende worden geconcludeerd.

1. Geringe hoeveelheden fosfaat veroorzaken een verhoging van de anodestroom in het potentiaalgebied van -590 tot -70 mV, gepaard gaande met een verhoogde corrosiesnelheid.
2. Passivering in zuurstofarme alkalische oplossingen treedt pas op bij toevoeging van minimaal 100 mg P_2O_5/L .
3. De passiverende werking blijkt echter zelfs bij toevoeging van 100 mg P_2O_5/L bij -70 mV te worden opgeheven.

mg P_2O_5/L	Corrosiestroomdichtheid in mA/cm^2	Corrosiesnelheid in $mg/cm^2/dag$
0	0.0016	0.04
5	0.012	0.3
20	0.022	0.55
50	0.004	0.1
100	0	0

Table 3: Corrosiesnelheid van ketelstaal in zuurstofarme alkalische fosfaatoplossingen.

4.2 Polarisatiemetingen in beluchte oplossingen

De Figuren 8, 9 en 10 tonen de polarisatiecurven van ketelstaal in beluchte fosfaatoplossingen van pH 10. Behalve waterstofgasontwikkeling kan nu ook zuurstofreductie als kathodische reactie verlopen:

- $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$
- $2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^-$

De totale kathodische stroomdichtheid zal toenemen, waardoor de corrosiepotentiaal naar hogere waarden wordt verschoven. Om nu de invloed van fosfaat op de corrosiesnelheid van ketelstaal na te gaan is het van belang de polarisatiecurven van de kathodische reacties bij verschillende fosfaatconcentraties vast te stellen. Hiertoe werden metingen verricht aan een platina meetelektrode, waarbij werd verondersteld dat de kathodische reacties aan de stalen meetelektrode op nagenoeg gelijke wijze verlopen als aan het inerte platina. In Figuur 9 zijn deze polarisatiecurven samengevat. Hieruit blijkt dat de kathodische reactie door fosfaat wordt gepolariseerd. Verlaging van de corrosiepotentiaal door fosfaatdosering, zoals uit Figuur 8 is af te leiden, is niet alleen het gevolg van depolarisatie van de anodische reactie, gepaard gaande met een verhoging van de corrosiesnelheid, maar ook het gevolg van een toenemende polarisatie van de kathodische reactie.

In tabel 4 zijn de corrosiepotentialen van ketelstaal in beluchte fosfaatoplossingen, te zamen met de bij deze potentialen aan de platina meetelektrode optredende kathodische stroomdichtheden, weergegeven. Wij veronderstellen nu, dat deze kathodische stroomdichtheden bij benadering gelijk zijn aan de bij het ketelstaal optredende corrosiestroomdichtheden, die met behulp van de eerder vermelde factor kunnen worden omgerekend in corrosiesnelheden, die eveneens in tabel 4 zijn opgenomen. Figuur 10 toont duidelijk aan, dat bij hoge fosfaatconcentraties passivering optreedt. Indien de kathodische reactie sterk wordt gedepolariseerd zal de corrosiepotentiaal kunnen toenemen, zodat gemakkelijk passivering plaatsvindt. In dit geval wordt de corrosiesnelheid niet meer bepaald door de kathodische reactie maar door de restanodestroom, die een maat is voor de kwaliteit van de passiverende laag. In tabel 4 zijn ook deze restanodestromen samengevat.

De polarisatiecurven in de Figuren 8, 9 en 10 tonen het volgende aan.

1. Het fosfaat verlaagt de corrosiepotentiaal, hetgeen voor een deel moet worden toegeschreven aan depolarisatie van de anodische reactie en voor een deel aan polarisatie van de kathodische reactie.
2. Passivering treedt op bij een fosfaatdosering van 100 mg P_2O_5/L . Een kwalitatief goede en stabiele passieve laag wordt echter pas verkregen bij dosering van 1000 P_2O_5/L .

mg P_2O_5/L	Corrosie potentiaal in mV	Kathodische stroomdichtheid aan platina	Corrosie stroomdichtheid: mA/cm^2		Corrosie snelheid $mg/cm^2.dag$	
			actief	passief	actief	passief
0	+85	0,06	0,06		1,5	
20	+25	0,074	0,074		1,58	
50	0	0,08	0,08		2,0	
100	-50	0,06	0,06	0,007	1,5	0,17
1000	-10	0,028	0,028	0,002	0,7	0,05

Table 4: Corrosiesnelheid van ketelstaal in beluchte alkalische fosfaatoplossingen van pH gelijk aan 10.

4.3 Expositieproeven

De uit de polarisatiemetingen berekende corrosiesnelheden werden vergeleken met de uit de expositieproeven bepaalde waarden. De Figuren 11, 12 en 13 geven de corrosiesnelheden als functie van de fosfaatconcentraties. Zowel de polarisatiemetingen als de expositie-experimenten tonen duidelijk aan, dat geringe fosfaatdosering een verhoging van de corrosiesnelheid tot gevolg heeft en dat slechts bij hoge fosfaatconcentraties verbetering optreedt. Het maximum in de corrosiesnelheid van chemisch zuiver ijzer (Figuur 13) is naar een lagere fosfaatconcentratie verschoven, in vergelijking met de maximale corrosiesnelheid van ketelstaal in Figuur 12. Dit is waarschijnlijk het gevolg van verontreinigingen en inhomogeniteiten in het ketelstaal. De Figuren 14 en 15 tonen de structuren van ketelstaal en chemisch zuiver ijzer.

Het ijzer was hard getrokken draad, zodat het microscopische beeld een uitgesproken deformatiestructuur laat zien. De corrosiesnelheden, berekend uit

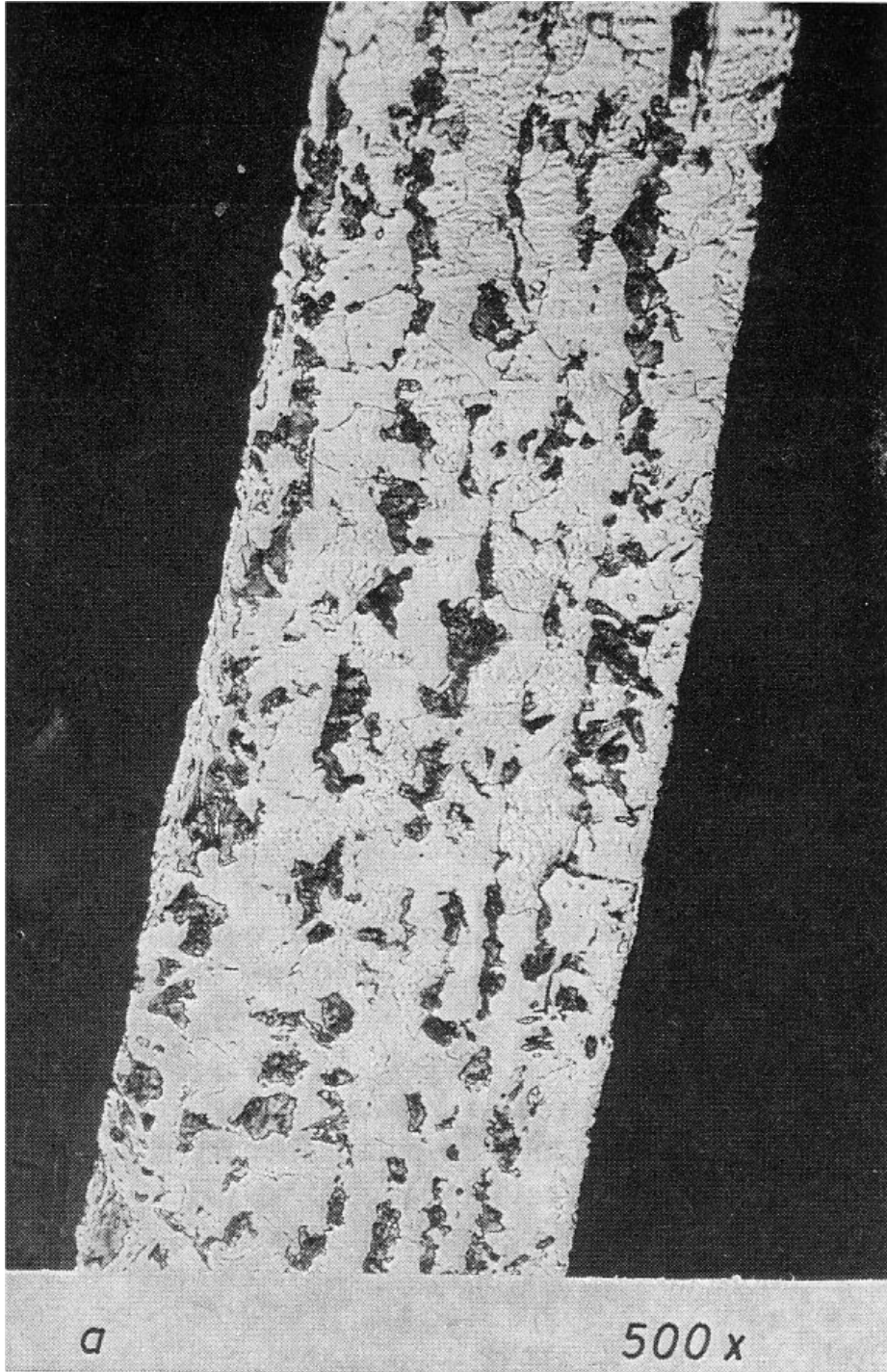


Figure 14: Structuur van het ketelstaal

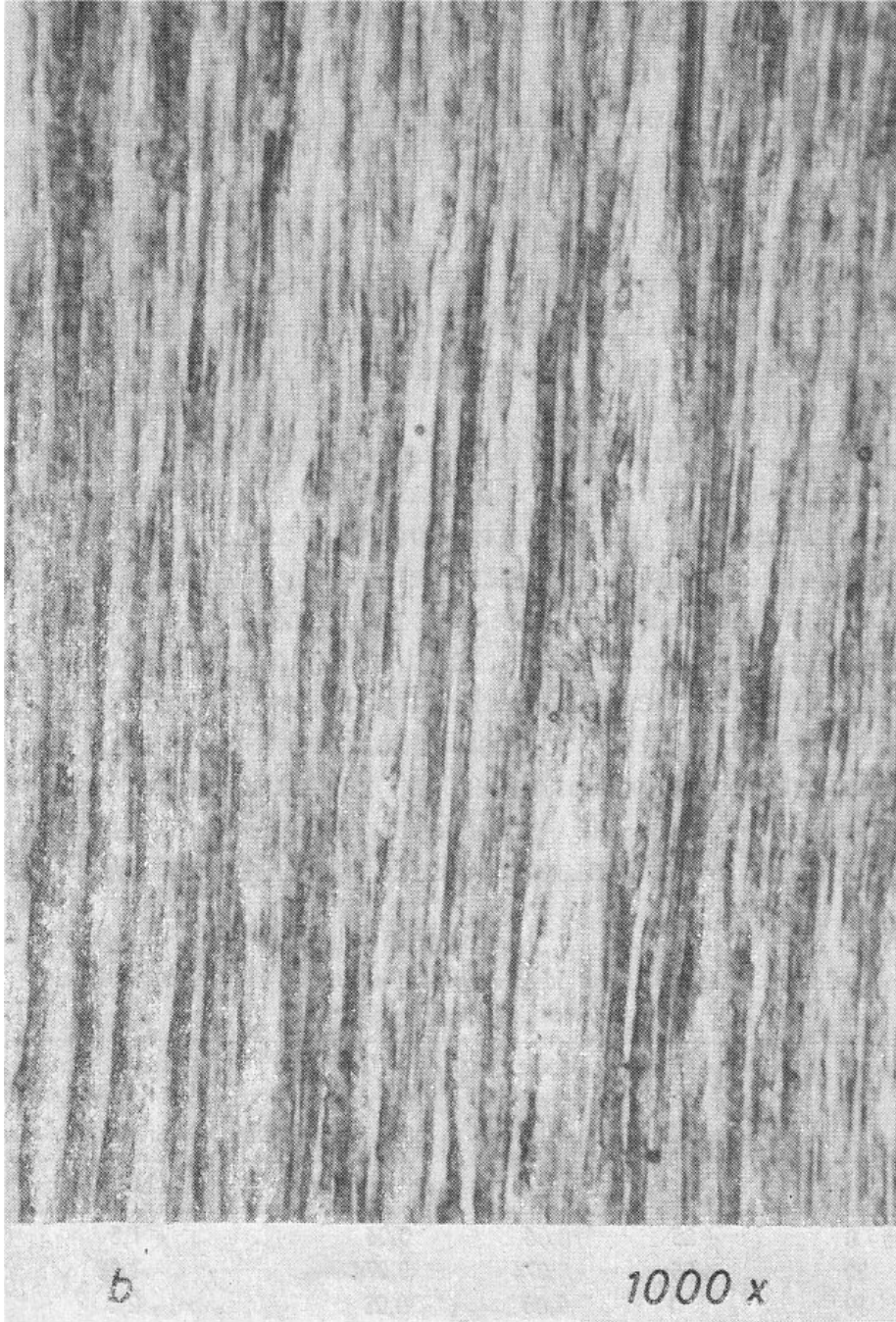


Figure 15: Structuur van het chemisch zuiver hardgetrokken ijzerdraad.

de polarisatiecurven, zijn hoog in vergelijking met de uit de expositieproeven bepaalde waarden. Een volledige polarisatiemeting duurt slechts 10 uur; de expositie-experimenten van ketelstaal namen een periode van 4 dagen en die van chemisch zuiver ijzer een periode van 5, 13 en 22 dagen in beslag. Gedurende deze perioden zal de corrosie niet lineair met de tijd verlopen, zoals bij berekening van de corrosiesnelheden uit de polarisatiemetingen werd verondersteld. Dit veroorzaakt het grote verschil in corrosiesnelheden van de Figuren 11 en 12. In verband hiermee moet dan ook erop worden gewezen dat de polarisatiemetingen vooral van belang zijn voor de onderlinge vergelijking van verschillende corrosieomstandigheden en niet zozeer voor de bepaling van absolute corrosiesnelheden. Dit geldt in het bijzonder wanneer het metaal kan worden gepassiveerd en de corrosiesnelheid meer wordt bepaald door de kwaliteit van de gevormde oxydelaag. De elektrochemische processen spelen dan een ondergeschikte rol.

5 Nabeschuiving

Bij het interpreteren van potentiaal-stroommetingen en het hieruit bepalen van corrosiesnelheden is het noodzakelijk alle mogelijk optredende elektrochemische reacties kritisch te beschouwen. Belangrijke factoren zijn daarbij: de verschuiving van de corrosiepotentiaal, de passivering met de hierbij mogelijk nog aanwezige restanodestroom en de lengte van het passiveringsgebied. Kleine hoeveelheden fosfaat zijn nadelig voor de corrosie van gebeitst chemisch zuiver ijzer en gebeitst ketelstaal, zowel in beluchte als in zuurstofarme alkalische oplossingen. Verbetering wordt pas bereikt door een natriumfosfaatdoserings van 500 a 1000 mg P_2O_5/L . Opgemerkt moet worden dat deze waarden betrekking hebben op de corrosie bij kamertemperatuur. Polarisatiemetingen bij hoge druk (42 atm) en hoge temperatuur ($250^\circ C$) in een autoclaaf hebben aangetoond dat een geringe fosfaatdoserings van 2 a 5 mg P_2O_5/L aan een 10^{-4} n alkalische oplossing reeds een verbetering geeft in de corrosiebestendigheid van chemisch zuiver ijzer. In fosfaatvrije alkalische oplossingen wordt de magnetietlaag reeds bij relatief lage potentiaal afgebroken door de vorming van ferraat. Kleine hoeveelheden fosfaat verminderen deze afbraak. Dit onderzoek zal in een latere publikatie [3] nog worden toegelicht. De metingen bij hoge druk en hoge temperatuur werden onder statische omstandigheden uitgevoerd, waarbij fosfaatafzettingen, zoals deze in de praktijk bij plaatselijk optredende hoge warmtebelastingen voorkomen, niet worden gevormd. Deze afzettingen blijken echter, voor wat de corrosie betreft, zeer gevaarlijke plaatsen te zijn. In de toekomst zal aan deze corrosievorm zowel met behulp van kleine laboratoriumproeven als met behulp van de experimentele proefketelinstallatie de nodige aandacht worden besteed.

6 Literatuur

1. I. K. van Ipenburg - *Electrotechniek* 41(1963)455.
2. H. G. Zelders - *Corrosie en haar bestrijding*. H. Stam N.V.. Haarlem.
3. W. M. M. Huijbregts, G. van Osch en A. Snel - 4th Int. Congre. on metallic corrosion (1969).