



STUDIECENTRUM VOOR KERNENERGIE
CENTRE D'ÉTUDE DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE



Unclassified

Corrosie en corrosiemetingen

Lezing gegeven op de Trainingsdag
Corrosie-onderzoek 29 mei 2001

R.W. Bosch

Reactor Materials Research
SCK•CEN, Mol, Belgium

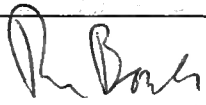

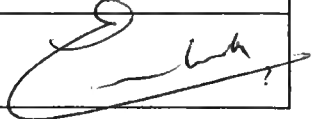
BLG-882

June 2001

DISTRIBUTION LIST

RMO
Steven Van Dyck
Marc Vankeerberghen
Serguei Gavrilov
Pascal Boydens
Ludo Eysermans
Eric Van Walle

This document has been written and approved by:

		Date	Approval
Author:	R. W. Bosch	18-6-2001	
Verified by:	S. Van Dyck	18-6-2001 	
Approved by:	E. Van Walle	18/6/2001	

RESTRICTED

All property right and copyright are reserved. Any communication or reproduction of this document, and any communication or use of its content without explicit authorization is prohibited. Any infringement to this rule is illegal and entitles to claim damages from the infringer, without prejudice to any other right in case of granting a patent of registration in the field or intellectual property. SCK•CEN, Boeretang 200, B-2400 Mol.

Corrosie en corrosiemetingen

Lezing gegeven op de Trainingsdag Corrosie-onderzoek 29 mei 2001

R.W. Bosch

BLG-882

Reactor Materials Research
SCK•CEN, Mol, Belgium

June 2001

SAMENVATTING

Op 29 mei 2001 is een trainingsdag corrosie-onderzoek georganiseerd door de Bond voor Materialenkennis (NL). Ze hebben mij gevraagd om op deze dag een lezing te geven over *Corrosie en corrosiemeettechnieken*. Deze lezing bestond uit de volgende onderdelen:

- Corrosie
 - Wat is corrosie?
 - De elektrochemische cel
 - Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek
- Corrosiemeettechnieken
 - Corrosiepotentiaal
 - Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie
 - Potentiodynamisch meting (polarisatiekromme)
 - Galvanische corrosie
 - Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)

TREFWOORDEN

Corrosie, Elektrochemie, Potentiostaat, Elektrochemische metingen

INLEIDING

Dat corrosie voor miljoenen guldens per jaar schade veroorzaakt, is al lang bekend. Veel onderzoek werd door de jaren heen verricht om corrosieprocessen te begrijpen, problemen op te lossen en beschermingsmethodes te ontwikkelen. Een immense hoeveelheid literatuur (wetenschappelijke en praktijkgerichte) werd hierover geproduceerd. Het is moeilijk voor het bedrijfsleven snel optimale oplossingen te vinden. Men ziet door de bomen het bos niet meer. Aldus ontstaat de indruk dat het corrosie-onderzoek niets heeft opgeleverd.

De problematiek van corrosie is echter gebaseerd op een aantal basisconcepten en meettechnieken. Door deze systematisch toe te passen is het in principe mogelijk veel corrosieproblemen te vermijden of, als een probleem optreedt, mee te denken met experts die corrosieproblemen voor een bedrijf willen oplossen. Deze Trainingsdag Corrosie is bedoeld om NIET-deskundige deelnemers deze basiskennis te geven. Hiermee wordt een indruk gegeven hoe corrosieonderzoek wordt aangepakt en wat dit voor een bedrijf praktisch kan betekenen. De trainingsdag bestaat uit:

- Een aantal praktijkgerichte lezingen om de deelnemer een indruk te geven van de problematiek van corrosie, het onderzoek van corrosieschades en corrosiemetingen, en
- Een praktisch gedeelte dat de deelnemer hands-on ervaring met corrosieonderzoek geeft, inclusief een aantal basismetingen en een aantal case studies over schadeonderzoek en het ontwerp om corrosieproblemen te vermijden.

De lezing die door mij gegeven is, was *Corrosie en corrosiemetingen*. De transparanten van deze lezing zijn in dit rapport gebundeld.

Corrosie en corrosiemetingen

Rik-Wouter Bosch

29 mei, 2001

p1

De favoriete toestand van ijzer vanuit thermodynamisch oogpunt



p2

- Corrosie
 - **Wat is corrosie?**
 - De elektrochemische cel
 - Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek
- Corrosiemeettechnieken
 - Corrosiepotentiaal
 - Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie
 - Potentiodynamische meting (polarisatiekromme)
 - Galvanische corrosie
 - Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)

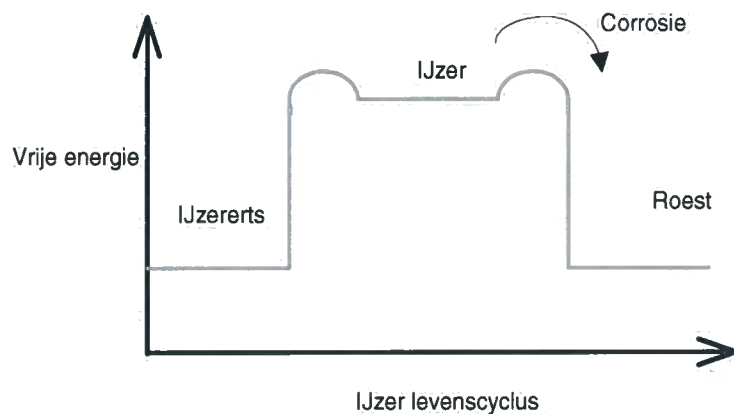
- Fontana :” Degradation of materials due to interaction with their environment”
- “Aantasting van een materiaal door interactie met zijn omgeving”

Waarom roest ijzer, en wat kunnen we er aan doen?

- Thermodynamica bepaalt of corrosie kan plaatsvinden
- Elektrodekinetica bepaalt de snelheid waarmee corrosie plaatsvindt.
- Vier essentiële criteria nodig voor corrosie
- Corrosiebestrijding is hierop gebaseerd

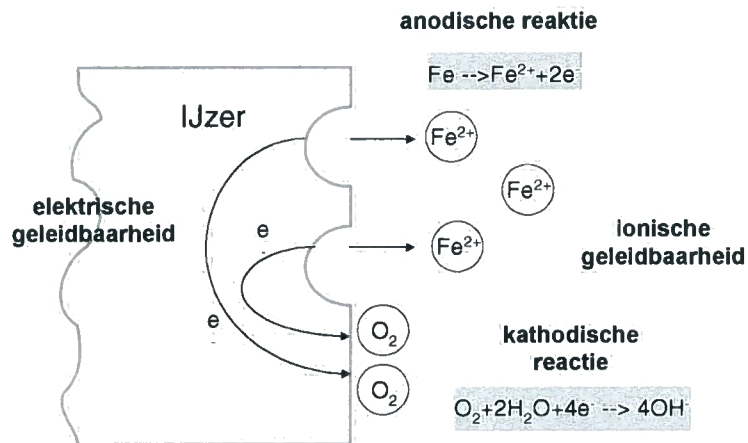
p5

IJzer is graag geoxideerd (verroest)



p6

Vier essentiële criteria voor (uniforme) corrosie



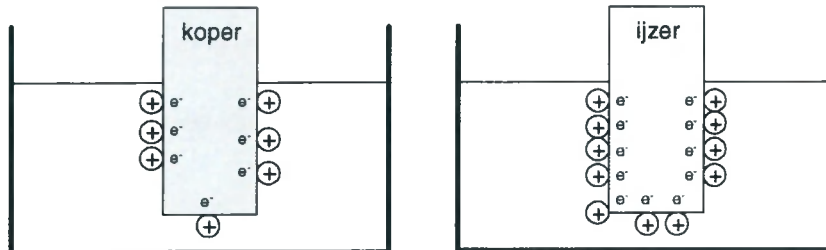
p7

Overzicht

- Corrosie
 - Wat is corrosie?
 - **De elektrochemische cel**
 - Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek
- Corrosiemeettechnieken
 - Corrosiepotentiaal
 - Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie
 - Potentiodynamische meting (polarisatiekromme)
 - Galvanische corrosie
 - Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)

p8

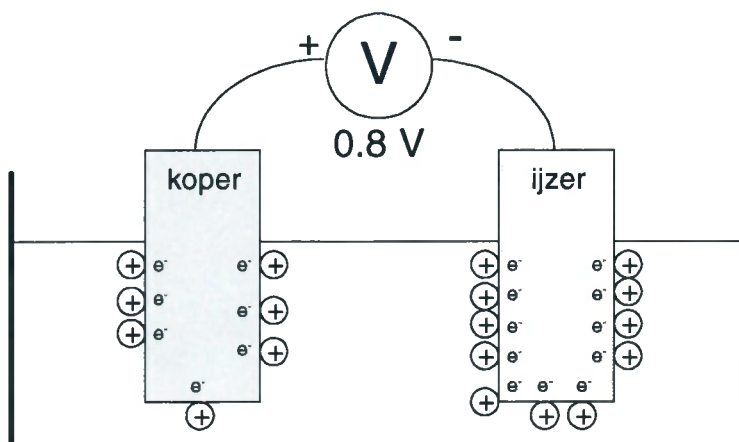
Een metaal in water heeft een bepaalde potentiaal



- Potentiaal hangt af van het metaal.
- Meer elektronen, lagere (negatievere) potentiaal

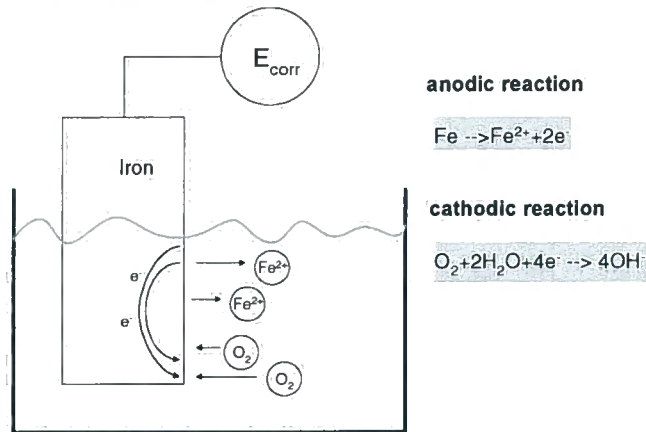
p9

Hoe edeler het metaal, hoe hoger de potentiaal



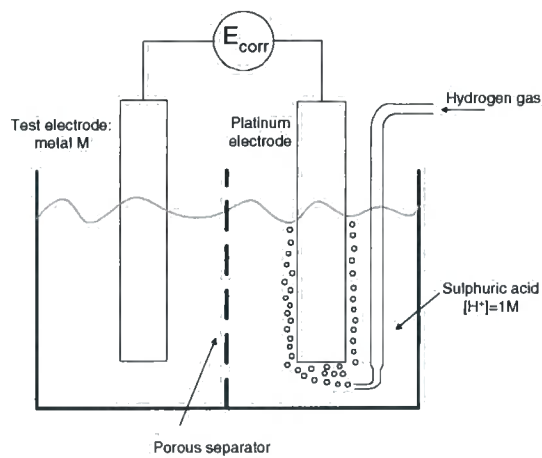
p10

De corrosiepotentiaal wordt bepaald door het evenwicht tussen de anodische en cathodische reacties



p 11

Een referentie-elektrode wordt gebruikt om de corrosiepotentiaal te meten



p 12

Een referentie-elektrode is gebaseerd op een reversibele reactie

- Platina hydrogen electrode
 - $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 - $E_{\text{ref}} = 0 \text{ mV}$
- Silver/Silver Chloride electrode
 - $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{e}^-$
 - $E_{\text{ref}} = +207 \text{ mV}$

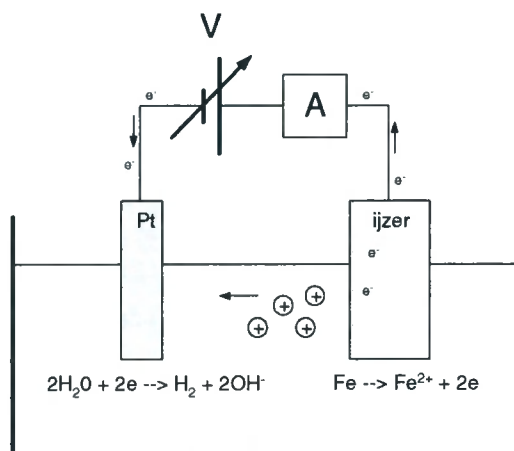
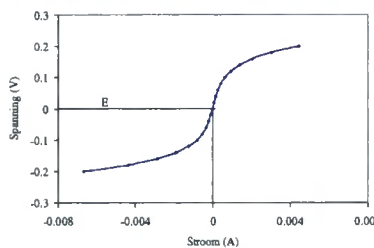
p.13

Evenwichtsreacties en Standaard elektrodepotentialen

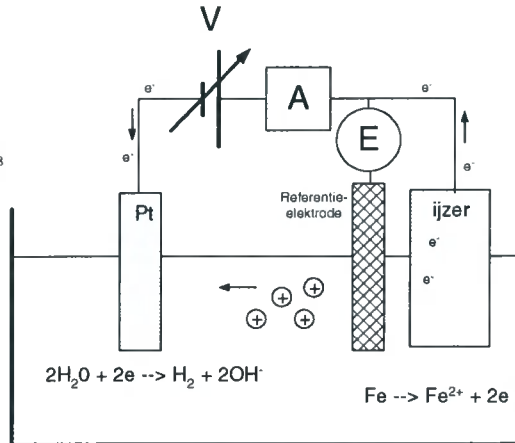
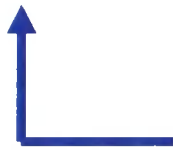
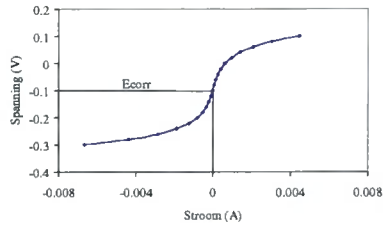
- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu (s)}$ +0,34 V
 - $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ 0,00 V
 - $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe(s)}$ - 0,44 V
 - $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al (s)}$ - 1,67 V
- Lage (negatieve) potentiaal => meer corrosie
 - Aluminium corrodeert nauwelijks => dichte oxide laag

p.14

- Corrosie
 - Wat is corrosie?
 - De elektrochemische cel
 - **Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek**
- Corrosiemettechnieken
 - Corrosiepotentiaal
 - Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie
 - Potentiodynamischemeting (polarisatiekromme)
 - Galvanische corrosie
 - Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)

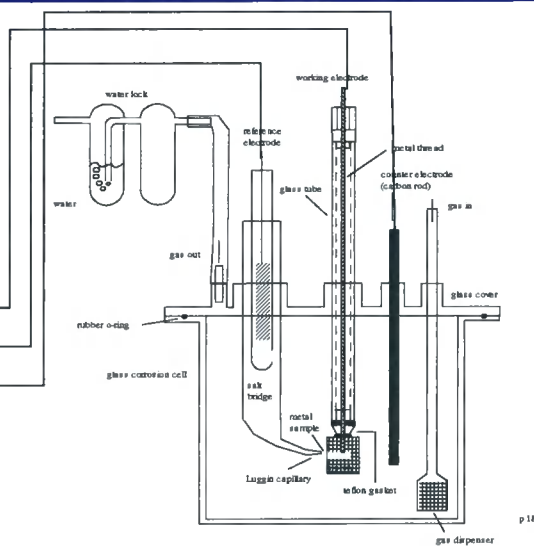
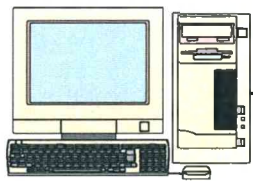


Drie elektrode opstelling



p 17

De potentiostaat/galvanostaat



p 18

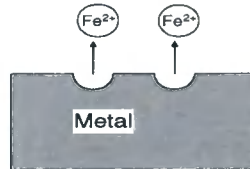
- Corrosie
 - Wat is corrosie?
 - De elektrochemische cel
 - Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek
- Corrosiemeettechnieken
 - **Corrosiepotentiaal**
 - Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie
 - Potentiodynamisch meting (polarisatiekromme)
 - Galvanische corrosie
 - Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)

- Doel van de meting:
 - De corrosiepotentiaal zegt iets over toestand van het metaal oppervlak: beschermende oxidehuid aanwezig, veel corrosie of weinig corrosie
- Methode:
 - Met een hoge ohmige voltmeter wordt het potentiaal verschil gemeten tussen een metalen monster en een referentie-elektrode

De corrosiepotentiaal hangt af van de toestand van het metaal oppervlak

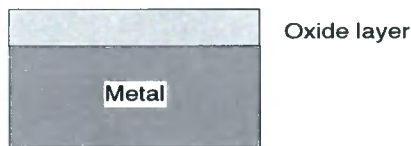
Actief

$$E_{\text{corr}} = -200 \text{ mV}$$



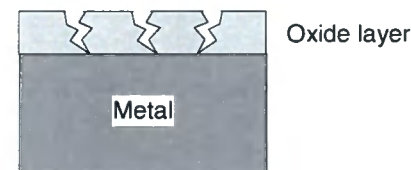
Passief

$$E_{\text{corr}} = 200 \text{ mV}$$



Transpassief

$$E_{\text{corr}} = 600 \text{ mV}$$



p 21

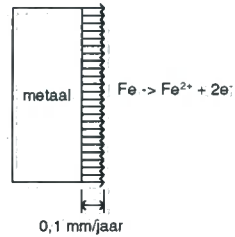
Overzicht

- Corrosie
 - Wat is corrosie?
 - De elektrochemische cel
 - Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek
- Corrosiemeettechnieken
 - Corrosiepotentiaal
 - **Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie**
 - Potentiodynamischemeting (polarisatiekromme)
 - Galvanische corrosie
 - Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)

p 22

Polarisatieweerstand meting

- Doel:
 - Meten van de corrosiesnelheid (in mm/jaar)

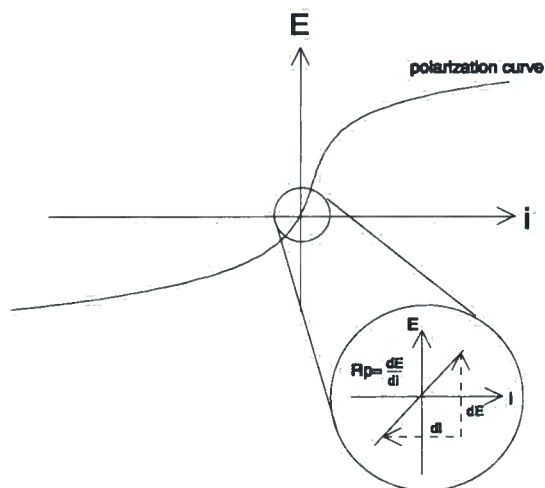


- Methode:
 - Bepalen van de polarisatieweerstand R_p , hieruit wordt de corrosiesnelheid berekend mits de zogenoemde Tafelparameters bekend zijn

p 23

De polarisatie weerstand wordt gemeten rond de corrosiepotentiaal

- Lineaire gedeelte rond de corrosiepotentiaal
- Potentiaalgebied van - 10 mV tot + 10 mV
- Meting is niet destructief
- Tijdsduur: ± 3 minuten



p 24

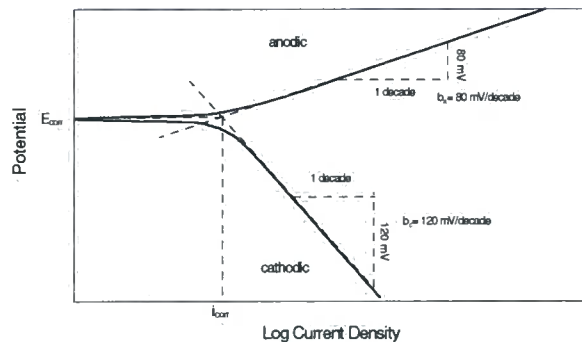
Tafel-extrapolatie

- Doel:
 - Meten van de corrosiesnelheid (in mm/jaar)
- Methode:
 - Bepalen van de Tafel parameters en corrosiestroom bij de corrosiepotentiaal.
 - Uit de corrosiestroom wordt de corrosiesnelheid gemeten

p 25

Uit de polarisatiekromme volgt de corrosiestroom

- Potentiaalgebied van -250 mV tot +250 mV
- Meting is destructief (corrosie van het testmonster)
- Tijdsduur: ±1 uur

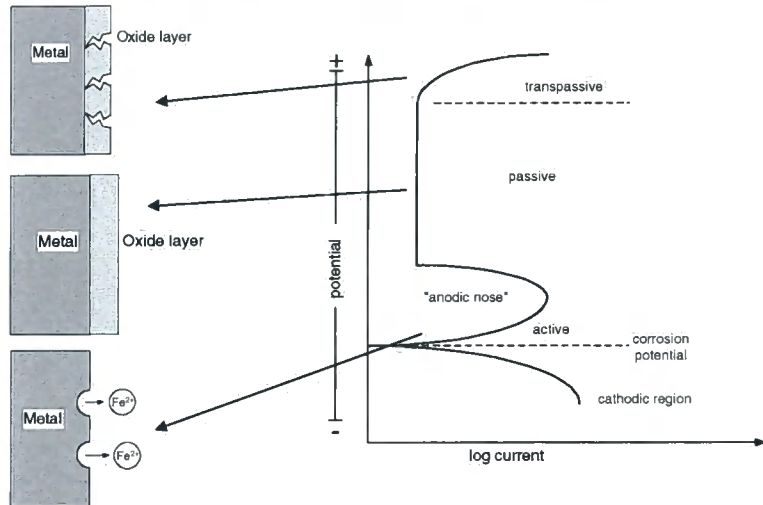


p 26

- Corrosie
 - Wat is corrosie?
 - De elektrochemische cel
 - Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek
- Corrosiemeettechnieken
 - Corrosiepotentiaal
 - Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie
 - **Potentiodynamische meting (polarisatiekromme)**
 - Galvanische corrosie
 - Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)

- Doel:
 - Onderzoeken van het totale corrosiegedrag van een systeem
 - ◆ Corrosiepotentiaal
 - ◆ Ruwe schatting corrosiesnelheid
 - ◆ Potentiaalgebied passieve laag
 - ◆ Informatie over corrosiemechanisme
- Methode:
 - Potentiaalscan over een groot gebied (-0.5 V → E_{corr} → +1.5 V), terwijl de stroom wordt gemeten

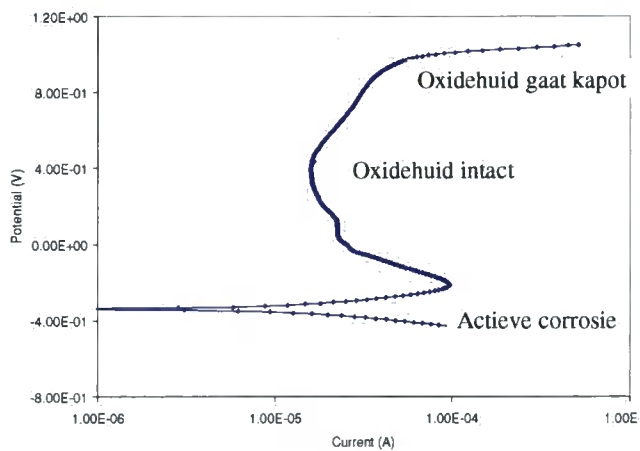
Polarisatiekromme zegt iets over het metaaloppervlak



p.29

Voorbeeld: RVS 304 in zwavelzuur oplossing

- Potentiaalgebied van -500 mV tot +1500 mV
- Meting is destructief (corrosie van het testmonster)
- Tijdsduur: ± 3 uur



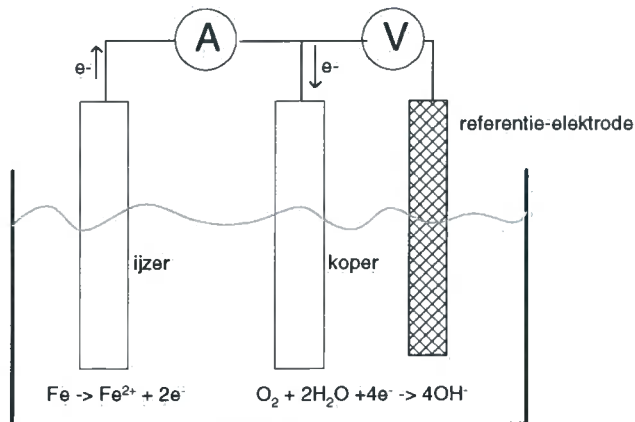
p.30

- Corrosie
 - Wat is corrosie?
 - De elektrochemische cel
 - Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek
- Corrosiemeettechnieken
 - Corrosiepotentiaal
 - Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie
 - Potentiodynamischemeting (polarisatiekromme)
 - **Galvanische corrosie**
 - Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)

- Doel:
 - Bestuderen corrosiegedrag als twee verschillende metalen aan elkaar gekoppeld worden.
- Methode:
 - Twee verschillende metalen worden met een ampèremeter aan elkaar verbonden. De stroom en de corrosiepotentiaal van beide metalen worden gemeten.

Versnelde corrosie vindt plaats aan het meest onedele metaal (=anode)

- Meting kan destructief zijn.
- Tijdsduur: enkele uren tot dagen



p 33

Overzicht

- Corrosie
 - Wat is corrosie?
 - De elektrochemische cel
 - Meetopstelling voor elektrochemisch corrosieonderzoek
- Corrosiemeettechnieken
 - Corrosiepotentiaal
 - Polarisatieweerstand en Tafel-extrapolatie
 - Potentiodynamische meting (polarisatiekromme)
 - Galvanische corrosie
 - **Elektrochemische Impedantie Spectroscopie (EIS)**

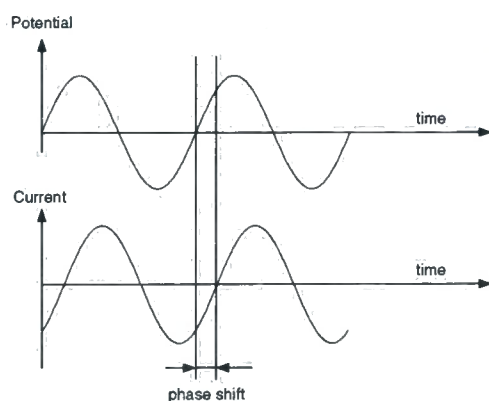
p 34

Elektrochemische Impedantie Spectroscopie

- **Doel:**
 - Bepalen corrosiesnelheden en corrosiegedrag aan hoog-ohmige systemen (coatings, beton)
 - Onderzoeken corrosiemechanisme
- **Methode:**
 - Meten van de impedantie van een corrosiesysteem over een groot frequentiegebied (1 MHz tot 1 mHz) met een klein verstoringssignaal

p 35

EIS: een potentiaalverstoring aangelegd op een elektrochemisch systeem



EIS=
Electrochemical
Impedance
Spectroscopy

• Resultaat is een impedantie (Z):

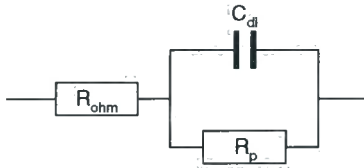
* Modulus $Z = [E]/[I]=[Z]$

* Faseverschuiving $Z = \arg [Z]$

• Impedantie hangt af van de frequentie

p 36

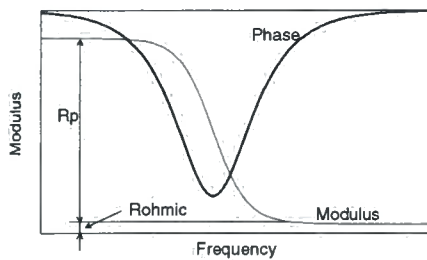
Impedantie model kan voorgesteld worden door een equivalent circuit



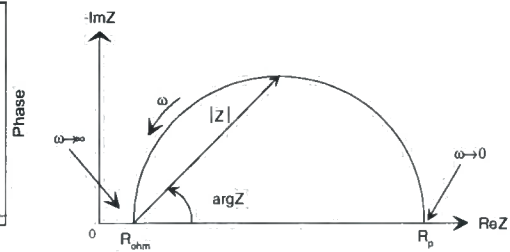
- R_{ohm} = ohmse weerstand (weerstand oplossing)
- R_p = polarisatie weerstand
- C_{dl} = capaciteit van de electrochemische dubbel laag

• Equivalent circuit van een elektrochemisch (corrosie) proces

Bode en Nyquist diagrammen beschrijven impedantie gedrag



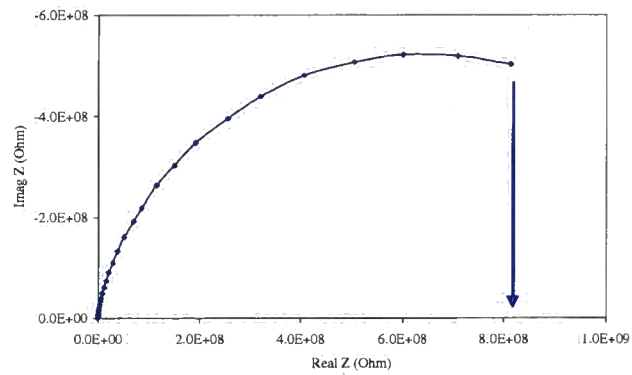
• Bode diagram



• Nyquist diagram

Meting aan coating geeft zeer hoge weerstand

- Potentiaalversterking = 10-20 mV
- Frequenties: 100 kHz tot 1 MHz
- Tijdsduur afhankelijk frequentiegebied 30 min. tot > 12 uur



- Meten van zeer hoge weerstanden mogelijk (> 10 Mohm)

