

Tandheelkundige Materiaalkennis

door J. N. Tekenbroek.

(Vervolg)

HOOFDSTUK XI

CORROSIE

§ 1. Omschrijving

De metalen en hun legeringen, welke in zo'n grote verscheidenheid in de tandheelkunde gebruikt worden, staan bij hun verwerking in de tandtechniek veelal bloot aan verhitting op hoge temperatuur, terwijl de vertegenwoordigers van deze groep materialen, die in de mond toegepast worden, de inwerking van het agressieve milieu van de mond moeten kunnen doorstaan. De uiteenlopende wijze, waarop de metalen hierbij aangetast kunnen worden, de corrosie, vormt een belangrijk hoofdstuk van de tandheelkundige materiaalkennis. Hoe is het b.v. mogelijk, dat bij goudalliages van 20 karaat en hoger in de mond soms aantastingen kunnen worden vastgesteld en waaraan hebben de roestvrije alliages, die in werkelijkheid uit onedele componenten bestaan, hun weerstand tegen corrosie te danken? Deze en talrijke andere van praktisch belang zijnde vragen zijn slechts redelijk te bespreken als daarbij gesteund kan worden op enig inzicht in de bij de corrosieprocessen optredende verschijnselen.

Van het latijnse werkwoord *corrodere*, hetgeen verteren betekent, is het woord **corrosie** afgeleid, dat o.a. bij de metalen en hun legeringen gebruikt wordt om een aantasting door chemische invloeden aan te duiden. Een aantasting, die het gevolg is van **mechanische** invloeden, noemt men **erosie**, welk woord afgeleid is van het latijnse *erodere*, dat uit- of afknagen betekent. In het tandheelkundig spraakgebruik spreekt men b.v. van erosie als men

aan een tandhals de uitslijting wil aanduiden, die daar ter plaatse vaak optreedt als gevolg van het tandenborstelen. Ook vullingen kunnen erosie-verschijnselen vertonen b.v. door afslijting onder invloed van de kauwactie. Het ruw-worden van een silicaatcementvulling in de mond door inwerking van het speeksel of van voedselbestanddelen is echter weer een voorbeeld van een corrosieverschijnsel. In dit hoofdstuk zullen uitsluitend de corrosieverschijnselen bij metalen en hun legeringen besproken worden. Zoals blijken zal, hebben deze verschijnselen een gemeenschappelijke oorzaak.

§ 2. *Corrosie van metalen en hun legeringen in afwezigheid van water*

Als een metaal volkomen droog bewaard wordt, b.v. in een exsiccator voorzien van een droogmiddel, dan treden er oppervlakkig beoordeeld practisch geen veranderingen op. Onderzoekt men echter het oppervlak van een aldus bewaard metaal nauwkeuriger, dan blijkt toch, dat de zuurstof van de lucht daarop een dun **oxyde-laagje** heeft gevormd. Door zeer nauwkeurige weging kan men het verloop van een dergelijke oxydatie met de tijd nagaan. Daarbij blijkt dan, dat de zuurstof op een schoon, volkomen oxyde-vrij metaaloppervlak vooral in de eerste minuten zeer snel een oxyde-laagje vormt. Bij kamertemperatuur komt de gewichtstoename, dus de oxydatie, reeds spoedig tot stilstand (bij ijzer b.v. na 10 minuten). Er heeft zich dan een dun oxydehuidje gevormd, dat de verdere aantasting door zuurstof verhindert. De dikte van het oxyde-laagje kan men berekenen uit de gevonden gewichtstoename, het s.g. van het gevormde oxyde en het oppervlak van het beschouwde stukje metaal. Bij ijzer bleek dit (bij kamertemperatuur) ongeveer 100 ÅE te zijn (0,00001 mm).

Wordt de temperatuur van het metaal verhoogd, dan gaat de aantasting door zuurstof verder behalve bij edele metalen. Deze hebben zo'n geringe affiniteit tot zuurstof, dat eventueel reeds gevormde oxyden bij temperatuurverhoging ontleden, b.v. bij zilver geschiedt dit bij ongeveer 160°, bij palladium bij 450°. In het geval van onedele metalen wordt de oxyde-laag bij verhitting steeds dikker en valt op te merken, dat de metalen, wat betreft de gevormde oxydehuid, in twee groepen zijn te verdelen.

Als M het moleculair gewicht van het gevormde oxyde is en D het soortelijk gewicht daarvan, dan is $\frac{M}{D}$ het volume van een gram-molecule oxyde. Heeft het betreffende metaal een mol. gew. van

m en is d het soort. gew. van het metaal, dan ontstaat uit een volume $\frac{m}{d}$ metaal een volume $\frac{M}{D}$ aan oxyde.

Is het volume van het gevormde oxyde kleiner dan het volume metaal, dus is $\frac{M}{D} < \frac{m}{d}$, dan is de oxydelaag niet in staat het metaaloppervlak volledig te bedekken en kan de zuurstofaantasting ongestoord doorgaan. Heeft het gevormde oxyde een groter volume dan het vernietigde metaal, dus is $\frac{M}{D} > \frac{m}{d}$ of, wat hetzelfde aangeeft, is $\frac{M \times d}{D \times m} > 1$, dan zal de oxydelaag het metaaloppervlak volkomen kunnen afsluiten. De verdere aantasting van het metaal hangt dan, afgezien van scheuren of barsten in de oxydehuid, af van de snelheid van diffusie der zuurstof door de oxydehuid naar binnen of van het metaal door de oxydehuid naar buiten. Deze diffusiesnelheid neemt met het verhogen van de temperatuur toe, vandaar dat de oxydatie door temperatuurverhoging toeneemt.

De volgende tabel geeft van enige metalen de waarde van het quotiënt $\frac{M \times d}{D \times m}$.

TABEL XII

	$\frac{M \times d}{D \times m} < 1$	$\frac{M \times d}{D \times m} > 1$	
Natrium	0,57	Aluminium	1,24
Kalium	0,41	IJzer	2,16
Magnesium	0,79	Nikkel	1,60
Calcium	0,64	Zink	1,58
		Koper	1,71

- M = mol. gew. oxyde
- D = soort. gew. oxyde
- m = mol. gew. metaal
- d = soort. gew. metaal

Bij de lichte metalen als natrium, kalium, magnesium en calcium is het volume van het gevormde oxyde veel kleiner dan van de hoeveelheid vernietigd metaal. Er bestaat dan geen mogelijkheid, dat zich op het metaaloppervlak een aaneensluitende oxydelaag vormt en de zuurstof kan het metaaloppervlak steeds gemakkelijk bereiken, waardoor de oxydatie ongehinderd door kan gaan. Zoals

bekend moeten metallisch natrium en kalium afgesloten van de lucht onder petroleum bewaard worden.

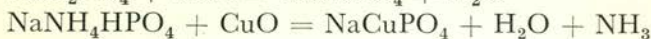
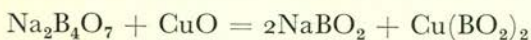
Bij de metalen, die een waarde hebben van $\frac{M \times d}{D \times m} > 1$, vormt

zich wel een aaneengesloten oxydehuid. De poreusheid van de oxydelagen loopt bij de verschillende metalen sterk uiteen. Is het volume van het oxyde veel groter dan van de aangetaste hoeveelheid metaal, dan ontstaan er scheuren en barsten in de oxydelaag, waardoor de zuurstof weer gemakkelijker toegang krijgt tot het nog niet aangetaste metaal; de oxydehuid bladdert daarbij af.

Bij ijzer, dat, zoals de tabel aangeeft, een zeer volumineus oxyde heeft, is deze laag nogal complex van structuur. Direct op het ijzeroppervlak bevindt zich een laag FeO (ferro-oxyde), dan volgt een laag Fe₃O₄ (magnesiet) en aan de buitenzijde bestaat de oxydehuid uit Fe₂O₃ (ferri-oxyde). Het afbladderen van de roestlaag op ijzer is een aan ieder bekend verschijnsel.

Aluminium, dat een waarde voor $\frac{M \times d}{D \times m} = 1,24$ heeft, is een voorbeeld van een metaal, dat een goed aaneensluitende en weinig poreuze oxydelaag vormt, die het metaaloppervlak tegen verdere toetreding van zuurstof behoedt. Niettegenstaande aluminium als element een zeer grote affiniteit tot zuurstof heeft, weerstaat dit metaal door de zich vormende oxydehuid langdurige verhitting aan de lucht. De dikte van de oxydehuid kan daarbij tot 2000 ÅE aangroeien (0,0002 mm.).

Bij de verwerking van metalen en hun legeringen in de tandtechniek staan deze bij het gieten, solderen, enz. bloot aan hoge temperaturen. De daardoor veroorzaakte vorming van oxyden brengt naast materiaalverlies met zich een ongunstige wijziging van de samenstelling van de legering en een onvoldoende vloeien en binding bij het solderen. Men maakt, om dit te bestrijden, bij het solderen, enz. gebruik van **gesmolten zouten** om het metaaloppervlak van de lucht af te sluiten en om eventueel reeds gevormde oxyden op te lossen. Bekend is in deze het gebruik van borax, natriumphosfaat en natrium-ammoniumphosfaat, waarvan de oplossende reacties b.v. bij koperoxyde resp. de volgende zijn.



Soms bevinden zich in het soldeer middel ook etsende en reducerende ingrediënten, waarvan een bekend voorbeeld ammoniumchloride is, dat bij verhitting zoutzuur vormt, terwijl als reduceermiddel in deze feitelijk iedere organische stof dienst kan doen. Bij het gieten van inlays moet men, om oxydatie zoveel mogelijk te voorkomen, er tevens voor zorgen, dat het metaaloppervlak niet met het oxyderende gedeelte van de vlam in aanraking komt.

Een andere methode om bij de warmte-bewerking van metalen oxydatie te voorkomen, is de z.g. „bright annealing”, welke methode in de tandtechniek wordt toegepast bij het verwerken van de chroomnikkellegeringen (Ticonium, Vitallium, e.a.). De verhitting geschiedt dan in een indifferent milieu, namelijk in ovens in een atmosfeer van stikstof, waterstof of een mengsel van beide, waarbij niet alleen zuurstof, maar ook zwavel volledig uitgesloten moet zijn, aangezien dit element onder vorming van sulfiden het metaaloppervlak eveneens aantast.

Aan speciale tegen hoge temperatuur bestendige alliages, zoals b.v. nodig zijn voor cylinderwanden van motoren, bestaat in de tandtechniek geen behoefte. In dergelijke alliages past men legeringscomponenten toe, die een goed aansluitende oxydelaag vormen. Bij ijzerlegeringen hebben daarvoor vooral de elementen chroom, nikkel, aluminium en silicium toepassing gevonden.

Reeds bij een betrekkelijk gering percentage van deze elementen in een ijzerlegering verbeteren zij door het mede aanwezig zijn van hun oxyden de samenstelling van de oxydehuid op de legeringen. Zijn zij in groter percentage aanwezig, dan bestaat deze oxydehuid zelfs practisch geheel uit hun oxyden, die goed aaneensluitende en weinig poreuze lagen vormen.

Alliages van nikkel en chroom munten in het bijzonder uit door hun grote bestendigheid bij hoge temperaturen. Een alliage van $\pm 80\%$ Ni en $\pm 20\%$ Cr. (met nog wat kleine toevoegingen) wordt als chroomnikkeldraad o.a. gebruikt in de verwarmings-elementen van elektrische apparaten.

§ 3. *Corrosie van metalen en hun legeringen bij aanwezigheid van water*

Doen zich bij de bewerking van de metalen in de tandtechniek corrosie-verschijnselen bij hoge temperatuur voor, van groter belang voor de tandheelkunde zijn de corrosieprocessen, die in het vochtige milieu van de mond kunnen optreden. De corrosie bij aanwezigheid van water heeft men als een **electro-chemisch ver-**

schijnsel leren onderkennen en een korte bespreking vooraf van enige beginselen der electro-chemie is daarom hier van nut.

Als men een metalen staaf in water brengt, zal het metaal enige ionen in oplossing sturen en aangezien metaalionen positief geladen zijn, zal de metalen staaf door dit afstaan van ionen zelf negatief t.o.v. de vloeistof geladen worden. Bevat de oplossing reeds ionen van het betreffende metaal, dan zal de concentratie van de reeds aanwezige metaalionen invloed uitoefenen op de hoeveelheid ionen, die de metalen staaf aan de oplossing afstaat en daarmee op het potentiaalverschil tussen het metaal en de vloeistof.

Het ligt daarom voor de hand, als men van de verschillende metalen het potentiaalverschil tegenover hun oplossingen op onderling vergelijkbare basis wil opgeven, daarvoor het potentiaalverschil te nemen tegenover oplossingen van gelijke concentratie. Men gebruikt daarvoor oplossingen, die 1 gramion van het betreffende metaal per liter bevatten en noemt het daarbij optredende potentiaalverschil de **normaalpotentiaal** (E_0) van het metaal.

Rangschikt men de verschillende metalen naar de grootte van hun normaalpotentiaal, dan krijgt men de bekende **spanningsreeks** der metalen, waarbij de meest onedele metalen bovenaan komen te staan.

TABEL XIII
Spanningsreeks

Metaal	Ion	Normaalpotentiaal in Volt
Lithium	Li ·	— 3,02
Kalium	K ·	— 2,92
Natrium	Na ·	— 2,71
Magnesium	Mg ··	— 2,34
Aluminium	Al ···	— 1,67
Zink	Zn ··	— 0,76
Chroom	Cr ··	— 0,71
IJzer	Fe ··	— 0,43
Cadmium	Cd ··	— 0,40
Cobalt	Co ··	— 0,28
Nikkel	Ni ··	— 0,25
Tin	Sn ··	— 0,14
Lood	Pb ··	— 0,13
Waterstof	H ·	— 0,00
Koper	Cu ··	+ 0,34
Zilver	Ag ·	+ 0,80
Palladium	Pa ··	+ 0,83
Kwik	Hg ··	+ 0,86
Platina	Pt ··	+ 1,2
Goud	Au ···	+ 1,42

Dat hierbij ook de normaalpotentiaal van waterstof vermeld staat en wel met de waarde 0,00 vereist een nadere toelichting.

Indien de concentratie van de ionen kleiner of groter is dan één normaal, en bij de meeste beschouwingen is dit het geval, dan verandert, zoals reeds is opgemerkt, het potentiaalverschil van het metaal t.o.v. de oplossing. De thermodynamica weet in een formule het verband tussen het potentiaalverschil en de ionenconcentratie aan te geven.

De betreffende formule luidt:

$$I. \quad E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log c$$

waarin E = het gezochte potentiaalverschil in Volts tussen het metaal en een willekeurige oplossing

E_0 = de normaalpotentiaal in Volts van het beschouwde metaal

n = de waardigheid van het metaal

c = de concentratie in gramionen per liter van de betreffende metaalionen in de oplossing.

Is de concentratie één normaal, dus is $c = 1$, dan is de term $\frac{0,059}{n} \log c = 0$ en de gezochte potentiaal gelijk aan de normaalpotentiaal, hetgeen trouwens uit de definitie moet volgen. In de meeste gevallen is c aanzienlijk kleiner dan 1, waardoor de waarde $\frac{0,059}{n} \log c$ negatief wordt. Het potentiaalverschil van het metaal wordt dan **negatiever** (meer onedel).

Een indruk van de waarde, die de term $\frac{0,059}{n} \log c$ bij kleinere concentraties aanneemt, geeft de volgende tabel.

TABEL XIV

Verlaging normaalpotentiaal in Volts door factor $\frac{0,059}{n} \log c$

Concentratie	eenwaardig	tweetwaardig	driewaardig
1,0 normaal	0	0	0
10^{-1} normaal	-0,059	-0,029	-0,02
10^{-2} normaal	-0,118	-0,059	-0,039
10^{-5} normaal	-0,295	-0,147	-0,098
10^{-10} normaal	-0,590	-0,295	-0,197

Waterstof, dat evenals de metalen een positief ion vormt, gedraagt zich electrochemisch als een metaal. Men kan zich echter kwalijk een staaf waterstof in een vloeistof gedompeld denken, maar metaaloppervlakken hebben de eigenschap om waterstof te absorberen en laat men waterstofgas langs een metaaloppervlak stromen, dan verzadigt dit oppervlak zich met waterstof. Vooral een z.g. **geplatineerd platinaoppervlak** munt in deze uit (dit is een platinaoppervlak, waarop men platina in een sponsachtige structuur zich heeft laten afzetten). Een dergelijk met waterstof verzadigd platinaoppervlak in een vloeistof gebracht gedraagt zich als een waterstofoppervlak en neemt tegenover die vloeistof de potentiaal van waterstof aan. Een in een vloeistof gedompelde geplatineerde platinaelectrode, waarlangs men waterstof laat borrelen, verzadigt zich aan zijn oppervlak met waterstof en neemt daarbij tegenover de vloeistof de potentiaal van waterstof aan en een dergelijke elektrode wordt dan ook gebruikt als **waterstofelektrode** voor het bepalen van de waterstofpotentiaal tegenover oplossingen.

Ook voor waterstof geldt de bovenvermelde formule $I : E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log c$, waarin dus c de concentratie betreft van de in de oplossing aanwezige H-ionen.

Nu dient volledigheidshalve omtrent de waterstofelektrode nog het volgende vermeld te worden. Als men de druk van het waterstofgas verhoogt, dan verandert de hoeveelheid waterstof, die aan een metaaloppervlak wordt geabsorbeerd. Door deze wijziging zal dan ook de potentiaal van een dergelijk, onder druk met waterstof verzadigd metaaloppervlak zich wijzigen. Deze potentiaalwijziging bij waterstof door verandering van de druk heeft men mede in de bovenvermelde formule weten aan te geven, die zich dan tot de volgende vorm wijzigt.

$$II. \quad E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log c - 0,029 \log P.$$

waarin P = de druk in atmosferen van het waterstofgas. Als deze druk 1 atmosfeer is, hetgeen o.a. het geval is, wanneer men vrij aan de lucht waterstofgas langs een platinaelectrode, die in een oplossing gedompeld is, laat borrelen, dan is $\log P = 0$ en valt de laatste term van de vergelijking weg.

Terugkerende tot de spanningsreeks, waarbij men de verschillende metalen naar de grootte van hun normaalpotentiaal gerangschikt

heeft, stelde men zuiver bij aannname, en wel op voorstel van N e r n s t, de normaalpotentiaal van waterstof op 0. In werkelijkheid heeft een waterstofelectrode tegenover een oplossing van 1 normaal H-ionen een zeker potentiaalverschil, maar door deze potentiaal in de spanningsreeks op nul te stellen, kan men aan deze reeks direct waarnemen, welke metalen zich negatiever en welke zich positiever dan waterstof tegenover hun normaal oplossingen instellen. Dit is vooral van belang om te weten bij een nadere bespreking van de verschijnselen bij corrosieprocessen.

Zoals reeds is vermeld, staan alle metalen, die met water in aanraking komen, ionen aan de vloeistof af en nemen daardoor een negatieve lading t.o.v. de vloeistof aan. Hoe gereeder een metaal ionen afstaat, des te negatiever zal deze potentiaal zijn en des te onedeler wordt het metaal genoemd. Uit de spanningsreeks valt met één oogopslag waar te nemen, welke metalen edeler en welke onedeler dan waterstof zijn.

Brengt men in een oplossing van kopersulfaat en zinksulfaat zowel een koper- als een zinkstaaf, dan valt het volgende op te merken. De zinkstaaf zal uit hoofde van het meer negatieve karakter van het zink meer zink-ionen in de oplossing sturen dan de koperstaaf. Cu-ionen aan de oplossing zal afstaan. Beide staven nemen een zeker potentiaal t.o.v. de oplossing aan, waarbij echter de zinkstaaf negatiever zal zijn dan de koperstaaf. Tussen beide metalen onderling zal dus een potentiaalverschil bestaan, waarbij het minder negatieve koper positief t.o.v. het zink zal zijn.

Verbindt men de beide staven door een metaaldraad, dan zal daardoor een elektrische stroom gaan van het koper naar het zink, terwijl in de oplossing de positief geladen metaalionen (de kationen) zich van de zinkstaaf (anode) naar de koperstaaf (kathode) bewegen. Van het aldus samengestelde galvanische element (Daniël-element) is koper de kathode en zink de anode. ¹⁾ Het spanningsverschil tussen de beide elektroden, de electromotorische kracht (E.M.K.) van dit element, is in een formule uitgedrukt,

$$E.M.K. = E_{Cu} - E_{Zn},$$

waarin E_{Cu} = de potentiaal van koper t.o.v. de oplossing en

E_{Zn} = de potentiaal van zink t.o.v. de oplossing.

De beide elektroden stellen zich op een evenwichtspotentiaal t.o.v.

¹⁾ Bij een galvanisch element is de positieve pool de kathode, bij electrolyse is de negatieve pool de kathode, dat is de electrode waarheen zich bij stroomdoorgang de kationen (de positieve ionen) begeven.

de vermelde oplossing in, welke beide potentialen aan de hand van formule I en de concentratie van de Cu- en van de Zn-ionen in de oplossing te berekenen zijn. Als door het element stroom geleverd wordt, dan vindt in de oplossing het volgende plaats. De potentiaal van de koperelectrode zal bij stroomdoorgang door het wegvloeien van positieve electriciteit neigen tot dalen en zou negatiever worden dan zijn evenwichtspotentiaal t.o.v. de oplossing. Dit wordt verhinderd door de positief geladen Cu-ionen, die uit de oplossing op de koperelectrode neerslaan en daaraan hun positieve lading afstaan, waardoor de evenwichtspotentiaal zich kan handhaven.

De zinkelectrode echter wordt bij stroomlevering van het element door toestroming van positieve electriciteit door de verbindingsdraad positiever dan zijn evenwichtspotentiaal t.o.v. de oplossing. Ook hier zal de evenwichtstoestand zich trachten te handhaven, hetgeen gebeurt door in oplossing sturen van positief geladen ionen door het zink, waardoor de elektrode zelf negatiever wordt.

Het resultaat is, dat bij stroomdoorgang zink-ionen in oplossing gaan en Cu-ionen op de koperelectroden neerslaan. Anders gezegd, de Zn-ionen drijven de Cu-ionen uit de oplossing of algemener opgemerkt, het meer edele koper wordt bij stroomdoorgang door het meer onedele zink uit de oplossing gedreven. Aan de kathode, welke bij het ter sprake zijnde voorbeeld de koperelectrode is, ontladen zich de positieve Cu-ionen, hetgeen een reductie is. Aan de anode, in dit geval de zinkelectrode, gaan zinkatomen in ionvorm over, hetgeen een oxydatie betekent. Generaliserend heeft aan de anode steeds een oxydatie plaats en aan de kathode een reductie. Of in corrosietaal gesproken, de zink-elektrode (anode) gaat in oplossing, corrodeert, de koperelectrode (kathode) corrodeert niet, integendeel, daarop slaat, omdat er in het besproken voorbeeld Cu-ionen in oplossing zijn, zelfs koper neer.

De hoeveelheid metaal, die bij stroomdoorgang wordt opgelost aan de anode (en neergeslagen op de kathode) is volgens de wet van Faraday recht evenredig met de stroomsterkte en de tijd.

a) $g = a.i.t.$

waarin g = de hoeveelheid neergeslagen metaal in grammen,

a = het electro-chemisch aequivalent van het metaal,

i = de stroomsterkte in Ampères,

t = het aantal seconden van de stroomdoorgang,

De stroomsterkte i is volgens de wet van Ohm: b) $i = \frac{E}{r_i + r_u}$

waarin E = de electromotorische kracht van het element in Volts

r_i = de inwendige weerstand in Ohms

r_u = de uitwendige weerstand in Ohms

De uitwendige weerstand, dat is de weerstand van de verbindingsdraad tussen de electroden, is practisch te verwaarlozen, zodat de formule geschreven kan worden:

$$c) \quad i = \frac{E}{r_i}$$

De inwendige weerstand r_i van het element is omgekeerd evenredig met de geleidbaarheid van de electrolyt-oplossing en bedraagt in formule uitgedrukt:

$$d) \quad r_i = \frac{c}{k}$$

waarin k = de geleidbaarheid van de oplossing,

c = de capaciteit van het electrolytvat, d.i. een constante grootheid, die bepaald is o.a. door de vorm, de grootte en onderlinge afstand der electroden.

De waarden c en d in de vergelijking a invoerende geeft:

$$e) \quad g = a.E. \frac{k}{c} t.$$

Hieruit komt naar voren, dat de hoeveelheid neergeslagen (opgelost) metaal bij stroomlevering door een galvanisch element recht evenredig is met de electromotorische kracht en met de geleidbaarheid van de vloeistof, waarmede de electroden in aanraking zijn.

Beschouwt men vervolgens het geval, dat er in tegenstelling met het besproken voorbeeld geen koperionen in de oplossing aanwezig zijn; wat gebeurt er dan? In een oplossing van $ZnSO_4$ brengt men zowel een koper- als een zinkstaaf en beide electroden verbindt men door een draad. Bij stroomdoorgang zullen bij het aldus samengestelde galvanische element aan de anode (de zinkstaaf) Zn-ionen in oplossing gaan, die nu echter geen Cu-ionen aan de kathode uit de oplossing kunnen drijven, omdat deze niet in de oplossing aanwezig zijn, doch daarvoor in de plaats treden dan de H-ionen. Waterstofionen zijn in waterige oplossingen immers steeds aanwezig en waterstof is, zoals de spanningsreeks aangeeft, edeler dan zink. De positieve waterstofionen worden thans door het zink uit de oplossing gedreven en deze ionen ontladen zich aan de kathode onder vorming van waterstofmoleculen (H_2). Aan de kathode ontwikkelt zich dan waterstofgas.

Het oppervlak van de koperen kathode zal, als er enige tijd stroom

door het element geleverd is, door de waterstofontwikkeling zich met waterstof verzadigen. De koperen kathode wordt daardoor een **waterstofelectrode** en neemt daarbij de waterstofpotentiala aan. Aangezien de waterstofpotentiala lager is dan de koperpotentiala, zal het hier beschouwde galvanische element een geringere electromotorische kracht hebben dan het hiervoor besproken Daniël-element, waarbij wel Cu-ionen in de oplossing aanwezig waren.

Welk metaal, edeler dan zink, men naast zink in aanraking met de oplossing brengt, steeds zal, indien er geen ionen van dat metaal in de oplossing aanwezig zijn, bij stroomdoorgang zich waterstof aan dat metaal ontwikkelen en wordt als kathode een waterstofelectrode gevormd, terwijl de zink-anode in oplossing gaat (corrodeert).

De electro-motorische kracht van het galvanische element, dat een zinken anode vormt met alle metalen, die positiever zijn dan waterstof, wordt dus gelijk aan de E.M.K. van het element, gevormd door een zink-anode en een waterstof-kathode, of in een formule uitgedrukt $E.M.K. = E_H - E_{Zn}$.

Meer algemeen gesproken zal, indien twee willekeurige metalen naast elkaar met een vloeistof in aanraking zijn, zich een galvanisch element vormen, waarvan de electromotorische kracht door de volgende formule wordt aangegeven:

$$II \quad E.M.K. = E_H - E_M$$

waarin E_H = het potentiaalverschil van waterstof tegenover de vloeistof

E_M = het potentiaalverschil van het meest negatieve (het meest onedele) metaal tegenover de vloeistof.

De hoeveelheid stroom, die door een dergelijk galvanisch element gaat, bepaalt de hoeveelheid metaal-ionen, die aan de anode in oplossing gaan, dus de mate van corrosie van het anode-metaal. Deze stroomhoeveelheid wordt niet alleen bepaald door de E.M.K., maar ook door de inwendige en uitwendige weerstand van het gevormde element. De uitwendige weerstand is, als de beide electroden door een metaaldraad verbonden zijn, dan wel, wanneer de beide metalen direct contact met elkaar hebben, practisch op nul te stellen, terwijl de inwendige weerstand bepaald wordt door de geleidbaarheid van de oplossing tussen beide electroden. Zijn de beide metalen met een goedgeleidende electrolytoplossing in aanraking, dan zal er meer stroom doorgaan en daardoor aan de anode een sterkere corrosie optreden.

Alvorens aan de hand van het bovenstaande de corrosieverschijn-

selen, zoals deze zich in de practijk voordoen, nader te bespreken, is een korte beschouwing over **polarisatieverschijnselen** bij galvanische elementen van dienst.

Wordt b.v. door een Daniël-element (Cu-electrode, oplossing van $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$, Zn-electrode) stroom geleverd, dan zal door het in oplossing gaan van Zn-ionen de concentratie van Zn-ionen in de directe nabijheid van de zink-anode toenemen, vooral als in de oplossing niet geroerd wordt. Het potentiaal-verschil van de Zn-anode tegenover de vloeistof zal daardoor minder worden (formule I). Een soortgelijk verschijnsel treedt aan de kathode op. De Cu-ionen in de directe nabijheid van de Cu-kathode verdwijnen uit de oplossing, waardoor hun concentratie aldaar minder wordt. Dit heeft tot gevolg, dat het potentiaalverschil tussen de Cu-kathode en de vloeistof negatiever wordt. De potentiaalverschillen bij de Zn-anode en de Cu-kathode komen als gevolg van deze verschijnselen dichter bij elkaar te liggen, waardoor de E.M.K. van het element kleiner wordt. Er wordt dan minder stroom door het element geleverd en de zinkstaaf zal minder snel in oplossing gaan.

Analoge verschijnselen doen zich aan de electroden bij practisch alle galvanische elementen voor. Hun aard hangt af van de reacties, die aan de electroden plaats hebben, welke reacties bij de uiteenlopend samengestelde galvanische elementen zeer verschillend zijn. Men duidt het hier besproken verschijnsel aan met de naam polarisatie. De polarisatieverschijnselen aan de electroden bij galvanische elementen hebben tot gevolg, dat de E.M.K. van het element kleiner wordt. De door het element gaande stroom wordt daardoor minder en daarmee vermindert de hoeveelheid metaal, die van de anode in oplossing gaat.

Brengt men een staaf van chemisch volkomen zuiver zink met een zuur in aanraking dan wordt het zink practisch niet aangetast. Dit is echter een wat labiele toestand, hetgeen o.a. blijkt, wanneer men onder het vloeistofoppervlak de zinkstaaf met een platinadraad aanraakt. Dan demonstreert zich direct een krachtige waterstofontwikkeling aan de platinadraad, terwijl het zink in oplossing gaat. Er kan zich dan namelijk een galvanisch element vormen met zink als anode en de platinadraad als kathode, welke kathode zich door de waterstofontwikkeling al spoedig in een waterstofelectrode omzet. De electromotorische kracht van het hier optredende galvanische element is

$$\text{E.M.K.} = E_{\text{H}} - E_{\text{Zn}}.$$

Neemt men in plaats van een platinadraad een koperdraad, een zilverdraad, een ijzerdraad of een draad van welk metaal dan ook, dat edeler is dan zink, dan ziet men hetzelfde gebeuren. Het zink gaat in oplossing (corrodeert), terwijl zich waterstof aan de draad ontwikkelt, waardoor de metalen kathode al spoedig in een waterstofkathode overgaat.

Nu is gebleken, dat het niet onverschillig is, van welk metaal de draad vervaardigd is. Men zou kunnen verwachten, dat, wanneer alle andere omstandigheden gelijk bleven, het zink even snel zou oplossen, van welk metaal de draad, die men bij deze proef gebruikt, ook vervaardigd is. Steeds immers zal de draad als een waterstof-electrode gaan fungeren en de E.M.K. van het gevormde galvanische element is dus voor alle gevallen gelijk, n.l. $E_H - E_{Zn}$. In de practijk blijkt echter, dat het niet onverschillig is op welk metaal een waterstofelectrode zich vormt. Gebruikt men in plaats van een platina- b.v. een zilverdraad, dan verloopt de aantasting van het zink (de corrosie) minder snel. De electromotorische kracht van het galvanische element blijkt dan kleiner te zijn, doordat de waterstofpotential, de E_H , aan een platinadraad positiever (edeler) is dan de E_H aan een zilverdraad. De potential van een waterstof-electrode, die zich op verschillende metalen vormt, komt niet steeds overeen met die, welke voor het waterstof in de spanningsreeks is opgegeven (0,00), maar is als regel negatiever dan deze laatste, waardoor de waterstofelectrode zich dan minder „edel” gedraagt.

De spanningsverlaging, dit meer onedel zijn, (men heeft er de naam **overspanning** aan gegeven), loopt bij de verschillende metalen uiteen, hetgeen uit de onderstaande tabel blijkt.

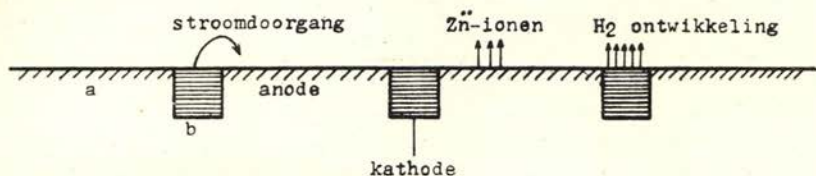
TABEL XV

Metaal	Overspanning in Volt
Pt	0,02
Fe	0,28
Co	0,29
Ag	0,30
Ni	0,32
Sb	0,35
Cu	0,40
Cr	0,41
As	0,54
Cd	0,66
Bi	0,67
Pb	0,70
Sn	0,73
Tl	0,78
Zn	0,78
Hg	0,80

Uit deze tabel volgt o.a., dat, als men de beschouwde zinkstaaf met een koperdraad in aanraking brengt in plaats van met een platinadraad, de E.M.K. van het gevormde element $E_H - E_{Zn}$ bij koper $0,40 - 0,02 = 0,38$ Volt minder is, met als gevolg, dat er door het element minder stroom gaat en het zink minder snel oplost.

In het algemeen is de overspanning van de waterstof bij minder edele metalen groter dan bij meer edele metalen.

Wordt chemisch volkomen zuiver zink, dat practisch niet voorkomt, door zuren zonder meer niet aangetast, anders is dit met het gewone zuivere zink uit de handel, dat altijd als verontreiniging andere metalen bevat; dit zink lost, zonder met een ander metaal in aanraking te zijn, in zuren spontaan op. De verklaring hiervan is de volgende:



a = zink

b = edele verontreiniging

fig. 77

Het zink uit de handel is, zoals zo juist is opgemerkt, steeds verontreinigd met kleine hoeveelheden van andere metalen, waaronder ook meer edele metalen dan zink voorkomen. Aan het oppervlak van het zink komen dan naast zinkkristallieten ook kristallieten van het meer edele metaal met de omringende vloeistof in aanraking. In het zink hebben de beide kristallietsoorten contact met elkaar, zodat er, zoals fig. 77 schematisch aangeeft, plaatselijk galvanische elementen kunnen ontstaan. Bij deze plaatselijke elementen vormen de zink-kristallieten de anode en de kristallieten van het meer edele metaal de kathode. Het zink zal hierbij anodisch in oplossing gaan, „corroderen”, terwijl aan de kristallieten, die als verontreiniging aanwezig zijn, zich waterstof ontwikkelt en zich een waterstofelectrode vormt. De E.M.K. van het bij zink gevormde galvanische element is $E_H - E_{Zn}$.

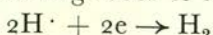
Alle corrosieverschijnselen bij metalen zijn toe te schrijven aan de vorming van dergelijke plaatselijke galvanische elementen, waarbij het metaal, dat daarbij de anode vormt, in oplossing gaat. Men

heeft aan deze kleine plaatselijke elementen de naam **microlocaal-elementen** gegeven. De micro-locaalelementen, die zich tussen de microscopisch kleine kristallietsoorten vormen, kunnen hier gesteld worden tegenover **macro-locaalelementen**, die bij corrosieprocessen eveneens een rol kunnen spelen. Een voorbeeld daarvan was het element, dat zich vormde bij de hierboven besproken staaf chemisch zuiver zink en de platinadraad.

Wordt een willekeurig metaal beschouwd, dan is de E.M.K. van het corrosie-veroorzakende locaalelement, zoals reeds eerder vermeld, aan te geven door de vergelijking

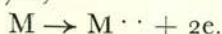
$$E.M.K. = E_H - E_M.$$

Aan de kathode ontladen zich de positieve H-ionen en vormen zich waterstofmoleculen. Hetgeen daarbij aan de kathode geschiedt, de **kathode-reactie** is als volgt voor te stellen



Twee waterstofionen nemen bij hun ontladen twee electronen op en vormen een waterstofmolecule.

Aan de anode gaan metaalatomen door het afstaan en daardoor vrijkomen van electronen over in ionvorm. De **anode-reactie** (bij een tweewaardig metaal) is,



Bij corrosie ontladen zich de waterstof-ionen en vormen zich de metaalionen. In een formule aangegeven (bij een tweewaardig metaal als voorbeeld),



Deze reactie wordt door v. d. V e e n, die een uitvoerige studie van het corrosievraagstuk maakte, de **fundamentele corrosie-reactie** genoemd.

In het algemeen gesproken zal deze reactie slechts mogelijk zijn en daarmee corrosie kunnen optreden als voldaan wordt aan de voorwaarde:

$$E_H > E_M.$$

De **snelheid**, waarmee een corrosieproces plaats heeft is recht evenredig met de stroomsterkte i , die door het locaalelement gaat, welke volgens formule d blz. 509 recht evenredig is met de **E.M.K.** en met de **geleidbaarheid** van de vloeistof, waarmee het metaal in aanraking is. Bevat deze vloeistof veel electrolyten, zodat deze een goede geleidbaarheid bezit, dan zal de corrosie sneller gaan.

De meest bepalende factor bij corrosie is de E.M.K. van het locaalelement en enige factoren, die daarop invloed hebben, zullen thans nader beschouwd worden.

(Wordt vervolgd)