

Development of new mathematical models for the estimation of atmospheric corrosion rates in subtropical environments

H.C. Vasconcelos, Department of Technological Sciences and Development, Azores University, 9501-801 Ponta Delgada, Portugal

B.M. Fernández-Pérez, J. Morales, R.M. Souto, S. González, Department of Physical Chemistry, University of La Laguna, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain

V. Cano, Department of Economy, Statistics and Econometry, University of La Laguna, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain

J.J. Santana, Department of Process Engineering, University of Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

Summary

In this communication we report an investigation on the mathematical modelling of atmospheric corrosion rates in archipelagic subtropical environments based on the variability of environmental parameters related to both weather factors and pollutant distributions. Experimental data describing the degradation of carbon steel were collected over 3 years from 74 test sites distributed along the seven islands that form the Canary Islands (Spain). The main parameters introduced in the models were the deposition rates for chloride and sulphur dioxide, time of wetness and exposure time. A set of qualitative variables was introduced to account for the variations occurring at different sites at early exposures as to characterize their initial local characteristics. The impact of the new parameters was evaluated from the models, and good fitting correlations between experimental and estimated data have been achieved.

Keywords: atmospheric corrosion; carbon steel; time of wetness.

1 Introduction

Atmospheric corrosion is a problem of major concern because of the high economic costs resulting from its occurrence. The cost of corrosion in industrialized countries has been estimated to amount 4-5% of the GNP, and atmospheric corrosion is a major contributor to those costs [1-3]. This is the reason for the research programmes undertaken in several countries directed to the characterization of atmospheric corrosion in different geographical environments. In those works it has become customary to attempt a classification of the corrosivity environments using the corrosion indexes established in the norm ISO 9223 [4]. An additional objective consisted in the derivation of mathematical models for the prediction of corrosion rates of exposed metals in a given geographical zone.

Such approach was adopted when a Project directed to the obtention of the Corrosion Map of the Canaries was undertaken. It involved the characterization of subtropical environments in a fragmented geographical region on the basis of the attack produced on various metals of wide industrial application, namely carbon steel, galvanized steel, zinc, copper and aluminium. Experimental results quantifying the effect of the different atmospheres identified in the archipelago on those metals have already been reported [8,10,12], though no satisfactory mathematical modelling was attained by using the procedures described in the norm ISO 9223. Later work was directed to explore the applicability of the potential law [13], as well as to use modified models that included the expansion of the coefficient n from the potential

law depending on the pollutants and time of wetness, along with other models containing qualitative variables intended to minimize the difficulties observed when correlations between stations of different corrosivity indexes were attempted [8]. In this communication we report on the development of new mathematical models for the estimation of atmospheric corrosion rates that satisfactorily account for the varying aggressivity conditions developed in fragmented subtropical environments.

2 Experimental details

Information regarding the localization and conditions met in the corrosion sites, and description of the analysis methods employed to determine the depositions of chloride ions and sulphur dioxide (SO₂) can be found elsewhere [8,10,12]. For the establishment of the mathematical model results over three years exposure period were considered. The tested models are listed next:

$$\ln(VC) = k_0 + k_1 \text{TEXP} \quad (1)$$

$$\ln(VC) = k_0 + k_1 \text{TEXP} + \delta_2 D2 + \delta_3 D3 + \delta_4 D4 \quad (2)$$

$$\ln(VC) = k_0 + k_1 \ln(\text{TEXP}) \quad (3)$$

$$\ln(VC) = k_0 + k_1 \ln(\text{TEXP}) + \delta_2 D2 + \delta_3 D3 + \delta_4 D4 \quad (4)$$

$$\ln(VC) = k_0 + k_1(\text{SO}_2) + k_2(\text{CL}) + k_3 \ln(\text{TDH}) + k_4(\text{SO}_2)(\text{CL}) + k_5 \ln(\text{TEXP}) + k_6(\text{SO}_2) \ln(\text{TEXP}) + k_7(\text{CL}) \ln(\text{TEXP}) + k_8(\text{SO}_2)(\text{CL}) \ln(\text{TEXP}) + k_9(\text{TDH}) \ln(\text{TEXP}) \quad (5)$$

$$\ln(VC) = k_0 + k_1(\text{SO}_2) + k_2(\text{CL}) + k_3 \ln(\text{TDH}) + k_4(\text{SO}_2)(\text{CL}) + k_5 \ln(\text{TEXP}) + k_6(\text{SO}_2) \ln(\text{TEXP}) + k_7(\text{CL}) \ln(\text{TEXP}) + k_8(\text{SO}_2)(\text{CL}) \ln(\text{TEXP}) + k_9(\text{TDH}) \ln(\text{TEXP}) + \delta_2 D2 + \delta_3 D3 + \delta_4 D4 \quad (6)$$

$$\ln(VC) = k_0 + k_1 \ln(\text{SO}_2) + k_2 \ln(\text{CL}) + k_3 \text{CL} + k_4 \ln(\text{TDH}) + k_5(\text{SO}_2) \ln(\text{TEXP}) + k_6(\text{TDH}) \ln(\text{TEXP}) \quad (7)$$

$$\ln(VC) = k_0 + k_1 \ln(\text{SO}_2) + k_2 \ln(\text{CL}) + k_3 \text{CL} + k_4 \ln(\text{TDH}) + k_5(\text{SO}_2) \ln(\text{TEXP}) + k_6(\text{TDH}) \ln(\text{TEXP}) + \delta_2 D2 + \delta_3 D3 + \delta_4 D4 \quad (8)$$

where *CR* is the corrosion rate (microns/year); *TEXP*, exposure time (years); *TOW*, time of wetness (years); *CL*, chloride concentration (g/m²·year), and *SO₂* is SO₂ concentration (g/ m²·year).

Corrosion sites have been grouped attending to their corrosivity categories. Se han agrupado a las estaciones en función de su categoría de corrosividad. Así, las estaciones recogidas en *G1* se corresponden con estaciones con categoría de corrosividad *C2*, el grupo *G2* se corresponde la categorías *C3*, el grupo *G3* se corresponde con la categorías *C4* en la provincia de Las Palmas y *C4+C5* en la provincia de Santa Cruz de Tenerife. Por último, el grupo *G4* se corresponde con categorías de corrosividad *C5* en la provincia de Las Palmas. En la tabla 1 está recogido el correspondiente grupo para cada estación de corrosividad así como el valor de la variable cualitativa, el índice de corrosividad y las velocidades de corrosión correspondientes al primer, segundo y tercer año. Adicionalmente, y a partir de la observación del comportamiento de la velocidad de corrosión en cada una de las estaciones se consideraron las siguientes variables cualitativas: *D1* = 1, si la observación corresponder al primer grupo (*G1*), *D1* = 0 en otro caso; *D2* = 1 si la observación corresponder al segundo grupo (*G2*), *D2* = 0 en otro caso; *D3* = 1 si la observación corresponder al tercer grupo (*G3*), *D3* = 0 en otro caso; *D4* = 1 si la observación corresponder al cuarto grupo (*G4*), *D4* = 0 en otro caso.

3 Resultados experimentales

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos al modelar los datos empleando los modelos (1) a (4), mientras que en la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos al modelar con las ecuaciones (5) a (8). La estimación de los distintos coeficientes k_i se ha efectuado empleando el ajuste por mínimos cuadrados.

Table 1: Agrupación de categorías, variable cualitativa y categoría de corrosividad por pérdida de peso para cada una de las estaciones objeto de estudio.

St.	Las Palmas						Santa Cruz de Tenerife					
	G	D	Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{year}$)			C	G	D	Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{year}$)			C
			1st year	2 ^o year	3rd year				1st year	2 ^o year	3rd year	
1	1	1	13,54	9,49	8,42	2	1	1	14,12	9,58	7,04	C2
2	2	2	30,19	23,55	27,13	3	1	1	17,45	11,32	8,64	C2
3	4	4	299,98	73,08	137,58	5	1	1	16,73	12,96	11,75	C2
4	3	3	75,36	68,36	46,07	4	1	1	26,83	14,96	12,96	C2
5	1	1	16,62	12,30	12,20	2	1	1	32,05	29,69	20,72	C2
6	1	1	24,93	23,60	39,74	2	1	1	16,49	12,01	9,34	C2
7	2	2	25,66	18,67	13,27	3	1	1	20,11	14,45	11,36	C2
8	2	2	33,52	22,20	17,82	3	2	2	45,64	43,09	24,88	C3
9	1	1	16,60	12,42	15,14	2	1	1	16,75	11,13	9,05	C2
10	2	2	30,00	26,97	20,71	3	1	1	16,35	11,51	9,14	C2
11	3	3	76,57	55,96	61,73	4	1	1	16,33	11,35	7,64	C2
12	1	1	20,86	15,75	16,03	2	1	1	19,70	13,44	11,56	C2
13	3	3	61,74	44,37	49,57	4	1	1	21,91	12,25	12,30	C2
14	1	1	19,48	13,05	11,58	2	1	1	20,78	15,00	11,98	C2
15	3	3	61,99	39,73	28,07	4	1	1	5,44	2,43	2,34	C2
16	1	1	16,68	12,85	22,64	2	2	2	35,36	22,39	10,36	C3
17	1	1	18,20	18,64	19,44	2	1	1	21,70	14,82	13,09	C2
18	1	1	24,79	25,51	32,36	2	1	1	25,12	17,05	16,67	C2
19	1	1	12,38	8,68	6,64	2	1	1	27,54	16,00	11,67	C2
20	2	2	30,40	22,50	29,25	3	3	3	103,13	51,43	58,43	C5
21	1	1	20,52	14,47	24,77	2	1	1	18,69	13,56	4,37	C2
22	4	4	222,33	157,05	145,78	5	1	1	-	-	-	C2
23	2	2	34,27	24,92	36,77	3	1	1	17,36	13,68	11,80	C2
24	2	2	32,73	22,36	25,76	3	1	1	17,15	17,56	11,71	C2
25	2	2	29,61	23,41	23,19	3	1	1	26,93	19,81	17,04	C2
26	1	1	19,35	13,69	10,75	2	2	2	33,70	22,95	20,67	C3
27	1	1	10,47	7,01	12,85	2	1	1	21,52	16,10	13,49	C2
28	2	2	27,66	21,91	41,20	3	3	3	239,23	141,87	-	C5
29	1	1	23,97	23,21	22,95	2	3	3	250,18	225,59	-	C5
30	1	1	16,18	12,19	15,69	2	2	2	49,43	24,44	15,40	C3
31	1	1	15,21	8,38	7,62	2	1	1	27,46	12,48	9,32	C2
32	1	1	12,15	9,07	6,40	2	1	1	19,60	14,27	11,39	C2
33	1	1	19,64	14,49	16,50	2	1	1	14,33	8,89	7,33	C2
34	2	2	30,06	27,11	20,41	3	1	1	26,18	16,95	12,59	C2
35	1	1	14,00	12,96	11,26	2	1	1	21,20	13,00	9,07	C2
36	2	2	44,81	28,07	41,20	3	<i>Legend:</i>					
37	2	2	27,51	22,85	25,52	3	G = Group according the corrosion category					
38	2	2	50,28	43,70	56,34	3	D = value of the cualitative variable					
39	1	1	23,97	15,59	15,77	2	C = Corrosion category accord to ISO 9223					

Table 2: Valores de las constantes k_i correspondientes a los modelos 1 a 4.

<i>Variables</i>	<i>Model (1)</i>	<i>Model (2)</i>	<i>Model (3)</i>	<i>Model (4)</i>
Constante	3.3666* (0.0408)	3.0051* (0.0267)	3.1930* (0.0298)	2.8187* (0.0204)
TEXP	-0.1235*(0.0132)	-0.1333*(0.0076)		
LTEXP			-0.3311*(0.0287)	-0.3417*(0.0158)
<i>D2</i>		0.6520*(0.0402)		0.6374*(0.0369)
<i>D3</i>		1.3736*(0.0727)		1.3538*(0.0667)
<i>D4</i>		2.0540*(0.0717)		2.0470*(0.0658)
\bar{R}^2	0.1291	0.7098	0.1835	0.7553
N	587	587	587	587

Notes: Standard errors are give in parentheses below the estimated coefficients.

* Significant at 1% level. ** Significant at 5% level. *** Significant at 10% level.

Table 3: Valores de las constantes k_j correspondientes a los modelos 5 a 8.

<i>Variables</i>	<i>Model (5)</i>	<i>Model (6)</i>	<i>Model (7)</i>	<i>Model (8)</i>
Constant	2.8948*(0.0535)	2.9441*(0.0416)	1.9904*(0.1031)	2.5287*(0.0932)
SO2	0.2305*(0.0186)	0.0719*(0.0157)		
CL	0.0310*(0.0019)	0.0010*(0.0018)	0.0020**(0.0009)	0.0018**(0.0079)
(SO2)(CL)	-0.0056*(0.0004)	-0.0018*(0.0004)		
LTEXP	-0.6555**(0.046)	-0.6063*(0.0350)		
LSO2			0.1237*(0.0173)	0.0725*(0.0140)
LCL			0.4694*(0.0451)	0.0823***(0.043)
LTDH	0.2276*(0.0344)	-0.2012*(0.0260)	-0.1435*(0.0283)	-0.1499*(0.0225)
(SO2)(LTEXP)	0.0355**(0.0180)	0.0122 (0.0134)	-0.0379**(0.016)	-0.0415*(0.0132)
(CL)(LTEXP)	0.0084*(0.0020)	0.0071*(0.0015)		
(TDH)(LTEXP)	-0.0022 (0.0158)	-0.0055 (0.0117)	-0.0438**(0.017)	-0.0403*(0.0139)
(SO2)(CL)(LTEXP)	-0.0022*(0.0005)	-0.0016*(0.0004)		
<i>D2</i>		0.5544*(0.0353)		0.5919*(0.0439)
<i>D3</i>		1.1357*(0.0727)		1.0538*(0.0949)
<i>D4</i>		1.4874*(0.0901)		1.6591*(0.1072)
\bar{R}^2	0.6354	0.8012	0.5094	0.6922
N	587	587	587	587

Notes: Standard errors are given in parentheses below the estimated coefficients.

* Significant at 1% level. ** Significant at 5% level. *** Significant at 10% level

4 Discusión de los resultados

De un análisis de los modelos (1) a (4) se observa que son los modelos (2) y (4) los que presentan mejor índice de regresión, mientras que los modelos (1) y (3) donde la única variable contemplada es el tiempo de exposición en forma semilogarítmica y lineal no presentan un buen ajuste y no son representativos del conjunto del Archipiélago. La disparidad en los tipos de ambientes existentes hace que los modelos basados sólo en tiempo de exposición presenten un mal ajuste y no representen el comportamiento del conjunto de las islas que conforman el archipiélago. Por ese motivo se han incluido tres variables cualitativas (*D2* a *D4* en las ecuaciones 2 y 4) que permiten el establecimiento de una corrección en función de la categoría de corrosividad según norma ISO 9223. Al incluir las variables

cualitativas el ajuste mejora considerablemente ya que eliminamos la distorsión provocada por valores tan dispares de velocidades de corrosión iniciales. No obstante, sigue sin quedar recogido el efecto que producen los distintos parámetros medioambientales sobre la velocidad de corrosión. Por ese motivo se proponen los modelos (5) a (8) donde se introducen unos coeficientes dependientes de la concentración de cloruros, SO₂, tiempo de humectación e interacción entre ellos. Se observa claramente como los modelos (6) y (8) que incluyen las variables cualitativas presentan un mejor índice de regresión múltiple en comparación con sus respectivos modelos donde no se incluyen. Así, el modelo (6) que es una extensión del modelo (5) incluyendo las variables cualitativas presenta un índice de correlación múltiple de 0.8012 con respecto a 0.6354 del modelo (5), y el modelo (8) presenta un índice de regresión múltiple de 0.6922 con respecto a 0.5094 del modelo (7).

CONCLUSIONS

La inclusión de variables cualitativas en modelos matemáticos de la corrosión atmosférica que reflejan la agrupación de estaciones de corrosión con igual índice de corrosividad conjuntamente con las variables medioambientales propias de estos modelos nos proporcionan expresiones matemáticas con un elevado coeficiente de regresión que nos permiten predecir la velocidad de corrosión para largos periodos de tiempo. Los modelos basados exclusivamente en el tiempo de exposición no presentan buen ajuste, mejorando éste con la inclusión de variables cualitativas. De esta forma se hay obtenido un modelo matemático único que representa al conjunto de las islas del Archipiélago Canario.

5 References

- [1] B.Y.R. Surnam, "Prevention and cost of atmospheric corrosion in Mauritius", *Anti-Corrosion Methods and Materials* 60 (2) (2013) 73–83
- [2] Natesan, M., Venkatachari, G. and Palaniswamy, N. (2005), "Corrosivity and durability maps of India", *Corrosion Prevention and Control*, June, pp. 43-55.
- [3] Revie, R.W. (2000), *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd ed., Wiley, New York, NY, pp. 305-320.
- [4] ISO 9223:1992(E), *Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Classification*, 1992.
- [5] Dean SW, Reiser DB. Analysis of data from ISO CORRAG Program. *Corrosion* 1998, Paper #340. Houston, TX: NACE International, 1998.
- [6] Dean SW, Reiser DB. Comparison of the atmospheric corrosion rates of wires and flat panels. *Corrosion* 2000, Paper #455. Houston, TX: NACE International, 2000.
- [7] P.R. Roberge, R.D.Klassen, P.W. Haberecht, Atmospheric corrosivity modeling - a review, *Materials and Design* 23 (2002) 321-330
- [8] J. Morales, F. Díaz, J. Hernández-Borges, S. González, V. Cano, *Corros. Sci.* 49 (2007) 526–541
- [9] Juan J. Santana Rodríguez, F. Javier Santana Hernández, Juan E. González González, *Corros. Sci.* 45 (2003) 799–815
- [10] J. Morales, S. Martín-Krijer, F. Díaz, J. Hernández-Borges, S. González, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2005–2019
- [11] M. Morcillo, S. Feliu, "Mapas de España de Corrosividad Atmosférica", CYTED, Madrid, (1993).
- [12] J.J. Santana Rodríguez, F.J. Santana Hernández, J.E. González González, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2425–2438

[13] R.A. Legault, V.P. Pearson, in: Atmospheric factors affecting the corrosion of engineering metals ASTM STO, 646, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1978.