

**ESTUDIO COMPARATIVO DEL ANÁLISIS DE CORROSIÓN DE ACEROS POR
TÉCNICAS DE PÉRDIDA DE PESO Y ESPECTROSCOPIA DE PLASMA
INDUCIDO POR LÁSER**

GUSTAVO ELBERTO EPALZA SÁNCHEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA

2006

**ESTUDIO COMPARATIVO DEL ANÁLISIS DE CORROSIÓN DE ACEROS POR
TÉCNICAS DE PÉRDIDA DE PESO Y ESPECTROSCOPIA DE PLASMA
INDUCIDO POR LÁSER**

GUSTAVO ELBERTO EPALZA SÁNCHEZ

Trabajo de grado presentado para optar al título de Químico

Director:

Enrique Mejía Ospino

Químico, PhD.

Codirector:

Dionisio Laverde Cataño

Ingeniero Metalúrgico, PhD.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2006

DEDICATORIA

Para alcanzar algunas metas en la vida se necesita tener personas que sirvan de motor en su consecución; para lograr otras, es muy importante poseer una fuente de inspiración para que las ideas fluyan con suavidad y surjan grandes obras intelectuales y artísticas.

*Este proyecto está dedicado a las dos personas más importantes en mi vida. A mi madre, **Leonor Sánchez Reyes**, cuyos consejos sirvieron de motor y cuyo amor maternal sirvió de musa de inspiración a lo largo de esta aventura intelectual; y a mi hermana, **Diana Patricia**, quien con su dulce ternura e incommensurable cariño se convirtió en la otra gran fuente de inspiración para alcanzar esta importante meta en mi vida. Y a **Dios**, por darme salud, sabiduría, paciencia y ánimo en todos los momentos de mi vida.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a las personas quienes de una u otra forma pusieron su “granito de arena” en mi formación intelectual y como persona, a todos los profesores quienes aportaron su conocimiento, sus consejos y su ejemplo con el mayor compromiso intelectual. Al señor **Henry Sánchez**, técnico de la escuela de Física, por su valiosa ayuda en la consecución y preparación de las muestras; y al señor **Ambrosio Carrillo**, técnico de la escuela de Ingeniería metalúrgica, por su igualmente valiosa colaboración en la realización de las pruebas de corrosión. A mis amigos y compañeros en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), quienes con su amistad proveyeron un ambiente muy agradable para trabajar adecuadamente. A los profesores **Orlando Aya Ramírez**, director del LEAM; y **Rafael Cabanzo Hernández**, miembro del LEAM, por su importante contribución intelectual. Al profesor **Dionisio Laverde Cataño**, codirector de este proyecto, por su colaboración en el área de corrosión de aceros. Y principalmente, al profesor **Enrique Mejía Ospino**, director de este proyecto, quien con su gran calidad humana y gran sabiduría intelectual sirvió de ejemplo en mi formación como profesional integral, por financiar en su totalidad la realización de este proyecto, y por sus valiosísimos aportes en el diseño, realización y análisis de resultados de este trabajo de grado.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)	3
1.1.1 Características y ventajas	3
1.1.2 Fenomenología	4
1.1.3 Equipo empleado en LIBS	5
1.2 GENERALIDADES ACERCA DE LA CORROSIÓN DE ACEROS	8
1.2.1 Consideraciones acerca de la corrosión	8
1.2.2 Factores que influyen en la corrosión	10
1.2.3 Métodos de medición de la corrosión	11
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	12
2.1 PRUEBAS PRELIMINARES CON LIBS	12

2.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN POR ANÁLISIS MULTIVARIADO	16
2.3 PRUEBA DE INMERSIÓN TOTAL Y ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO	17
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	19
3.1 CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ACEROS EMPLEANDO ANÁLISIS MULTIVARIADO	19
3.2 PRUEBA DE INMERSIÓN TOTAL Y ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO	24
4. CONCLUSIONES	34
5. RECOMENDACIONES	35
BIBLIOGRAFÍA	36
ANEXO A. PROGRAMA EMPLEADO EN LA OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN POR ANÁLISIS MULTIVARIADO LINEAL	40
ANEXO B. NORMA ASTM G 1	43
ANEXO C. NORMA ASTM G 31	50

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición elemental (%p/p *100) de los aceros utilizados.	13
Tabla 2. Clasificación de las muestras de acuerdo al tiempo de cromado.	14
Tabla 3. Líneas analíticas de elementos y ventanas espectrales.	16
Tabla 4. Composición de los aceros usados para la curva de calibración.	17
Tabla 5. Velocidades de corrosión obtenidas en la prueba de inmersión total.	25

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama esquemático del equipo usado en LIBS.	6
Figura 2. Fotografías del equipo empleado en LIBS: (a) láser Nd:YAG; (b) sistemas óptico y de muestreo; (c) espectrógrafo (azul) y CCD (negra).	7
Figura 3. Diagrama esquemático de la metodología.	12
Figura 4. Ventana de 340nm para el acero martensítico.	15
Figura 5. Ventana de 400nm para el acero AISI 1020.	15
Figura 6. Ventana de 430nm para el acero SS 430.	16
Figura 7. Curvas de calibración lineales para el hierro, cromo, manganeso, cobre y níquel.	20
Figura 8. Curvas de calibración obtenidas por análisis multivariado lineal.	23
Figura 9. Perfiles de profundidad de cromo en muestras con 1 y 2h de cromado.	28
Figura 10. Corrosión en una muestra con 3h de cromado después de 11 días de la prueba de inmersión total. (1) Óxido negro; (2) Óxido amarillo ocre; (3) Corrosión sin formación de óxido.	28

Figura 11. Espectros típicos en la corrosión de aceros recubiertos. (a) Óxido de color negro en la muestra 21; (b) Óxido de color amarillo en la muestra 23; (c) Sector sin óxido aparente en la muestra 48.	29
Figura 12. Perfiles de profundidad del acero AISI SAE 4340 con 3h de cromado. (a) 0 días de prueba; (b) 4 días de prueba; (c) 6 días de prueba; (d) 8 días de prueba; (e) 11 días de prueba.	30
Figura 13. Perfiles de profundidad del acero ASTM A36 con 3h de cromado. (a) 0 días de prueba; (b) 4 días de prueba; (c) 6 días de prueba; (d) 8 días de prueba; (e) 11 días de prueba.	31
Figura 14. Perfiles de profundidad del acero AISI SAE 304. (a) 0 días de prueba; (b) 4 días de prueba; (c) 6 días de prueba; (d) 8 días de prueba; (e) 11 días de prueba.	32

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Programa empleado en la obtención de las curvas de calibración por análisis multivariado lineal.	40
Anexo B. Norma ASTM G 1.	43
Anexo C. Norma ASTM G 31.	50

TÍTULO: ESTUDIO COMPARATIVO DEL ANÁLISIS DE CORROSIÓN DE ACEROS POR TÉCNICAS DE PÉRDIDA DE PESO Y ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER.*

AUTOR: Gustavo Elberto Epalza Sánchez.**

Palabras claves: acero inoxidable, acero recubierto, recubrimientos de cromo, corrosión, prueba de inmersión total, espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS).

RESUMEN

El acero se ha constituido como uno de los más importantes materiales para la ciencia e industria actualmente, gracias a sus muy buenas propiedades mecánicas y a su buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, en algunas ocasiones es necesario la aplicación de recubrimientos metálicos a este tipo de materiales para protegerlos de ambientes en los que puedan presentar un notorio deterioro.

Para la medición del grado de corrosión de aceros se han empleado tradicionalmente diversas técnicas entre las que cabe destacar la prueba de inmersión total o de pérdida de peso, pero estas técnicas sólo arrojan valores de la velocidad con la que se corroen estos materiales, sin dar detalles de las condiciones intermedias de la superficie del material.

La técnica espectroscopía de plasma inducido por láser, LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica muy versátil y esencialmente no

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD. Codirector: Dionisio Laverde Cataño, PhD.

destruictiva que permite la determinación de la composición y la concentración de los elementos constituyentes de cualquier material sin importar su estado. En este proyecto se realizó un estudio comparativo del análisis de corrosión de aceros inoxidable y de aceros recubiertos mediante un proceso de cromado por las técnicas de inmersión total y LIBS. Se obtuvieron excelentes curvas de calibración para el Cr, Cu, Ni, Fe y Mn empleando análisis multivariado lineal, así como un detallado análisis mediante LIBS de la superficie de los aceros sometidos a la prueba de inmersión total.

TITLE: COMPARATIVE STUDY OF THE STEEL CORROSION ANALYSIS BY IMMERSION CORROSION TESTING AND LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY*

AUTHOR: Gustavo Elberto Epalza Sánchez**

Keywords: stainless steel, coated steel, chromium coatings, corrosion, corrosion immersion testing, laser induced breakdown spectroscopy (LIBS).

ABSTRACT

Currently, due to excellent mechanical properties and corrosion resistance, steel has been considered one of the most important materials in the science and industry. However, in some cases is necessary the application of metallic coatings to protect it from highly corrosive atmospheres.

Traditionally, the measurement of steel corrosion grade has applied different techniques and it is important to stand out the immersion corrosion technique. Unfortunately, those techniques only produce corrosion velocity data but do not provide details of the conditions of the material surface.

The Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is versatile and non-destructive technique that determines the composition and concentration of elements in any type of material regardless its matter phase. In this project, a comparative study of the corrosion analysis of stainless steels and chromium coated steels has been realized by using immersion corrosion technique and LIBS.

* Thesis of degree

** Science College. Department of Chemistry. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD. Codirector: Dionisio Laverde Cataño, PhD.

The results showed excellent calibration curves for Cr, Cu, Fe, Ni and Mn by using the linear multivariate analysis and also a detailed analysis of the stainless steel surfaces applying LIBS technique have been obtained.

INTRODUCCIÓN

Las plantas industriales actuales necesitan cada vez más de técnicas que permitan la evaluación de las piezas, teniendo en cuenta su estrés térmico o su corrosión, en medios muchas veces hostiles tales como altas temperaturas o soluciones salinas. En muchos casos se llega a un reemplazo temprano de las piezas lo que conlleva a un alza en los costos de operación; la extracción de muestras para analizar en el laboratorio es destructiva y no puede ser llevada a cabo en línea fácilmente. La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) es una técnica muy versátil y no destructiva que se constituye como una importante herramienta de evaluación de piezas de diversos materiales en las industrias, incluyendo los aceros, desde su proceso de fabricación hasta su empleo en plantas, permitiendo realizar determinaciones in situ y en tiempo real incluso en zonas muy poco accesibles.

La técnica LIBS ha sido empleada en innumerables campos de la ciencia y la industria, para analizar materiales tan diversos como aceros [1 – 10], materiales multicapas en la industria joyera [11], cerámicos [12], metales preciosos [3], suelos [13], meteoritos [14], farmacéuticos [15], isótopos radiactivos [10, 16], hallazgos históricos [17], obras de arte [18], circuitos impresos [19], metales en diferentes atmósferas [20], aleaciones metálicas [5, 21 – 23], acero fundido [24, 25], y aceros recubiertos [26 – 28], entre otros.

En este proyecto se realizó un análisis comparativo de la corrosión de aceros inoxidable y de aceros recubiertos mediante un proceso de cromado, empleando una técnica tradicional de medición de la velocidad de corrosión como lo es la prueba de inmersión total, y la espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS).

En el primer capítulo se presenta una breve síntesis de los conceptos teóricos acerca de la corrosión de aceros, de la prueba de inmersión total y de la espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS). En el segundo capítulo se muestra en forma detallada la metodología seguida en la realización de este proyecto. El tercer capítulo contiene los resultados obtenidos con su correspondiente análisis. Por último, los capítulos 4 y 5 incluyen las conclusiones del proyecto así como las recomendaciones para futuros trabajos en el área.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

1.1.1 Características y ventajas

La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS, de su sigla en inglés), ha sido reconocida como una de las más convenientes y eficientes técnicas analíticas para la determinación elemental de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. LIBS posee un alto potencial para realizar análisis elemental directo de diversos materiales, incluyendo sólidos conductores y no conductores, líquidos y gases. Una de las ventajas más importantes de LIBS consiste en la mínima preparación de muestra requerida, lo cual tiene gran conveniencia y muy pocas oportunidades de contaminación. Por otra parte, una muy pequeña cantidad de material ($\sim 0.1\mu\text{g}$ a 1mg) es usada y por lo tanto, es prácticamente no destructiva. También permite análisis de materiales extremadamente duros, como cerámicos y superconductores, los cuales son difíciles de digerir o disolver. El análisis local en microregiones ofrece posibilidades de resolución espacial de $\sim 1\text{-}100\mu\text{m}$. [1]

El mapa composicional de una capa de la superficie del sólido puede ofrecer información importante acerca de la distribución química cuantitativa de los materiales que es esencial para el fabricante industrial y para el científico de control de calidad. Una de las técnicas analíticas de superficie disponible que puede dar la distribución espacial de elementos en una muestra es el método de rayos X por dispersión de energía (EDX). El equipo de EDX es generalmente combinado con un microscopio electrónico de barrido (SEM), proveyendo una forma conveniente de grabar las imágenes composicionales de una muestra de microtamaño agrandadas. Sin embargo, la sensibilidad medible del EDX es

limitada, y llega a ser peor para los elementos ligeros debido a su emisión débil de rayos X. Otras técnicas de análisis superficial son la espectroscopía electrónica Auger (AES) y la Rutherford Backscattering (BRS) las cuales usan un haz de electrones y un haz iónico, respectivamente. Tanto en AES como en BRS se requiere de un sistema de vacío y puede causar problemas de carga en una muestra dieléctrica. La EDX permite mapeo sólo a escala de micrómetros, mientras que LIBS permite mapeo de áreas más grandes, por ejemplo, 1mm. De igual manera, LIBS también ha sido usada para generar especies químicas volátiles en conjunción con otras técnicas analíticas tales como espectrometría de masas.[19]

1.1.2 Fenomenología

En LIBS, un láser pulsado de alta potencia es usado para generar un plasma sobre la superficie de la muestra en contacto con un gas búfer. Cuando un haz láser es enfocado en la superficie de la muestra, la irradiación en el punto de enfoque puede llevar a una variedad de efectos que incluyen calentamiento, evaporación y excitación a través de varios fenómenos entre los que se incluyen procesos no lineales. Algunos de estos procesos son: la formación del plasma, el cual se expande fuera de la superficie, cuando la densidad de potencia o fluencia del haz láser excede un valor umbral, típicamente del orden de $1 \cdot 10^8 \text{ W cm}^{-2}$; en esta situación se presenta la eyección de material desde la superficie debido a la presión generada por la expansión del gas en contacto con la superficie, la expansión del gas dentro de la muestra, evaporación y excitación de los componentes del material. La observación de estos fenómenos ha sido posible debido a que la luz láser tiene características de alta densidad fotónica así como alta intensidad lumínica.[1]

La ablación es una explosión que ocurre cuando sobre cualquier superficie se focaliza un haz láser de pulsos cortos, del orden de nanosegundos, y alta

densidad de potencia (energía del pulso por unidad de área por unidad de tiempo), superior a 10^9 W/cm^2 . El término “ablación láser” ha sido adoptado para describir esta interacción. Fenomenológicamente, la superficie del material, al interactuar con la radiación electromagnética, se calienta instantáneamente alcanzando su temperatura de evaporación a través de una absorción lineal fotónica, absorción multifotónica, descomposición dieléctrica y mecanismos adicionales no definidos.

La disipación de energía a través de la evaporación desde la superficie es relativamente lenta comparada con el ancho temporal del pulso láser. Antes de que la capa superficial pueda evaporarse, el material que está por debajo alcanza su temperatura de evaporación. La temperatura y presión del material de las subcapas llega a valores críticos, causando la explosión. La explosiva interacción ha sido descrita como no térmica, se observa fundición alrededor del cráter, hay evaporación; expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de materia; ondas de choque, deformación del material, iniciación y expansión del plasma, y un híbrido de estos y otros procesos.

El plasma es un gas suficientemente ionizado como para que sus propiedades dependan significativamente del grado de ionización; el gas permanece macroscópicamente neutro, pero se convierte en un buen conductor de la electricidad. El plasma que se inicia en la muestra tiene una temperatura que excede los 10^4 K y su duración es del orden de microsegundos. A esta alta temperatura, los átomos son ionizados, decaen emitiendo radiación, la cual es observada en las regiones del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo cercano.

1.1.3 Equipo empleado en LIBS

Un diagrama esquemático del equipo utilizado en LIBS es mostrado en la Figura 1. Se empleó un láser pulsado Nd:YAG Quanta Ray Spectra Physics (A), con su correspondiente controlador de potencia (B), que trabaja en las longitudes de onda

de 1064nm, 532nm, 355nm y 266nm. En este caso se trabajó con en el segundo armónico, longitud de onda 532nm, energía por pulso de 150mJ aproximadamente, frecuencia de pulsos de 10Hz y un ancho temporal del pulso de 10ns.

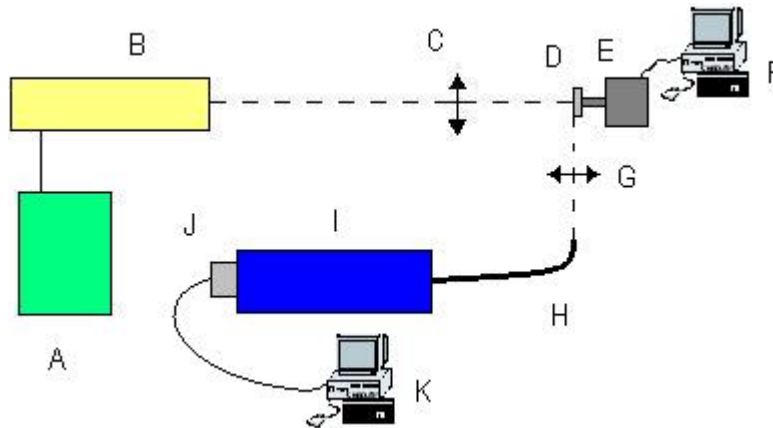
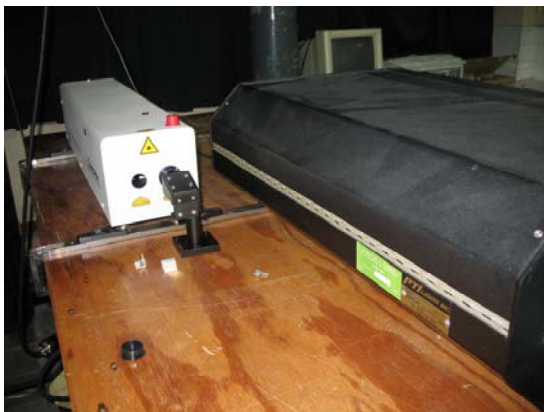


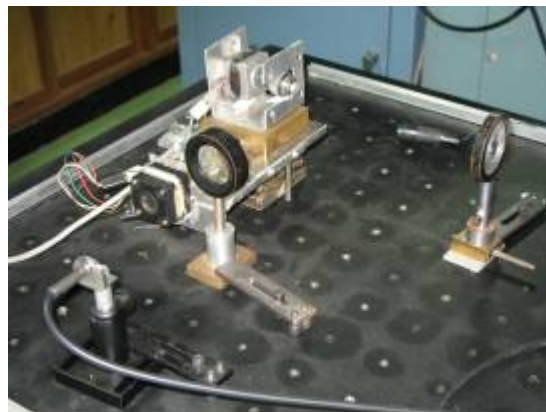
Figura 1. Diagrama esquemático del equipo usado en LIBS.

El haz láser se hace incidir sobre un lente de cuarzo con distancia focal de 10cm (C) con el fin de enfocar el haz sobre la muestra. La muestra está ubicada en el portamuestras (D), que está acoplado a un sistema (E) consistente de un motor paso a paso, que permite la rotación de la muestra, y a un aditamento que permite la traslación de ésta en dirección horizontal; con esto se consigue el escaneo de toda la superficie de la muestra. El sistema (E) es controlado mediante software (F). La emisión del plasma es recogida perpendicularmente al haz láser incidente mediante un lente de cuarzo (G), con distancia focal de 10cm, que enfoca la emisión del plasma sobre una fibra óptica (H), que a su vez se emplea para transportar la emisión al espectrógrafo (I). Se utilizó un espectrógrafo, marca CVI Digikröm DK 480 de Spectral Products, con montaje óptico tipo Czerny – Turner de 0.5m de distancia focal, con hendidura de entrada de 50 μ m. Como sistema de dispersión encargado de separar la radiación en sus diferentes componentes espectrales, cuenta con dos rejillas de 1200 planos/mm, la primera con blaze en 300 nm y la segunda con blaze en 600 nm, y una dispersión lineal recíproca de

14.3 Å/mm. La dispersión de una rejilla determina la capacidad para separar las longitudes de onda. Después que la emisión ha sido descompuesta en las diferentes longitudes de onda, se le hace incidir sobre un sistema de detección, que en este caso es una cámara CCD (J) (arreglo matricial de fotodiodos) de Princenton Instruments, Roper Scientific, RTE/CCD 128-H, de 1024x128 píxeles, con detectores de 25x25 μm . El detector CCD proporciona condiciones más favorables en cuanto a sensibilidad, relación señal-ruido (S/N), límites de detección y versatilidad en toma, almacenamiento, visualización y procesamiento de datos. Por último, se obtienen los espectros usando el software WinSpec (K), que controla la CCD y permite el almacenamiento de los espectros para su posterior tratamiento y análisis. La Figura 2 muestra fotografías del equipo empleado.



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Fotografías del equipo empleado en LIBS: (a) láser Nd:YAG; (b) sistemas óptico y de muestreo; (c) espectrógrafo (azul) y CCD (negra).

1.2 GENERALIDADES ACERCA DE LA CORROSIÓN DE ACEROS

1.2.1 Consideraciones acerca de la corrosión.[29]

Los materiales puros y sus aleaciones tienden a unirse químicamente con los elementos de un medio corrosivo para formar compuestos estables similares a los que se encuentran en la naturaleza; cuando se producen pérdidas de metales de ese modo, el compuesto que se forma se denomina producto de la corrosión y se dice que la superficie del metal está corroída. La corrosión es un fenómeno complejo que puede tomar una o varias formas. Por lo común, se limita a la superficie del metal y ésto se conoce como corrosión general; pero hay veces en que tiene lugar a lo largo de la superficie, límite de los granos u otras líneas que muestran debilidad debido a diferencias en la resistencia a los ataques o una acción electrolítica local. En la mayor parte de los sistemas acuosos, la reacción de corrosión se divide en una porción anódica y otra catódica, que se producen simultáneamente en puntos discretos sobre las superficies metálicas; se puede generar un flujo de electricidad de las zonas anódicas a las catódicas mediante celdas locales desarrolladas ya sea en una superficie metálica simple (por diferencias locales de punto a punto sobre la superficie) o entre metales distintos.

La corrosión también puede ser localizada existiendo varias clases de este tipo. La corrosión por picadura se desarrolla en zonas muy localizadas de una superficie metálica, lo que da como resultado el desarrollo de cavidades profundas y de diámetro pequeño a las depresiones relativamente poco profundas; éste es el caso de aleaciones de acero inoxidable en soluciones acuosas que contienen cloruros. La corrosión se puede acelerar debido a los esfuerzos, ya sea el esfuerzo residual interno del metal o algún esfuerzo aplicado desde el exterior. Los esfuerzos residuales se producen por la deformación durante la fabricación, por el

enfriamiento desigual a partir de temperaturas elevadas y por reordenamientos estructurales internos que implican un cambio de volumen; los esfuerzos inducidos por remaches y pernos y por ajustes forzados y de contracción se pueden clasificar también como esfuerzos residuales. Para la fractura de corrosión por esfuerzo se requieren esfuerzos de tracción de magnitud igual, por lo común, al esfuerzo de cedencia; sin embargo, se han llegado a producir fallas de este tipo con esfuerzos menores. Virtualmente todos los sistemas de aleaciones tienen sus condiciones ambientales específicas que producen fractura de corrosión por esfuerzo y el tiempo de exposición necesario para que se produzca una falla variará de unos pocos minutos hasta unos cuantos años. Ejemplos usuales de este tipo de corrosión son el agrietamiento de los aceros inoxidable austeníticos en presencia de cloruros y el agrietamiento por fragilidad cáustica de los aceros de las soluciones cáusticas.

La presencia de cloruros no provoca, generalmente, agrietamiento de los aceros inoxidable austeníticos, cuando las temperaturas se encuentran por debajo de 50°C; sin embargo, cuando la temperatura es suficientemente alta para concentrar cloruros en la superficie inoxidable, se puede producir un agrietamiento cuando la concentración de los cloruros en el medio circundante es de unas cuantas partes por millón. El agrietamiento del acero inoxidable con aislamiento se produce cuando la humedad lixivia cloruros del aislamiento y, a continuación, dichos cloruros se concentran en superficies calientes; los cloruros pueden extraerse del aislamiento por lixiviación o encontrarse en el agua cuando ésta penetra en el aislamiento. Un diseño mejorado y el mantenimiento de un aislamiento impermeable al agua, el recubrimiento del metal antes de instalar el aislamiento y el empleo de un aislamiento libre de cloruros son pasos que ayudarán a reducir (pero no a eliminar) este problema.

1.2.2 Factores que influyen en la corrosión.[29]

Los agentes oxidantes que aceleran la corrosión de algunos materiales pueden también retrasar la corrosión de otros mediante la formación, en su superficie, de óxidos o la adsorción de capas de oxígeno, formando películas pasivas, que las hacen más resistentes a los ataques químicos. Esta propiedad del cromo es la base de las principales características de resistencia a la corrosión que tienen los aceros inoxidable.

Un aumento de la velocidad del movimiento relativo entre una solución corrosiva y una superficie metálica tiende a acelerar la corrosión; este efecto se debe a la mayor rapidez con la que los productos químicos corrosivos, incluyendo las sustancias oxidantes (aire), llegan a la superficie que se corroe y a la mayor rapidez con la que los productos de la corrosión, que podrían acumularse y reducir la corrosión misma, se retiran.

El empleo de diversas sustancias o inhibidores como aditivos a los ambientes corrosivos, para reducir la corrosión de los metales en el ambiente, es un medio importante de combate de la corrosión. En general resulta más atractivo en sistemas cerrados o de recirculación en los que el costo anual del inhibidor es bajo. Sin embargo, también ha resultado económicamente conveniente para muchos sistemas de una sola pasada, como los que se encuentran en las operaciones de procesamiento del petróleo. Los inhibidores son eficaces debido a su influencia de control sobre las reacciones de las zonas catódicas o anódicas. Como ejemplos típicos de los inhibidores utilizados para minimizar la corrosión del hierro y el acero en soluciones acuosas se tienen los cromatos, los fosfatos y los silicatos. Los materiales de sulfuros orgánicos y aminas resultan con frecuencia eficaces para reducir la corrosión del hierro y el acero en solución ácida.

Existen diversos metales empleados en la industria como recubrimientos de piezas de hierro, especialmente de acero, con los cuales se aprovechan propiedades de resistencia a la corrosión en diferentes atmósferas, entre los que se encuentran el zinc, el cadmio, el plomo, el aluminio y el níquel, debido a que son menos nobles que el acero o el hierro por lo que los protegerán mediante una acción electroquímica.

1.2.3 Métodos de medición de la corrosión.

Existen diversas técnicas que actualmente permiten determinar la velocidad y características en cuanto a la corrosión de diferentes materiales mediante ensayos de laboratorio, obteniendo información que seguidamente será utilizada en la escogencia de los materiales o de las condiciones en las que éstos pueden estar expuestos sin riesgo de corrosión. Entre los principales métodos se encuentra la prueba de inmersión total o de pérdida de peso.

En este tipo de método se pretende determinar la velocidad de corrosión en masa por unidad de tiempo por unidad de área de un material expuesto a un medio en particular. Consiste en la medición del peso diferencial (peso inicial menos el peso observado después de la exposición) de la probeta a diferentes tiempos, con lo que con facilidad se halla la velocidad de corrosión. Es importante notar que los ensayos acelerados en ambientes simulados dan resultados indicativos solamente. [30,31]

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología seguida para la realización de este proyecto es mostrada esquemáticamente en la Figura 3. Está conformada por las siguientes etapas:

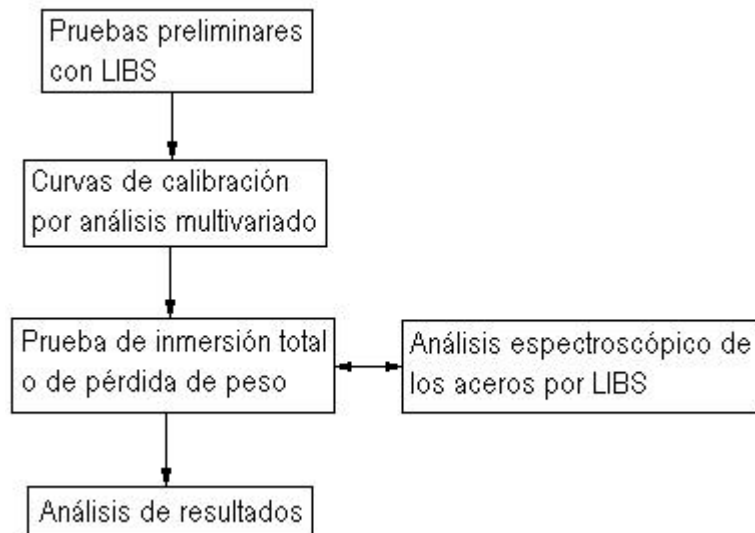


Figura 3. Diagrama esquemático de la metodología.

2.1 PRUEBAS PRELIMINARES CON LIBS

Para este trabajo se escogieron tres tipos diferentes de aceros. En primer lugar, se eligió el acero de tipo estructural ASTM A36, el cual es utilizado en la industria metalmeccánica y para la fabricación de estructuras metálicas para diversos usos entre los que se encuentran las torres para líneas de transmisión eléctrica, carrocerías, chasis, soportes para defensas, viales, estructuras para cubiertas, galpones y soportes para señalización. También se escogió el acero al carbono AISI SAE 4340, el cual es empleado en la fabricación de ejes de gran sección que requieren buena resistencia a la torsión, levas de mando, ejes para camión, discos para freno, cardanes, árboles para trituradora, mandriles, tornillos prisioneros,

portaherramientas, tornillería grado 8, ejes para locomotora y ejes de impulso para ferrocarril, entre otros usos. Por último, fue escogido el acero inoxidable AISI SAE 304, el cual posee buena resistencia a la corrosión y posee una gran variedad de usos entre los que cabe destacar la fabricación de piezas para electrodomésticos, la industria agrícola – alimenticia, la industria química (ácidos orgánicos, diluidos en frío), las industrias naval y aeronáutica, y para las industrias cervecera, vinícola y lechera. Estos tres aceros presentan diferentes comportamientos frente a la corrosión en diversos medios principalmente por su composición, la cual es mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición elemental (%p/p *100) de los aceros utilizados. [32, 33]

Elemento	ASTM A36	AISI SAE 4340	AISI SAE 304
C	0.27 máx	0.38 – 0.43	≤ 0.03
Mn	0.90 máx	0.60 – 0.80	2.00 máx
P _{máx}	0.040	0.035	0.045
S _{máx}	0.050	0.040	0.030
Si	---	0.15 – 0.35	1.0 máx
Cr	---	0.70 – 0.90	18.0 – 20.0
Mo	---	0.20 – 0.30	0.03 – 0.04
Ni	---	1.65 – 2.00	10.0 – 12.5

A excepción del acero AISI SAE 304, los aceros se sometieron a un proceso de cromado en el establecimiento Ingeniería (Croming) ubicado en la ciudad de Bucaramanga. Se escogieron 1, 2 y 3h como los tiempos de exposición de las muestras al proceso de cromado. La clasificación de las muestras de esta forma alcanzada se muestra en la Tabla 2.

Con base en los resultados obtenidos en [34], se trabajaron tres ventanas espectroscópicas, ya que contienen un importante número de líneas analíticas de los elementos constituyentes de los aceros. Éstas son 340, 400 y 430nm. Las líneas analíticas evaluadas en cada ventana espectral se muestran en la Tabla 3 y en las Figuras 4 a 6. Trabajando con muestras de acero AISI SAE 4340 y 304, se tomaron espectros con el fin de determinar las mejores condiciones de operación

del equipo LIBS. El láser fue trabajado en su segundo armónico, 532nm, inicialmente en su modo de operación de Long Pulse(modos de operación en el que el láser emite pulsos de baja intensidad), con el fin de ubicar lo mejor posible el lente de recolección de la emisión del plasma para que éste enfoque bien dicha radiación sobre la punta de la fibra óptica, la cual posee un diámetro de aproximadamente 2mm. Luego, en el modo “Q – switch” del láser y en modo repetitivo, se hicieron pruebas con el fin de determinar la mejor posición del lente de enfoque del haz láser sobre la muestra, tomando espectros por cada posición del lente, hasta encontrar la mejor posición que diera la relación señal/ruido en el espectro adquirido, la cual fue conseguida enfocando el haz láser por debajo de la superficie de la muestra aproximadamente 2mm.

Tabla 2. Clasificación de las muestras de acuerdo al tiempo de cromado.

Tipo de acero	Muestras	Tiempo de cromado (h)
AISI SAE 4340	1 a 9	1
	10 a 18	2
	19 a 27	3
ASTM A36	28 a 36	1
	37 a 45	2
	46 a 55	3
AISI SAE 304	58 a 66	0

Posteriormente se tomaron espectros variando el número de pulsos que inciden sobre la muestra; esto se logra variando el tiempo de exposición del detector CCD mediante software. Después de diversos ensayos se determinó 2s como el tiempo de exposición apropiado, con lo cual inciden 20 pulsos sobre la muestra, con el fin de elaborar las curvas de calibración.

Para realizar los perfiles de profundidad de los aceros, se eligió tomar espectros pulso a pulso. Bajo estas condiciones, se hicieron ensayos regulando la potencia del láser, obteniendo mejores resultados en cuanto a la relación señal/ruido empleando la potencia máxima del láser.

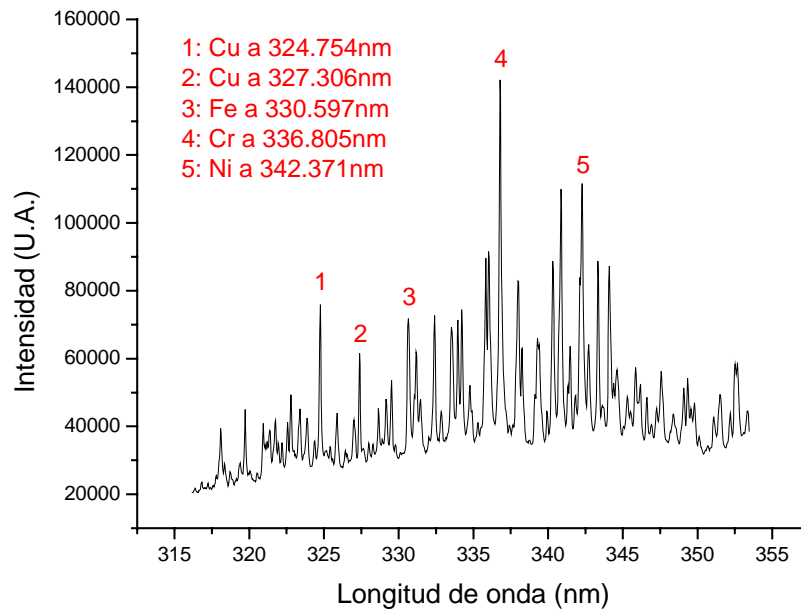


Figura 4. Ventana de 340nm para el acero martensítico.

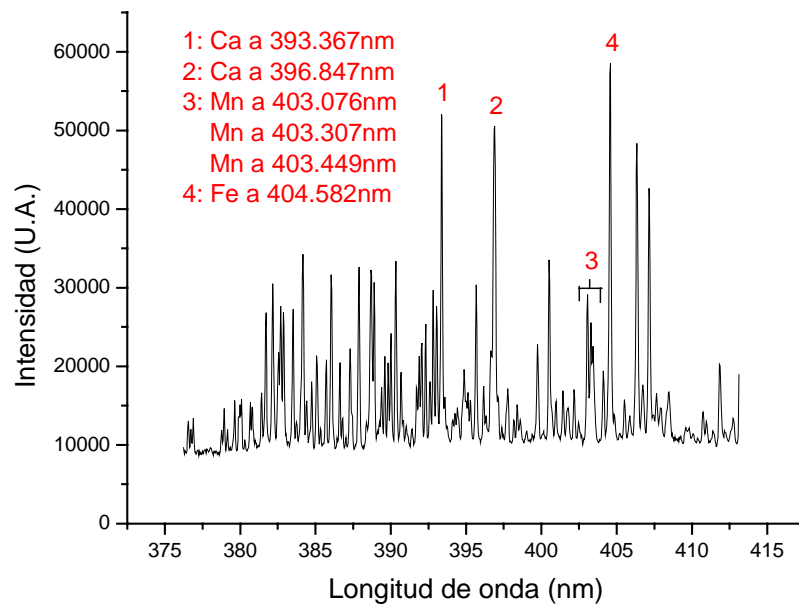


Figura 5. Ventana de 400nm para el acero AISI 1020.

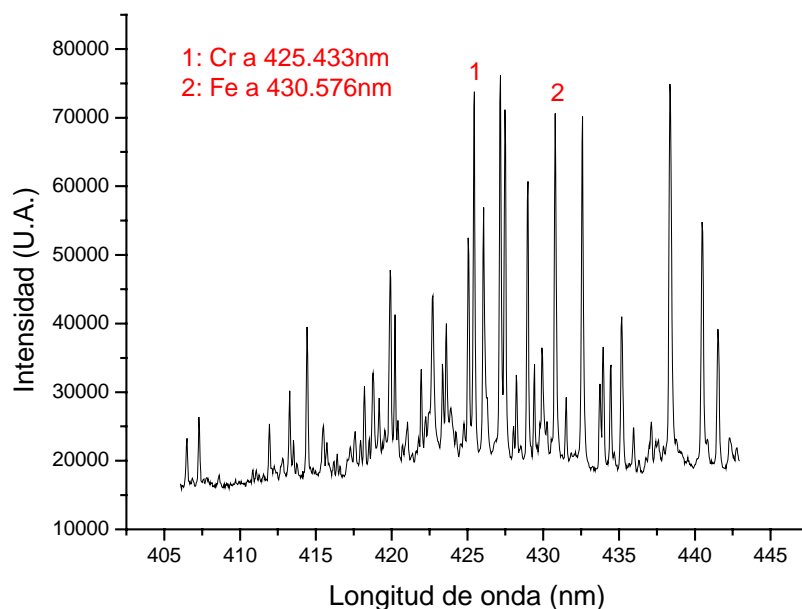


Figura 6. Ventana de 430nm para el acero SS 430.

Tabla 3. Líneas analíticas de elementos y ventanas espectrales.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Ventana espectral (nm)
Fe	330.597, 404.582, 430.576	340, 400, 430
Cr	336.805, 425.433	340, 430
Mn	403.076, 403.307, 403.449	400
Cu	324.754, 327.306	340
Ni	342.371	340
Ca	393.367, 396.847	400

2.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN POR ANÁLISIS MULTIVARIADO

Para este propósito se utilizaron cuatro aceros de composición certificada, obtenidos de un proyecto anterior en el LEAM [34]. Las composiciones de estos aceros son mostradas en la Tabla 4. Se tomaron tres espectros por cada ventana espectroscópica para cada acero.

Tabla 4. Composición de los aceros usados para la curva de calibración.

	AISI 1020 *	Martensítico	AISI 1045	SS 430
Cr	0,13	15,60	0,104	16,58
Ni	0,13	4,554	0,026	0,176
Mn	0,79	0,821	0,866	0,352
Cu	0,33	2,835	0,009	---
C	0,21	0,034	0,523	0,072
Si	0,21	0,353	0,249	---
Mo	---	0,318	0,007	---
P	0,018	0,015	0,008	0,012
S	0,034	0,015	0,025	0,004
Sn	0,02	---		---
V	0,005	0,09	0,001	0,09
Nb	0,022	---		---
Ti	---	0,002	0,015	---
W	---	---		---
Al	---	---	0,023	---
Pb	---	---	0,006	---

Todas las composiciones se dan en porcentaje en peso.

--- Concentraciones no reportadas

*Suministrada por el fabricante (ACASA), de acuerdo con el certificado de calidad N° 16662, del 29 de abril del 2004

2.3 PRUEBA DE INMERSIÓN TOTAL Y ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

Las muestras reportadas en la Tabla 1 se sometieron a una prueba de inmersión total en ambiente salino. Para este propósito, se preparó una solución al 3%p/p de sal común (Refisal) en agua. No se emplearon reactivos grado analítico ni agua destilada con el fin de simular de una mejor manera el ambiente salino en el mar. Se utilizaron 3 recipientes de 2L cada uno, sumergiendo las muestras completamente en la solución salina, suspendiéndolas de 6 tubos de cobre usando alambre recubierto (para este fin cada muestra poseía una perforación de 0.8mm de diámetro en uno de sus extremos). Cada muestra fue previamente lavada con detergente para remover la grasa de su superficie y con etanol comercial para garantizar una eficiente limpieza de la superficie; además, se determinó su peso en una balanza analítica ($\pm 0.00001g$) [30, 31]. Se registró la hora y el día en que se sumergieron. Periódicamente, cada dos o tres días, se

retiró una muestra de cada clase (ver Tabla 1), se sometió a un cepillado de su superficie cuidando remover sólo el óxido formado, seguido de una limpieza con etanol comercial y un secado total de la muestra con aire caliente [30, 31] (ver Anexos B y C). Posteriormente se registró de nuevo su peso y el día y la hora en que se retiraron del ambiente salino. Después de esto, a cada muestra se le realizó un mapeo superficial usando LIBS, realizando cuatro perfiles de profundidad pulso a pulso con secuencias de 10 pulsos cada una, buscando analizar diferentes zonas de la muestra.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ACEROS EMPLEANDO ANÁLISIS MULTIVARIADO

Utilizando las líneas analíticas mostradas en la Tabla 3, se buscó obtener curvas de calibración para los principales elementos constituyentes de los aceros como lo son el cromo, el cobre, el hierro, el manganeso y el níquel.

En primer lugar, se intentó una calibración de tipo lineal, es decir, tomar la concentración de cada elemento, C_i , en función lineal de la intensidad (área bajo el pico) de una de sus líneas analíticas, I_i :

$$C_i = f(I_i) \quad (1)$$

Se esperaba entonces una línea recta que pasara por el origen de coordenadas, pero a causa de los importantes efectos de matriz que se presentan en este tipo de materiales, se obtuvo una importante dispersión de los puntos en las gráficas elaboradas para cada uno de los elementos presentes, como puede verse en la Figura 7.

Debido a esto, se planteó entonces la realización de curvas de calibración utilizando análisis multivariado. En este caso, la concentración de un elemento i se representa en función de las n intensidades de las líneas analíticas del cromo, del hierro, del cobre, del manganeso y del níquel:

$$C_i = f(I_1, I_2, \dots, I_i, \dots, I_n) \quad (2)$$

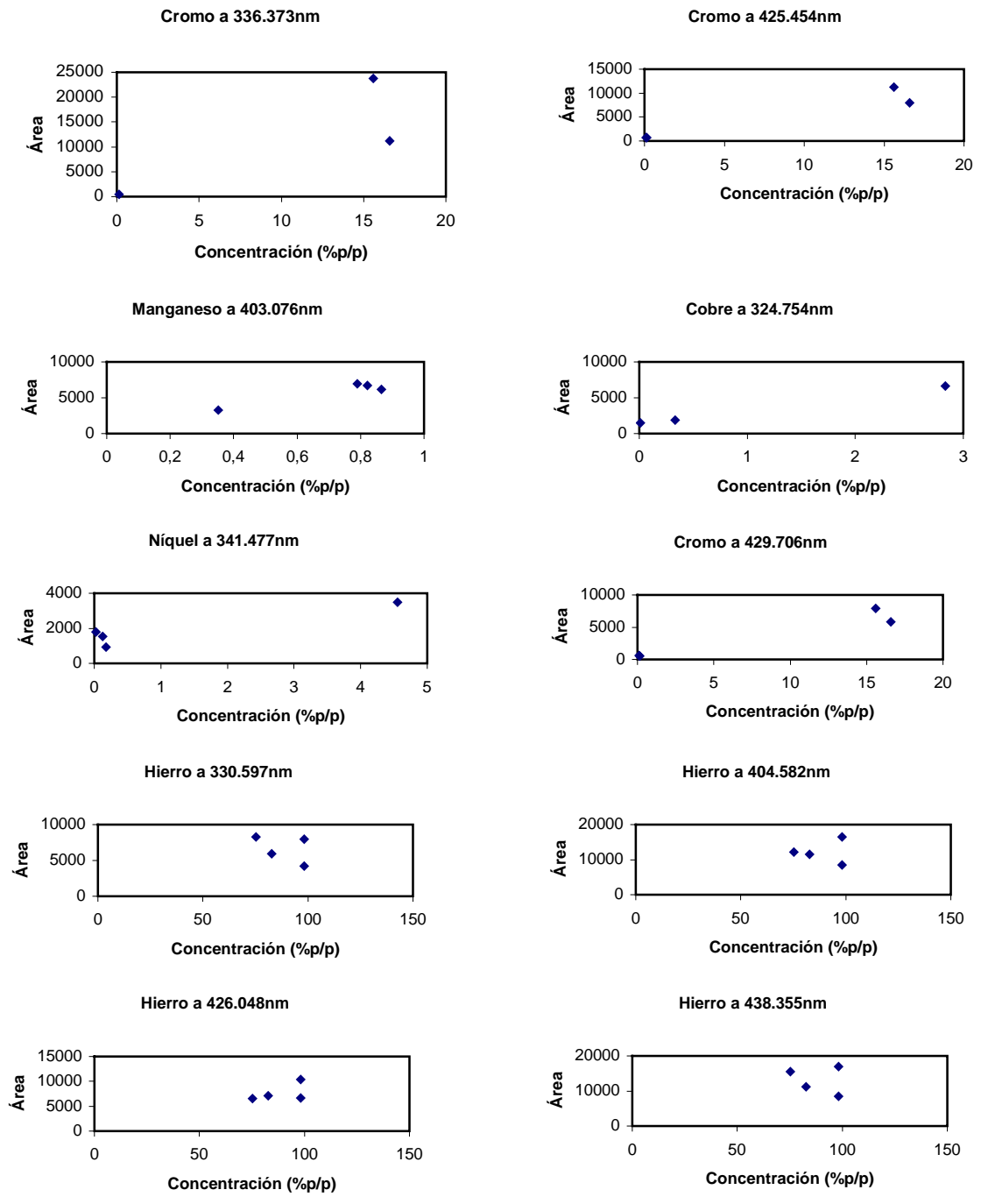


Figura 7. Curvas de calibración lineales para el hierro, cromo, manganeso, cobre y níquel.

En su forma más simple, la ecuación 2 puede ser escrita como una combinación lineal de las intensidades multiplicadas por sus respectivas pendientes, b , más un intercepto, b_{0i} :

$$C_i = b_{0i} + \sum_{i=1}^n b_i I_i \quad (3)$$

Sea C el vector columna constituido por las concentraciones del elemento i en los aceros certificados (ver Tabla 4); D la matriz de diseño de cuatro filas (cuatro aceros certificados) por $n+1$ columnas que contiene las intensidades de las líneas analíticas; y b el vector columna que contiene los $n+1$ términos b_i , la ecuación 3 teniendo en cuenta los cuatro aceros certificados se transforma en :

$$C = Db \quad (4)$$

El vector b puede entonces ser obtenido utilizando la ecuación 5:

$$b = (D^T D)^{-1} D^T C \quad (5)$$

Mediante el uso de un software elaborado en Matlab (ver Anexo A), se obtuvo el vector b para cada uno de los elementos en las ventanas donde aparecía alguna línea analítica de ellos. Las ecuaciones así obtenidas son:

➤ **Cromo a 340nm:**

$$C_{Cr} = -0.0001 I_{Cu_{324.754}} - 0.0003 I_{Fe_{330.597}} + 0.0032 I_{Ti_{334.904}} + 0.0008 I_{Cr_{336.805}}$$

➤ **Níquel a 340nm:**

$$C_{Ni} = 1.568 \cdot 10^{-4} I_{Cu_{324.754}} - 2.231 \cdot 10^{-4} I_{Fe_{330.597}} \\ + 4.37 \cdot 10^{-5} I_{Cr_{336.805}} + 5.44 \cdot 10^{-4} I_{Ni_{346.165}}$$

➤ **Molibdeno a 340nm:**

$$C_{Mo} = -5 \cdot 10^{-7} I_{Fe_{330.597}} + 1.356 \cdot 10^{-5} I_{Cr_{336.805}}$$

➤ **Cobre a 340nm:**

$$C_{Cu} = 2.993 \cdot 10^{-4} I_{Cu_{324.754}} - 6.17 \cdot 10^{-5} I_{Fe_{330.597}} \\ + 5.67 \cdot 10^{-5} I_{Cr_{336.805}}$$

➤ **Hierro a 340nm:**

$$C_{Fe} = 0.0417 I_{Cu_{324.754}} + 0.0014 I_{Fe_{330.597}} + 0.0454 I_{Ti_{334.904}} \\ - 0.009 I_{Cr_{336.805}}$$

➤ **Titanio a 340nm:**

$$C_{Ti} = 1.945 \cdot 10^{-6} I_{Fe_{330.597}} - 5.92 \cdot 10^{-7} I_{Cr_{336.805}}$$

➤ **Manganeso a 400nm:**

$$C_{Mn} = 2.51 \cdot 10^{-5} I_{Ca_{393.367}} - 3.79 \cdot 10^{-5} I_{Ca_{396.847}} \\ + 1.035 \cdot 10^{-4} I_{Mn_{403.076}} + 3.8 \cdot 10^{-5} I_{Fe_{404.582}}$$

➤ **Aluminio a 400nm:**

$$C_{Al} = 1.394 * 10^{-6} I_{Fe_{404.582}}$$

De las anteriores ecuaciones se puede ver que para el molibdeno, el titanio y el aluminio su concentración no depende de ninguna línea analítica propia, lo que puede atribuirse a la baja concentración de éstos en el acero en conjunto con los efectos de matriz. Llamando B_i a la suma del intercepto b_{0i} más las contribuciones de los elementos diferentes al elemento i , se puede graficar $C_i - B_i$ vs. I_i . Los resultados pueden verse en la Figura 8.

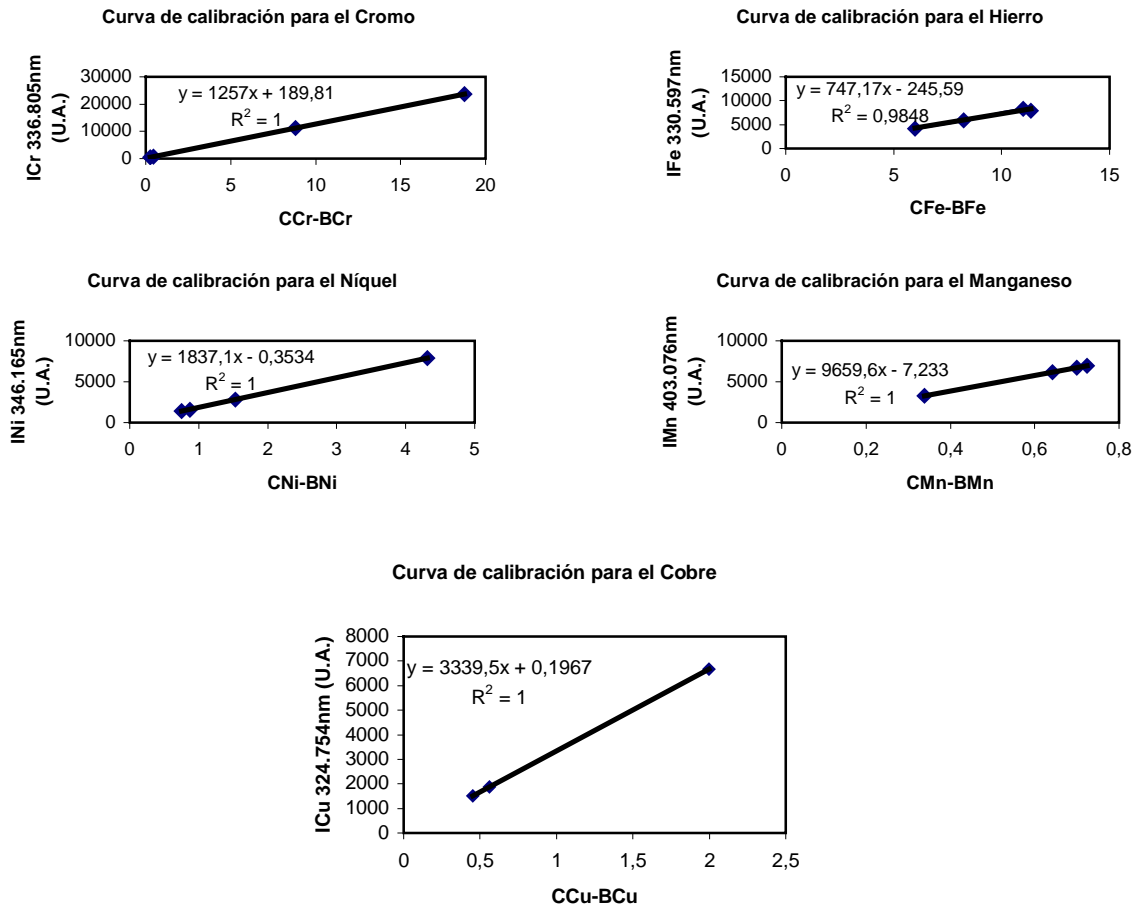


Figura 8. Curvas de calibración obtenidas por análisis multivariado lineal.

Como puede observarse, el término B_j puede reconocerse como una corrección de las interferencias espectrales y el efecto de matriz, que fueron entonces contrarrestados eficientemente usando el análisis multivariado lineal, ya que se considera que la concentración de un determinado elemento no es sólo función de las intensidades de sus líneas analíticas, sino también de las intensidades de las líneas analíticas de todos los elementos presentes en la muestra. Sin embargo, las líneas rectas obtenidas, a pesar de tener excelentes coeficientes de correlación, no pasan por el origen de coordenadas, lo que puede atribuirse a un pequeño efecto de matriz que persiste a pesar del tratamiento multivariado. No obstante, las curvas de calibración obtenidas por este método, permiten de forma excelente la determinación de la concentración de los elementos constituyentes de un acero en cuestión.

3.2 PRUEBA DE INMERSIÓN TOTAL Y ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

Según la clasificación mostrada en la Tabla 2, existen siete clases de muestras. De cada una de ellas fue elegida una muestra para analizarla mediante LIBS en el tiempo inicial de la prueba de inmersión total; éstas fueron la 1, 10, 19, 28, 37 y 51. Las muestras 54, 56 y 57 fueron descartadas por imperfecciones en el cromado. Los resultados obtenidos al realizar la prueba de inmersión total son mostrados en la Tabla 5. Los valores conseguidos para las velocidades de corrosión están dentro del rango en el que normalmente están para este tipo de muestras. Se puede observar también que hay una tendencia en todas las clases de muestras a aumentar la velocidad de corrosión con el tiempo, lo cual es comprensible, puesto que a medida que pasa el tiempo la capa de cromado en las muestra recubiertas y la capa de óxido crómico en los aceros inoxidable, que constituyen las capas protectoras y pasivantes del material, se hace cada vez más pequeña por efecto de la corrosión. Las muestras 58 y 60 fueron las únicas que presentaron una ganancia de peso durante la prueba de inmersión total, lo que puede atribuirse a que ellas sólo presentaron la formación inicial del óxido crómico

Tabla 5. Velocidades de corrosión obtenidas en la prueba de inmersión total.

Muestra No.	Área (cm ²)	Tiempo (h)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Delta peso (g)	Densidad (g/cm ³)	Velocidad de corrosión (mpy)	Velocidad de corrosión (g/(m ² *h))
2	23,9552	92,16667	27,97516	27,96705	0,00811	7,86	1,61229	0,036732
3	26,3296	139,33333	24,11799	24,10693	0,01106	7,86	1,32328	0,030148
4	17,2898	182,16667	5,45474	5,44474	0,01000	7,86	1,39360	0,031750
5	18,5992	259,50000	5,09000	5,07709	0,01291	7,86	1,17406	0,026748
6	22,6936	303,16667	25,89757	25,87172	0,02585	7,86	1,64920	0,037573
7	18,8386	350,16667	16,20748	16,17800	0,02948	7,86	1,96156	0,044689
8	16,1406	422,81667	22,15100	22,11241	0,03859	7,86	2,48199	0,056546
9	19,8324	422,81667	16,36485	16,32898	0,03587	7,86	1,87759	0,042776
11	20,6066	92,16667	22,10849	22,10281	0,00568	7,86	1,31270	0,029907
12	19,6192	139,33333	21,33854	21,33028	0,00826	7,86	1,32630	0,030216
13	14,9778	182,16667	4,61809	4,60986	0,00823	7,86	1,32397	0,030164
14	16,6054	259,50000	5,47549	5,46226	0,01323	7,86	1,34763	0,030702
15	15,1944	303,16667	4,65948	4,64387	0,01561	7,86	1,48742	0,033887
16	19,825	350,16667	21,42867	21,39525	0,03342	7,86	2,11308	0,048141
17	19,3428	422,81667	16,40063	16,34766	0,05297	7,86	2,84286	0,064768
18	20,0464	422,81667	17,47798	17,42954	0,04844	7,86	2,50849	0,057150
20	7,4903	92,16667	7,22981	7,22674	0,00307	7,86	1,95192	0,044470
21	7,1289	139,33333	6,36794	6,36091	0,00703	7,86	3,10652	0,070775
22	7,4903	182,16667	7,11447	7,10744	0,00703	7,86	2,26143	0,051521
23	6,7199	259,50000	4,81719	4,80713	0,01006	7,86	2,53218	0,057690
24	7,3626	303,16667	7,27511	7,26496	0,01015	7,86	1,99595	0,045473
25	7,3042	350,16667	6,80721	6,79122	0,01599	7,86	2,74408	0,062517
26	7,2458	422,81667	6,63412	6,61970	0,01442	7,86	2,06597	0,047068
27	7,4903	422,81667	7,20591	7,18926	0,01665	7,86	2,30759	0,052573
29	8,4802	92,16667	5,78647	5,78200	0,00447	7,85	2,51349	0,057191
30	9,5978	139,33333	7,09292	7,08523	0,00769	7,85	2,52725	0,057504
31	8,416	182,16667	5,96487	5,95525	0,00962	7,85	2,75772	0,062748
32	9,8748	259,50000	7,07369	7,05957	0,01412	7,85	2,42169	0,055102
33	10,638	303,16667	7,65780	7,63934	0,01846	7,85	2,51559	0,057239
34	9,9998	350,16667	7,10220	7,07674	0,02546	7,85	3,19552	0,072710

Tabla 5. Velocidades de corrosión obtenidas en la prueba de inmersión total (Continuación).

Muestra No.	Área (cm ²)	Tiempo (h)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Delta peso (g)	Densidad (g/cm ³)	Velocidad de corrosión (mpy)	Velocidad de corrosión (g/(m ² *h))
35	9,2588	422,81667	6,47263	6,44366	0,02897	7,85	3,25230	0,074002
36	8,0884	422,81667	5,67533	5,65588	0,01945	7,85	2,49951	0,056873
38	7,9648	92,16667	10,61571	10,61009	0,00562	7,85	3,36463	0,076557
39	15,0636	139,33333	11,41233	11,40485	0,00748	7,85	1,56627	0,035638
40	15,7598	182,16667	11,52258	11,51330	0,00928	7,85	1,42062	0,032324
41	15,2008	259,50000	11,48826	11,47378	0,01448	7,85	1,61330	0,036708
42	15,4418	303,16667	11,54400	11,52459	0,01941	7,85	1,82220	0,041462
43	13,5254	350,16667	9,92313	9,90275	0,02038	7,85	1,89116	0,043031
44	14,6134	422,81667	10,93381	10,90459	0,02922	7,85	2,07839	0,047291
45	15,0734	422,81667	11,46424	11,43312	0,03112	7,85	2,14598	0,048829
46	14,092	92,16667	10,53432	10,52926	0,00506	7,85	1,71220	0,038959
47	13,7624	139,33333	10,36018	10,35274	0,00744	7,85	1,70519	0,038799
48	15,105	182,16667	11,66033	11,65096	0,00937	7,85	1,49658	0,034053
49	14,8546	259,50000	11,25121	11,23693	0,01428	7,85	1,62809	0,037045
50	14,8042	303,16667	11,53582	11,51191	0,02391	7,85	2,34133	0,053274
52	15,1974	350,16667	11,72063	11,68506	0,03557	7,85	2,93758	0,066841
53	10,9558	422,81667	7,96487	7,93579	0,02908	7,85	2,75897	0,062777
55	14,9908	422,81667	11,36402	11,32293	0,04109	7,85	2,84911	0,064827
58	6,0741	92,16667	4,91455	4,91474	-0,00019	7,94	-0,14747	-0,003394
59	6,1637	139,33333	5,04541	5,04495	0,00046	7,94	0,23273	0,005356
60	6,0709	182,16667	4,90370	4,90380	-0,00010	7,94	-0,03929	-0,000904
61	5,9995	259,50000	4,87472	4,82462	0,05010	7,94	13,98247	0,321799
62	15,1209	303,16667	14,55903	14,55887	0,00016	7,94	0,01517	0,000349
63	15,3222	350,16667	14,54900	14,54862	0,00038	7,94	0,03077	0,000708
64	29,8313	422,81667	29,98524	29,98482	0,00042	7,94	0,01447	0,000333
65	30,6573	422,81667	29,95886	29,95848	0,00038	7,94	0,01274	0,000293

pasivante y el tiempo que duraron sumergidas no fue el suficiente para que sufrieran corrosión; sin embargo, como en las otras muestras no se observó este comportamiento es posible que estas dos muestras también hayan sido sometidas a una deficiente limpieza inicial de la superficie, lo que conllevó a errores en la medición de la velocidad de corrosión. En general, se puede observar una marcada ventaja de los aceros inoxidable frente a los recubiertos, como era de esperarse.

El análisis espectroscópico fue realizado inicialmente en las muestras que no fueron sometidas a la prueba de inmersión total. A causa de que los perfiles de profundidad se hicieron pulso a pulso, la intensidad de las líneas analíticas se redujo hasta tal punto que las líneas de cobre, manganeso y níquel, de baja intensidad, no fueron detectables en los espectros; por esta razón, y teniendo en cuenta que los recubrimientos son de cromo, se decidió realizar los perfiles de profundidad haciendo un seguimiento de la línea analítica de cromo a 336.805nm.

Se observó en los perfiles de profundidad de cromo en las muestras 1 y 10 (1 y 2h de cromado) que aproximadamente con un solo pulso láser se removía la capa de cromado, estabilizándose en las intensidades alcanzadas por disparos sobre el seno del acero. Se realizaron de igual manera pruebas disminuyendo la potencia del láser con el fin de no lograr la remoción total del recubrimiento con un solo disparo, pero se obtuvieron resultados similares. Debido a esto, se descartó la posibilidad de hacer un seguimiento espectroscópico de las características del recubrimiento en estas clases de muestras. Los perfiles de profundidad para las muestras 1 y 10 son mostrados en la Figura 9.

En la prueba de inmersión total se observó en las muestras la aparición de una corrosión generalizada en toda la superficie; sin embargo, se notó la presencia de tres zonas diferenciadas: un óxido de color negro, un óxido de color amarillo ocre y una zona en donde a simple vista no hubo la formación de ningún óxido por efecto

de la corrosión pero en donde los resultados espectroscópicos arrojaron una disminución de la capa de cromado. Las tres zonas pueden verse en una de las muestras recubiertas con 3h de cromado en la Figura 10.

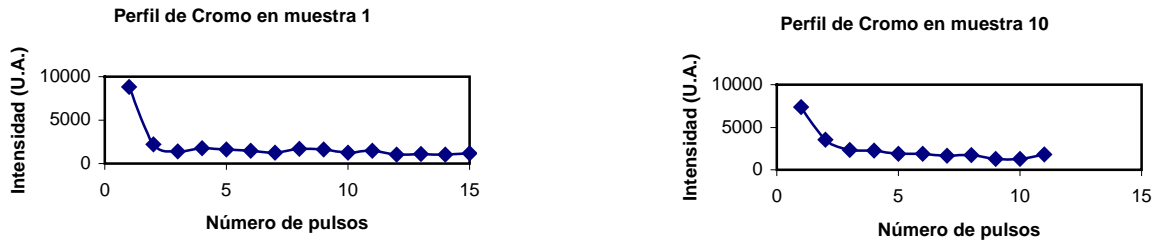


Figura 9. Perfiles de profundidad de cromo en muestras con 1 y 2h de cromado.

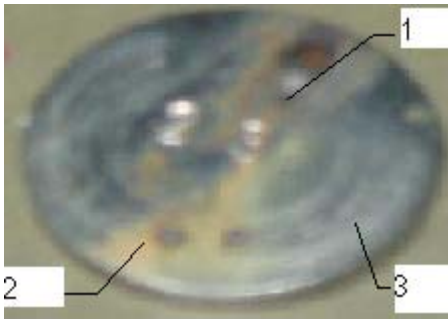


Figura 10. Corrosión en una muestra con 3h de cromado después de 11 días de la prueba de inmersión total. (1) Óxido negro; (2) Óxido amarillo ocre; (3) Corrosión sin formación de óxido.

Los espectros típicos obtenidos en las diferentes zonas son mostrados en la Figura 11. Como puede verse en la Figura 11a, las intensidades de las líneas del hierro y del cromo presentan intensidades semejantes, además de un aumento de la línea analítica del hierro a 344.061nm en igual proporción que la de 330.597nm, lo que sugiere que el óxido de color negro debe ser algún óxido de hierro en presencia de pequeñas concentraciones de cromo, puesto que normalmente la intensidad de la línea del cromo es aproximadamente tres veces mayor que la del hierro, como puede verse en la Figura 11c. De esta última figura, se puede concluir que en esas zonas de las muestras sin óxido aparente, no se presenta formación de algún óxido de hierro sino que se da la pérdida de cromo de la capa del recubrimiento solamente. La Figura 11b no permite sugerir qué tipo de óxido se formó, ya que las intensidades relativas de las líneas del hierro y del cromo se mantienen; sin embargo, la formación del óxido de color amarillo ocre y del óxido

de color negro hace que se presente un mayor efecto de matriz en la muestra, causando una notable reducción de las intensidades de las líneas y, por tanto, de la relación señal/ruido.

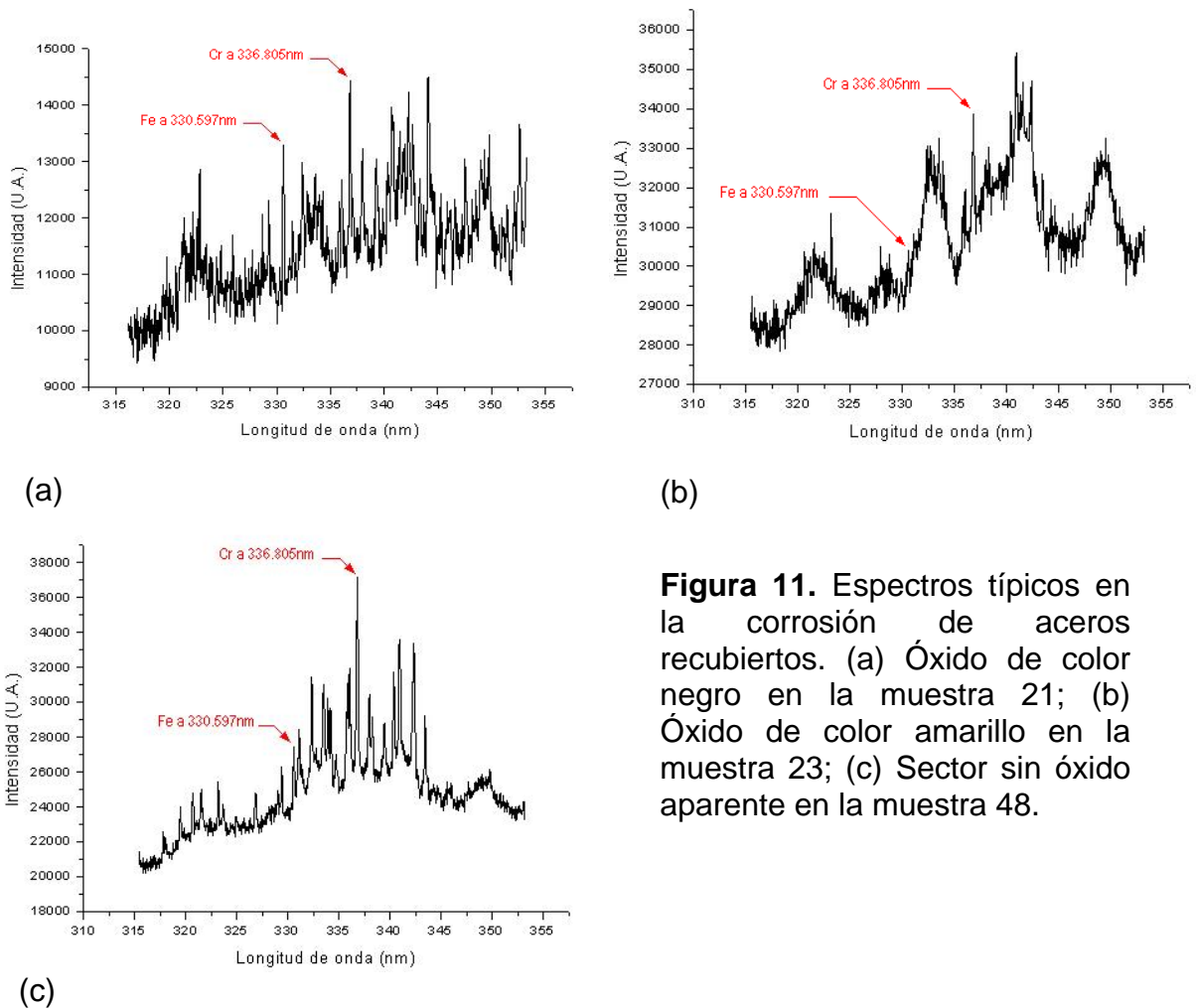
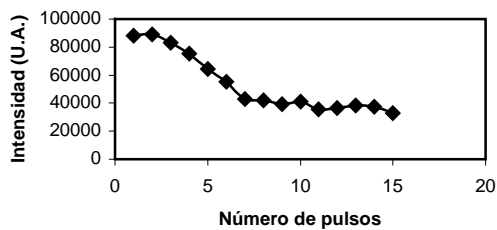
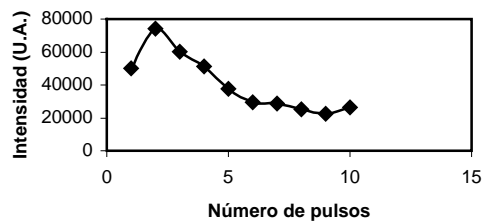


Figura 11. Espectros típicos en la corrosión de aceros recubiertos. (a) Óxido de color negro en la muestra 21; (b) Óxido de color amarillo en la muestra 23; (c) Sector sin óxido aparente en la muestra 48.

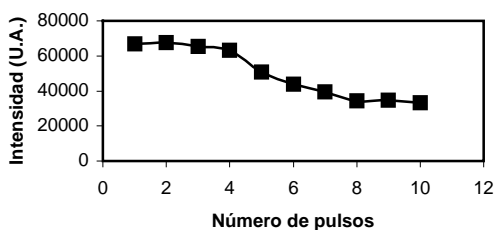
Paralelamente a la prueba de inmersión total se analizaron espectroscópicamente cada una de las muestras con un cromado de 3h, realizando perfiles de profundidad haciendo un seguimiento a la intensidad de la línea analítica del cromo a 336.805nm. Los perfiles obtenidos son mostrados en la Figura 12 para el caso del acero AISI SAE 4340, y en la Figura 13 para el acero ASTM A36.



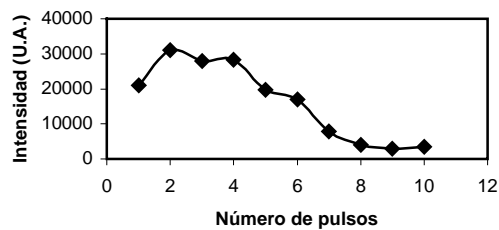
(a)



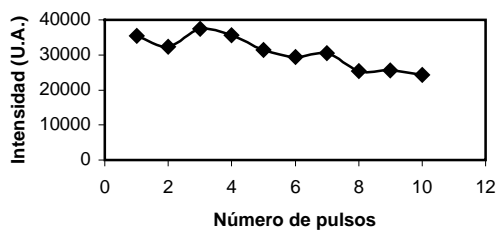
(b)



(c)



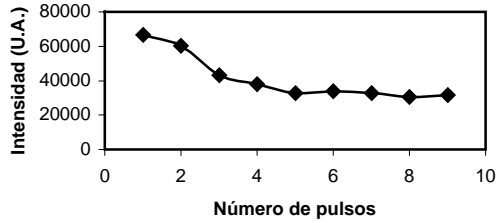
(d)



(e)

Figura 12. Perfiles de profundidad del acero AISI SAE 4340 con 3h de cromado. (a) 0 días de prueba; (b) 4 días de prueba; (c) 6 días de prueba; (d) 8 días de prueba; (e) 11 días de prueba.

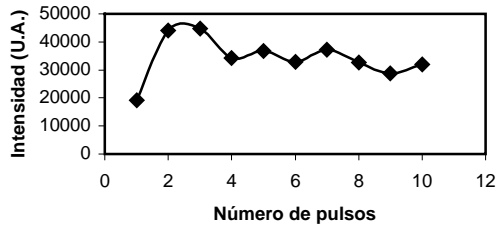
Como puede verse, las gráficas comienzan con una alta intensidad que corresponde a la concentración del cromo en la capa de cromado; después de aproximadamente el pulso 4 ya se ha alcanzado la interfase entre el recubrimiento y el acero, produciéndose una disminución en la intensidad hasta el pulso 6. Este intervalo de pulsos en el que se produce la caída de intensidad puede atribuirse a las irregularidades presentes en la superficie del acero. Después del pulso 6, se produce una estabilización de la intensidad de la línea analítica ya que corresponde a la concentración del cromo en el acero; de esta forma también se comprueba la homogeneidad del acero en cuanto a la concentración de cromo.



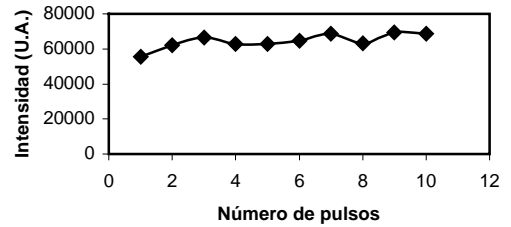
(a)



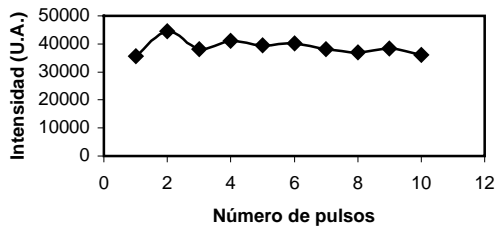
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 13. Perfiles de profundidad del acero ASTM A36 con 3h de cromado. (a) 0 días de prueba; (b) 4 días de prueba; (c) 6 días de prueba; (d) 8 días de prueba; (e) 11 días de prueba.

Un análisis similar puede realizarse con el acero ASTM A36. En este caso, se observa que sólo en la Figura 13a se nota la presencia de una capa de cromado. En las Figuras 13b a 13e, al igual que en la Figura 12e, se puede observar que por efecto de la corrosión sufrida en la prueba de inmersión total el recubrimiento de cromo ya ha desaparecido, por lo cual sólo se registra en las figuras la intensidad de la línea analítica correspondiente a la concentración del cromo en el acero.

Por otra parte, es importante resaltar que, a pesar de haber realizado el proceso de cromado de igual manera para los dos aceros, el recubrimiento fue más efectivo en el acero AISI SAE 4340 que en el ASTM A36, puesto que en el primero (ver Figura 12) la capa de cromo desapareció al cabo de los 11 días de la prueba

de inmersión total, mientras que en el segundo dicha capa desapareció al cabo de 4 días de prueba (ver Figura 13).

Por último, las muestras del acero AISI SAE 304 presentaron un excelente comportamiento en la prueba de inmersión total, como era de esperarse según referencias anteriores [32, 33]; ésto puede verse tanto en las velocidades de corrosión muy bajas que se dieron incluso al cabo de 18 días de prueba (ver Tabla 5), como en los resultados obtenidos al realizar perfiles de profundidad empleando LIBS sobre este tipo de muestras. Los perfiles de profundidad obtenidos para las muestras de acero AISI SAE 304 son mostrados en la Figura 14.

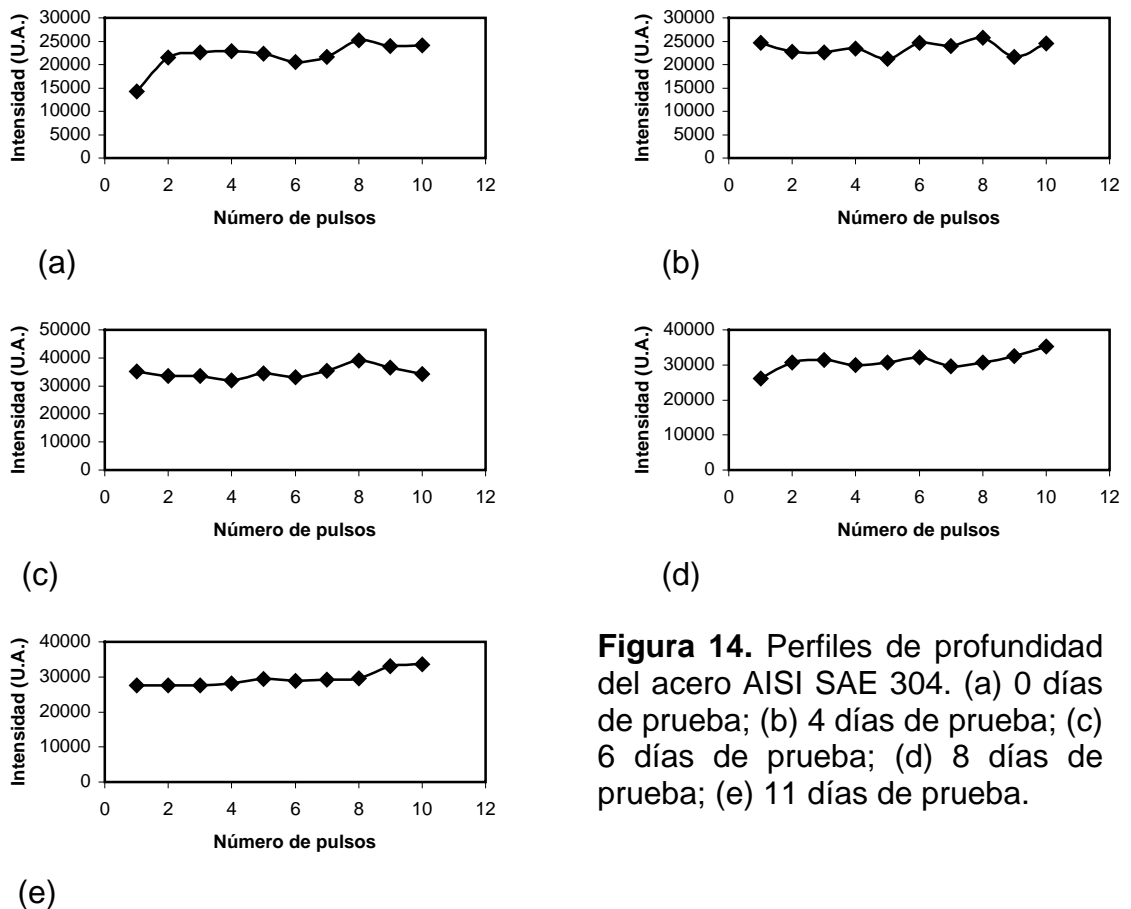


Figura 14. Perfiles de profundidad del acero AISI SAE 304. (a) 0 días de prueba; (b) 4 días de prueba; (c) 6 días de prueba; (d) 8 días de prueba; (e) 11 días de prueba.

Como puede verse en la Figura 14, las intensidades fluctúan cercanas a 30000 cuentas y presentan un comportamiento bastante uniforme a pesar de estar sometidas las muestras durante 11 días a la prueba de inmersión total, con lo cual se pudo comprobar la homogeneidad de este acero en cuanto a la concentración de cromo en su superficie y en su seno.

Finalmente, se pudo comprobar que el acero inoxidable AISI SAE 304 presenta un mejor comportamiento ante medios altamente corrosivos que los aceros al carbono o estructurales que son sometidos a procesos de cromado.

4. CONCLUSIONES

La técnica LIBS permite de excelente forma la obtención de curvas de calibración de los principales elementos constituyentes de los aceros utilizando análisis multivariado lineal, el cual permite reducir casi en su totalidad el efecto de matriz presente en este tipo de materiales al realizar análisis espectroscópicos.

Al someter muestras de aceros recubiertos mediante un proceso de cromado a un ambiente salino, la capa de cromo disminuye paulatinamente por efecto de un proceso de corrosión general que implica principalmente la formación de óxidos de hierro en la superficie en una forma cada vez más acelerada. Por su parte, el acero inoxidable AISI SAE 304 presenta excelente resistencia a este tipo de ambiente, con velocidades de corrosión muy bajas del orden de milésimas a diezmilésimas de gramo por metro cuadrado por hora.

La técnica LIBS permite determinar la variación en el espesor del recubrimiento de un acero mediante la realización de perfiles de profundidad, con lo cual se puede saber en qué momento la capa del recubrimiento ha desaparecido por efecto del sometimiento de la pieza ante un ambiente corrosivo.

5. RECOMENDACIONES

- Optimizar de mejor manera los parámetros en LIBS, para lograr una densidad de potencia de los pulsos del láser que permitan realizar perfiles de profundidad más finos en recubrimientos muy delgados.
- Trabajar con un sistema de detección CCD intensificado (ICCD), el cual permitiría hacer un seguimiento de la concentración de cada elemento del acero utilizando análisis multivariado lineal.
- Adquirir un número mayor de patrones certificados, con concentraciones mejor distribuidas dentro de un amplio intervalo, a fin de obtener resultados más óptimos en el proceso de cuantificación.
- Automatizar el equipo LIBS, empleando un sistema con fibra óptica FO – LIBS (este sistema permite la transmisión del pulso láser hacia la muestra así como la recolección de la emisión de ésta para su posterior tratamiento), con el fin de poder simular análisis espectroscópicos in situ y en tiempo real de equipos en plantas industriales o de materiales sometidos a ambientes corrosivos.
- Utilizar un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con el fin de determinar la distancia que se perfora por cada disparo láser, que a su vez permitiría saber el espesor de la capa del recubrimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kyuseok Song, Yong-III Lee, Joseph Sneddon, Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy, *Applied Spectroscopy Reviews* 37(1) (2002) 89-117.
- [2] José M. Vadillo, J. Javier Laserna, Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool, *Review, Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 147-161.
- [3] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, et al., A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 339-353.
- [4] D. Bulajic, G. Cristoforetti, M.Corsi, M. Hidalgo, et al., Diagnostics of high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the LIBSGRAIN project, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1181-1192.
- [5] D. C. S. Beddows, O. Samek, M. Liska, H. H. Telle, Single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of samples submerged in water using a single-fibre light delivery system, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1461-1471.
- [6] A. E. Pichahchy, D. A. Cremers and M. J. Ferris, Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 25-39.
- [7] I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudakos, et al., Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 671-683.
- [8] S. Palanco, J. J. Laserna, Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1321-1327.
- [9] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, et al., Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 821-830.

- [10] H. H. Telle, D. C. S. Beddows, et al., Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 947-960.
- [11] A. Jurado-López, M.D. Luque de Castro, Laser-induced breakdown spectrometry in jewellery industry. Part II: quantitative characterisation of goldfilled interface, *Talanta* 59 (2003) 409-415.
- [12] M. Kuzuya, M. Murakami, N. Maruyama, Quantitative analysis of ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 957-965.
- [13] M.F. Bustamante, C.A. Rinaldi, J.C. Ferrero, Laser induced breakdown spectroscopy characterization of Ca in a soil depth profile, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 303-309.
- [14] Dmitri Kossakovski, J.L. Beauchamp, Topographical and chemical microanalysis of surfaces with a scanning probe microscope and laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4731-4737.
- [15] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E.B. Vadas, Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1131-1140.
- [16] C. A. Smith, M. A. Martínez, D. K. Veirs, D. A. Cremers, Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 929-937.
- [17] A. Jurado-López, M.D. Luque de Castro, Rank correlation of laser-induced breakdown spectroscopic data for the identification of alloys used in jewelry manufacture, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 1291-1299.
- [18] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino, Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks – application on multi-layered ceramics and copper based alloys, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1219-1234.
- [19] Taesam Kim, C.T. Lin, Yoonyeol Yoon, Compositional mapping by laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4284-4287.
- [20] E. Tognoni, V. Palleschi, M.Corsi, G. Cristoforetti, Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1115-1130.

- [21] Awadhesh K. Rai, Hansheng Zhang, Fang Yu Yueh, et al., Parametric study of a fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy probe for analysis of aluminum alloys, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 2371-2383.
- [22] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, S. Pershin, A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminium samples, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1167-1179.
- [23] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi, Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 121-135.
- [24] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll and M. Hemmerlin, Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn y Mo, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 451-456.
- [25] J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, et al., Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 685-693.
- [26] J. M. Vadillo, C. C. García, S. Palanco and J. J. Laserna, Nanometric range depth-resolved analysis of coated-steels using laser-induced breakdown spectrometry with a 308nm collimated beam, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 793-797.
- [27] L. St-Onge, M. Sabsabi, Towards quantitative depth-profile analysis using laser-induced plasma spectroscopy: investigation of galvanized coatings on steel, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 299-308.
- [28] J. A. Aguilera, C. Aragón, F. Peñalba, Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis, *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 309-314.
- [29] R. E. Perry; D. W. Green y J. O. Maloney. *Perry Manual del Ingeniero Químico*, Tomo 2. 6 ed. McGraw – Hill: México, 1992. p. 23-3 a 23-13, 23-15, 23-16.
- [30] ASTM G 1: “Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens”, ASTM, Philadelphia.
- [31] ASTM G 31: “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion testing of Metals”, ASTM, Philadelphia.
- [32] www.pazdelrio.com.co

[33] www.cga.com.co

[34] E. M. Jaimes. Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS). Tesis, UIS, (2005).

ANEXO A. PROGRAMA EMPLEADO EN LA OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN POR ANÁLISIS MULTIVARIADO LINEAL

```
clc; clear all;
%Programa para llenar la matriz X

disp('Llenado de la matriz X');
n=input('Digite el número de filas: ');
m=input('Digite el número de columnas: ');
X=zeros(n,m);
for i=1:n
    disp('Fila ');
    disp(i);
    for j=1:m
        disp('Columna ');
        disp(j);
        X(i,j)=input('Digite el valor en la posición: ');
    end
end
disp(' ');
disp('La matriz X es: ');
disp(' ');
disp(X);

%Llenado vector y

disp('Ahora dé los valores del vector y');
for i=1:n
```

```
disp('Fila ');
disp(i);
r(i)=input('Digite el valor de esta posición: ');
end
disp(' ');
disp('El vector Y es: ');
disp(' ');
Y=r';
disp(Y);
```

```
%Armado de la matriz D
```

```
u=m;
D=ones(n,u+1);
for i=1:m
    D(1:n,i+1)=X(1:n,i);
end
```

```
disp(' ');
disp('La matriz D es: ');
disp(' ');
disp(D);
```

```
%Determinación del vector b
```

```
b=D\Y;
disp(' ');
disp('El vector b es: ');
disp(b);
disp(' ');
```

```

%Cálculo del error total

yc=D*b;
for i=1:n
    error(i)=(yc(i)-Y(i)).*(yc(i)-Y(i));
end
etot=sum((yc-Y).*(yc-Y));
disp(' ');
disp('Los ycalc son: ');
disp(yc);
disp(' ');
disp('El error para cada y es: ');
disp(error);
disp(' ');
disp('Error total: ');
disp(etot);
plot(yc,Y,'--ro')
yc=Y;
hold on
plot(yc,Y,'-bs')
hold off

```

ANEXO B. NORMA ASTM G 1



Designation: G 1 – 90 (Reapproved 1999)¹

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19420
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright ASTM

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens¹

This standard is issued under the fixed designation G 1; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

^{\epsilon} *Note*—Editorial corrections were made throughout in January 1999.

1. Scope

1.1 This practice covers suggested procedures for preparing bare, solid metal specimens for tests, for removing corrosion products after the test has been completed, and for evaluating the corrosion damage that has occurred. Emphasis is placed on procedures related to the evaluation of corrosion by mass loss and pitting measurements.

Note 1—**Caution:** In many cases the corrosion product on the reactive metals titanium and zirconium is a hard and tightly bonded oxide that defies removal by chemical or ordinary mechanical means. In many such cases, corrosion rates are established by mass gain rather than mass loss.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* For specific precautionary statements, see Note 1 and Note 6.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- A 262 Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels²
- D 1193 Specification for Reagent Water³
- D 1384 Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware⁴
- D 2776 Test Methods for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Electrical Methods)⁵
- G 15 Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing⁶
- G 16 Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data⁶

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals and is the direct responsibility of Subcommittee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests.

Current edition approved March 30, 1990. Published May 1990. Originally published as G 1 – 67. Last previous edition G 1 – 88.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.03.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 15.05.

⁵ Discontinued—Replaced by Guide G 96. See 1990 Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.

G 31 Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals⁶

G 33 Practice for Recording Data from Atmospheric Corrosion Tests of Metallic-Coated Steel Specimens⁶

G 46 Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion⁶

G 50 Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals⁶

G 78 Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron Base and Nickel Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments⁶

3. Terminology

3.1 See Terminology G 15 for terms used in this practice.

4. Significance and Use

4.1 The procedures given are designed to remove corrosion products without significant removal of base metal. This allows an accurate determination of the mass loss of the metal or alloy that occurred during exposure to the corrosive environment.

4.2 These procedures, in some cases, may apply to metal coatings. However, possible effects from the substrate must be considered.

5. Reagents and Materials

5.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.⁷ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type IV of Specification D 1193.

⁷ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopel Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.*

6. Methods for Preparing Specimens for Test

6.1 For laboratory corrosion tests that simulate exposure to service environments, a commercial surface, closely resembling the one that would be used in service, will yield the most meaningful results.

6.2 It is desirable to mark specimens used in corrosion tests with a unique designation during preparation. Several techniques may be used depending on the type of specimen and test.

6.2.1 *Stencil or Stamp*—Most metallic specimens may be marked by stenciling, that is, imprinting the designation code into the metal surface using hardened steel stencil stamps hit with a hammer. The resulting imprint will be visible even after substantial corrosion has occurred. However, this procedure introduces localized strained regions and the possibility of superficial iron contamination in the marked area.

6.2.2 Electric engraving by means of a vibratory marking tool may be used when the extent of corrosion damage is known to be small. However, this approach to marking is much more susceptible to having the marks lost as a result of corrosion damage during testing.

6.2.3 Edge notching is especially applicable when extensive corrosion and accumulation of corrosion products is anticipated. Long term atmospheric tests and sea water immersion tests on steel alloys are examples where this approach is applicable. It is necessary to develop a code system when using edge notches.

6.2.4 Drilled holes may also be used to identify specimens when extensive metal loss, accumulation of corrosion products, or heavy scaling is anticipated. Drilled holes may be simpler and less costly than edge notching. A code system must be developed when using drilled holes. Punched holes should not be used as they introduce residual strain.

6.2.5 When it is undesirable to deform the surface of specimens after preparation procedures, for example, when testing coated surfaces, tags may be used for specimen identification. A metal or plastic wire can be used to attach the tag to the specimen and the specimen identification can be stamped on the tag. It is important to ensure that neither the tag nor the wire will corrode or degrade in the test environment. It is also important to be sure that there are no galvanic interactions between the tag, wire, and specimen.

6.3 For more searching tests of either the metal or the environment, standard surface finishes may be preferred. A suitable procedure might be:

6.3.1 Degrease in an organic solvent or hot alkaline cleaner. (See also Practice G 31.)

NOTE 2—Hot alkalis and chlorinated solvents may attack some metals.

NOTE 3—Ultrasonic cleaning may be beneficial in both pre-test and post-test cleaning procedures.

6.3.2 Pickle in an appropriate solution if oxides or tarnish are present. In some cases the chemical cleaners described in Section 6 will suffice.

NOTE 4—Pickling may cause localized corrosion on some materials.

6.3.3 Abrade with a slurry of an appropriate abrasive or with an abrasive paper (see Practices A 262 and Test Method D 1384). The edges as well as the faces of the specimens

should be abraded to remove burrs.

6.3.4 Rinse thoroughly, hot air dry, and store in desiccator.

6.4 When specimen preparation changes the metallurgical condition of the metal, other methods should be chosen or the metallurgical condition must be corrected by subsequent treatment. For example, shearing a specimen to size will cold work and may possibly fracture the edges. Edges should be machined.

6.5 The clean, dry specimens should be measured and weighed. Dimensions determined to the third significant figure and mass determined to the fifth significant figure are suggested. When more significant figures are available on the measuring instruments, they should be recorded.

7. Methods for Cleaning After Testing

7.1 Corrosion product removal procedures can be divided into three general categories: mechanical, chemical, and electrolytic.

7.1.1 An ideal procedure should remove only corrosion products and not result in removal of any base metal. To determine the mass loss of the base metal when removing corrosion products, replicate uncorroded control specimens should be cleaned by the same procedure being used on the test specimen. By weighing the control specimen before and after cleaning, the extent of metal loss resulting from cleaning can be utilized to correct the corrosion mass loss.

NOTE 5—It is desirable to scrape samples of corrosion products before using any chemical techniques to remove them. These scrapings can then be subjected to various forms of analyses, including perhaps X-ray diffraction to determine crystal forms as well as chemical analyses to look for specific corrodants, such as chlorides. All of the chemical techniques that are discussed in Section 7 tend to destroy the corrosion products and thereby lose the information contained in these corrosion products. Care may be required so that uncorroded metal is not removed with the corrosion products.

7.1.2 The procedure given in 7.1.1 may not be reliable when heavily corroded specimens are to be cleaned. The application of replicate cleaning procedures to specimens with corroded surfaces will often, even in the absence of corrosion products, result in continuing mass losses. This is because a corroded surface, particularly of a multiphase alloy, is often more susceptible than a freshly machined or polished surface to corrosion by the cleaning procedure. In such cases, the following method of determining the mass loss due to the cleaning procedure is preferred.

7.1.2.1 The cleaning procedure should be repeated on specimens several times. The mass loss should be determined after each cleaning by weighing the specimen.

7.1.2.2 The mass loss should be graphed as a function of the number of equal cleaning cycles as shown in Fig. 1. Two lines will be obtained: AB and BC. The latter will correspond to corrosion of the metal after removal of corrosion products. The mass loss due to corrosion will correspond approximately to point B.

7.1.2.3 To minimize uncertainty associated with corrosion of the metal by the cleaning method, a method should be chosen to provide the lowest slope (near to horizontal) of line BC.

7.1.3 Repeated treatment may be required for complete

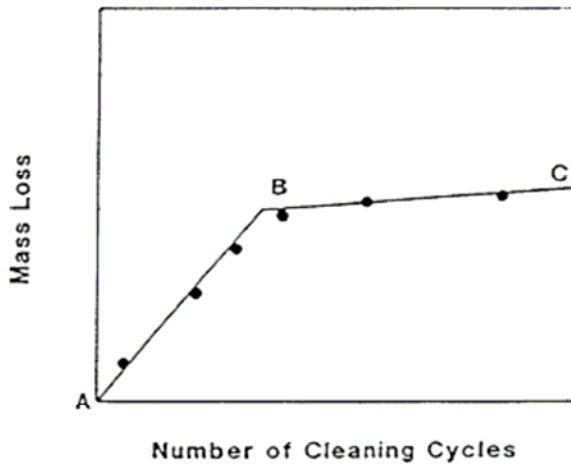


FIG. 1 Mass Loss of Corroded Specimens Resulting from Repetitive Cleaning Cycles

removal of corrosion products. Removal can often be confirmed by examination with a low power microscope (for example, $7\times$ to $30\times$). This is particularly useful with pitted surfaces when corrosion products may accumulate in pits. This repeated treatment may also be necessary because of the requirements of 7.1.2.1. Following the final treatment, the specimens should be thoroughly rinsed and immediately dried.

7.1.4 All cleaning solutions shall be prepared with water and reagent grade chemicals.

7.2 Chemical procedures involve immersion of the corrosion test specimen in a specific solution that is designed to remove the corrosion products with minimal dissolution of any base metal. Several procedures are listed in Table A1.1. The choice of chemical procedure to be used is partly a matter of trial and error to establish the most effective method for a specific metal and type of corrosion product scale.

NOTE 6—Caution: These methods may be hazardous to personnel.

7.2.1 Chemical cleaning is often preceded by light brushing (non metallic bristle) or ultrasonic cleaning of the test specimen to remove loose, bulky corrosion products.

7.2.2 Intermittent removal of specimens from the cleaning solution for light brushing or ultrasonic cleaning can often facilitate the removal of tightly adherent corrosion products.

7.2.3 Chemical cleaning is often followed by light brushing or ultrasonic cleaning in reagent water to remove loose products.

7.3 Electrolytic cleaning can also be utilized for removal of corrosion products. Several useful methods for corrosion test specimens of iron, cast iron, or steel are given in Table A2.1.

7.3.1 Electrolytic cleaning should be preceded by brushing or ultrasonic cleaning of the test specimen to remove loose, bulky corrosion products. Brushing or ultrasonic cleaning should also follow the electrolytic cleaning to remove any loose slime or deposits. This will help to minimize any redeposition of metal from reducible corrosion products that would reduce the apparent mass loss.

7.4 Mechanical procedures can include scraping, scrubbing, brushing, ultrasonic cleaning, mechanical shocking, and im-

pect blasting (for example, grit blasting, water-jet blasting, and so forth). These methods are often utilized to remove heavily encrusted corrosion products. Scrubbing with a nonmetallic bristle brush and a mild abrasive-distilled water slurry can also be used to remove corrosion products.

7.4.1 Vigorous mechanical cleaning may result in the removal of some base metal; therefore, care should be exercised. These should be used only when other methods fail to provide adequate removal of corrosion products. As with other methods, correction for metal loss due to the cleaning method is recommended. The mechanical forces used in cleaning should be held as nearly constant as possible.

8. Assessment of Corrosion Damage

8.1 The initial total surface area of the specimen (making corrections for the areas associated with mounting holes) and the mass lost during the test are determined. The average corrosion rate may then be obtained as follows:

$$\text{Corrosion Rate} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (1)$$

where:

K = a constant (see 8.1.2),

T = time of exposure in hours,

A = area in cm^2 ,

W = mass loss in grams, and

D = density in g/cm^3 (see Appendix X1).

8.1.1 Corrosion rates are not necessarily constant with time of exposure. See Practice G 31 for further guidance.

8.1.2 Many different units are used to express corrosion rates. Using the units in 7.1 for T , A , W , and D , the corrosion rate can be calculated in a variety of units with the following appropriate value of K :

Corrosion Rate Units Desired	Constant (K) in Corrosion Rate Equation
mils per year (mpy)	3.45×10^6
inches per year (ipy)	3.45×10^5
inches per month (ipm)	2.87×10^7
millimeters per year (mm/y)	8.76×10^4
micrometers per year ($\mu\text{m}/\text{y}$)	8.76×10^7
picometers per second (pm/s)	2.78×10^9
grams per square meter per hour ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	$1.00 \times 10^4 \times D$
milligrams per square decimeter per day (mdd)	$2.40 \times 10^6 \times D$
micrograms per square meter per second ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$)	$2.78 \times 10^6 \times D$

NOTE 7—If desired, these constants may also be used to convert corrosion rates from one set of units to another. To convert a corrosion rate in units X to a rate in units Y , multiply by K_Y/K_X ; for example:

$$15 \text{ mpy} = 15 \times (2.78 \times 10^9) / (3.45 \times 10^6) \text{ pm/s} \quad (2)$$

8.2 Corrosion rates calculated from mass losses can be misleading when deterioration is highly localized, as in pitting or crevice corrosion. If corrosion is in the form of pitting, it may be measured with a depth gage or micrometer calipers with pointed anvils (see Guide G 46). Microscopical methods will determine pit depth by focusing from top to bottom of the pit when it is viewed from above (using a calibrated focusing knob) or by examining a section that has been mounted and metallographically polished. The pitting factor is the ratio of the deepest metal penetration to the average metal penetration (as measured by mass loss).

NOTE 8—See Guide G 46 for guidance in evaluating depths of pitting.

NOTE 9—See Guide G 78 for guidance in evaluating crevice corrosion.

8.3 Other methods of assessing corrosion damage are:

8.3.1 *Appearance*—The degradation of appearance by rusting, tarnishing, or oxidation. (See Practice G 33.)

8.3.2 *Mechanical Properties*—An apparent loss in tensile strength will result if the cross-sectional area of the specimen (measured before exposure to the corrosive environment) is reduced by corrosion. (See Practice G 50.) Loss in tensile strength will result if a compositional change, such as dealloying taking place. Loss in tensile strength and elongation will result from localized attack, such as cracking or intergranular corrosion.

8.3.3 *Electrical Properties*—Loss in electrical conductivity can be measured when metal loss results from uniform corrosion. (See Test Methods D 2776.)

8.3.4 *Microscopical Examination*—Dealloying, exfoliation, cracking, or intergranular attack may be detected by metallographic examination of suitably prepared sections.

9. Report

9.1 The report should include the compositions and sizes of specimens, their metallurgical conditions, surface preparations, and cleaning methods as well as measures of corrosion damage, such as corrosion rates (calculated from mass losses), maximum depths of pitting, or losses in mechanical properties.

10. Precision and Bias

10.1 The factors that can produce errors in mass loss measurement include improper balance calibration and standardization. Generally, modern analytical balances can determine mass values to ±0.2 mg with ease and balances are available that can obtain mass values to ±0.02 mg. In general, mass measurements are not the limiting factor. However,

inadequate corrosion product removal or overcleaning will affect precision.

10.2 The determination of specimen area is usually the least precise step in corrosion rate determinations. The precision of calipers and other length measuring devices can vary widely. However, it generally is not necessary to achieve better than ±1 % for area measurements for corrosion rate purposes.

10.3 The exposure time can usually be controlled to better than ± 1 % in most laboratory procedures. However, in field exposures, corrosive conditions can vary significantly and the estimation of how long corrosive conditions existed can present significant opportunities for error. Furthermore, corrosion processes are not necessarily linear with time, so that rate values may not be predictive of the future deterioration, but only are indications of the past exposure.

10.4 Regression analysis on results, as are shown in Fig. 1, can be used to obtain specific information on precision. See Guide G 16 for more information on statistical analysis.

10.5 Bias can result from inadequate corrosion product removal or metal removal caused by overcleaning. The use of repetitive cleaning steps, as shown in Fig. 1, can minimize both of these errors.

10.5.1 Corrosion penetration estimations based on mass loss can seriously underestimate the corrosion penetration caused by localized processes, such as pitting, cracking, crevice corrosion, and so forth.

11. Keywords

11.1 cleaning; corrosion product removal; evaluation; mass loss; metals; preparation; specimens

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. CHEMICAL CLEANING PROCEDURES

TABLE A1.1 CHEMICAL CLEANING PROCEDURES FOR REMOVAL OF CORROSION PRODUCTS

Designation	Material	Solution	Time	Temperature	Remarks
C.1.1	Aluminum and Aluminum Alloys	50 mL phosphoric acid (H ₃ PO ₄ , sp gr 1.69) 20 g chromium trioxide (CrO ₃) Reagent water to make 1000 mL	5 to 10 min	90°C to Boiling	If corrosion product films remain, rinse, then follow with nitric acid procedure (C.1.2).
C.1.2		Nitric acid (HNO ₃ , sp gr 1.42)	1 to 5 min	20 to 25°C	Remove extraneous deposits and bulky corrosion products to avoid reactions that may result in excessive removal of base metal.
C.2.1	Copper and Copper Alloys	500 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	Deaeration of solution with purified nitrogen will minimize base metal removal.
C.2.2		4.9 g sodium cyanide (NaCN) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	Removes copper sulfide corrosion products that may not be removed by hydrochloric acid treatment (C.2.1).
C.2.3		100 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	Remove bulky corrosion products before treatment to minimize copper redeposition on specimen surface.
C.2.4		120 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) 30 g sodium dichromate (Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O) Reagent water to make 1000 mL	5 to 10 s	20 to 25°C	Removes redeposited copper resulting from sulfuric acid treatment.

TABLE A1.1 *Continued*

Designation	Material	Solution	Time	Temperature	Remarks
C.2.5		54 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL	30 to 60 min	40 to 50°C	Deaerate solution with nitrogen. Brushing of test specimens to remove corrosion products followed by re-immersion for 3 to 4 s is recommended.
C.3.1	Iron and Steel	1000 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) 20 g antimony trioxide (Sb ₂ O ₃) 50 g stannous chloride (SnCl ₂)	1 to 25 min	20 to 25°C	Solution should be vigorously stirred or specimen should be brushed. Longer times may be required in certain instances.
C.3.2		50 g sodium hydroxide (NaOH) 200 g granulated zinc or zinc chips Reagent water to make 1000 mL	30 to 40 min	80 to 90°C	Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur.
C.3.3		200 g sodium hydroxide (NaOH) 20 g granulated zinc or zinc chips Reagent water to make 1000 mL	30 to 40 min	80 to 90°C	Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur.
C.3.4		200 g diammonium citrate (NH ₄) ₂ H ₂ C ₆ H ₄ O ₇ Reagent water to make 1000 mL	20 min	75 to 90°C	Depending upon the composition of the corrosion product, attack of base metal may occur.
C.3.5		500 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) 3.5 g hexamethylene tetramine Reagent water to make 1000 mL	10 min	20 to 25°C	Longer times may be required in certain instances.
C.3.6		Molten caustic soda (NaOH) with 1.5–2.0 % sodium hydride (NaH)	1 to 20 min	370°C	For details refer to Technical Information Bulletin SP29-370, "DuPont Sodium Hydride Descaling Process Operating Instructions."
C.4.1	Lead and Lead Alloys	10 mL acetic acid (CH ₃ COOH) Reagent water to make 1000 mL	5 min	Boiling	...
C.4.2		50 g ammonium acetate (CH ₃ COONH ₄) Reagent water to make 1000 mL	10 min	60 to 70°C	...
C.4.3		250 g ammonium acetate (CH ₃ COONH ₄) Reagent water to make 1000 mL	5 min	60 to 70°C	...
C.5.1	Magnesium and Magnesium Alloys	150 g chromium trioxide (CrO ₃) 10 g silver chromate (Ag ₂ CrO ₄) Reagent water to make 1000 mL	1 min	Boiling	The silver salt is present to precipitate chloride.
C.5.2		200 g chromium trioxide (CrO ₃) 10 g silver nitrate (AgNO ₃) 20 g barium nitrate (Ba(NO ₃) ₂) Reagent water to make 1000 mL	1 min	20 to 25°C	The barium salt is present to precipitate sulfate.
C.6.1	Nickel and Nickel Alloys	150 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	...
C.6.2		100 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3 min	20 to 25°C	...
C.7.1	Stainless Steels	100 mL nitric acid (HNO ₃ , sp gr 1.42) Reagent water to make 1000 mL	20 min	60°C	...
C.7.2		150 g diammonium citrate (NH ₄) ₂ H ₂ C ₆ H ₄ O ₇ Reagent water to make 1000 mL	10 to 60 min	70°C	...
C.7.3		100 g citric acid (C ₆ H ₈ O ₇) 50 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) 2 g inhibitor (diorthotolyl thiourea or quinoline ethylidide or betanaphthol quinoline) Reagent water to make 1000 mL	5 min	60°C	...
C.7.4		200 g sodium hydroxide (NaOH) 30 g potassium permanganate (KMnO ₄) Reagent water to make 1000 mL followed by 100 g diammonium citrate (NH ₄) ₂ H ₂ C ₆ H ₄ O ₇ Reagent water to make 1000 mL	5 min	Boiling	...
C.7.5		100 mL nitric acid (HNO ₃ , sp gr 1.42) 20 mL hydrofluoric acid (HF, sp gr 1.199–48 %) Reagent water to make 1000 mL	5 to 20 min	20 to 25°C	...
C.7.6		200 g sodium hydroxide (NaOH) 50 g zinc powder Reagent water to make 1000 mL	20 min	Boiling	Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur.
C.8.1	Tin and Tin Alloys	150 g trisodium phosphate (Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O) Reagent water to make 1000 mL	10 min	Boiling	...
C.8.2		50 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL	10 min	20°C	...

TABLE A1.1 *Continued*

Designation	Material	Solution	Time	Temperature	Remarks
C.9.1	Zinc and Zinc Alloys	150 mL ammonium hydroxide (NH ₄ OH, sp gr 0.90) Reagent water to make 1000 mL followed by 50 g chromium trioxide (CrO ₃) 10 g silver nitrate (AgNO ₃) Reagent water to make 1000 mL	5 min 15 to 20 s	20 to 25°C Boiling	... The silver nitrate should be dissolved in water and added to the boiling chromic acid to prevent excessive crystallization of silver chromate. The chromic acid must be sulfate free to avoid attack of the zinc base metal.
C.9.2		100 g ammonium chloride (NH ₄ Cl) Reagent water to make 1000 mL	2 to 5 min	70°C	...
C.9.3		200 g chromium trioxide (CrO ₃) Reagent water to make 1000 mL	1 min	80°C	Chloride contamination of the chromic acid from corrosion products formed in salt environments should be avoided to prevent attack of the zinc base metal.
C.9.4		85 mL hydroiodic acid (HI, sp gr 1.5) Reagent water to make 1000 mL	15 s	20 to 25°C	Some zinc base metal may be removed. A control specimen (3.1.1) should be employed.
C.9.5		100 g ammonium persulfate ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈) Reagent water to make 1000 mL	5 min	20 to 25°C	Particularly recommended for galvanized steel.
C.9.6		100 g ammonium acetate (CH ₃ COONH ₄) Reagent water to make 1000 mL	2 to 5 min	70°C	...

A2. ELECTROLYTIC CLEANING PROCEDURES

TABLE A2.1 ELECTROLYTIC CLEANING PROCEDURES FOR REMOVAL OF CORROSION PRODUCTS

Designation	Material	Solution	Time	Temperature	Remarks
E.1.1	Iron, Cast Iron, Steel	75 g sodium hydroxide (NaOH) 25 g sodium sulfate (Na ₂ SO ₄) 75 g sodium carbonate (Na ₂ CO ₃) Reagent water to make 1000 mL	20 to 40 min	20 to 25°C	Cathodic treatment with 100 to 200 A/m ² current density. Use carbon, platinum or stainless steel anode.
E.1.2		28 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) 0.5 g inhibitor (diorthotolyl thiourea or quinoline ethylolide or betanaphthol quinoline) Reagent water to make 1000 mL	3 min	75°C	Cathodic treatment with 2000 A/m ² current density. Use carbon, platinum or lead anode.
E.1.3		100 g diammonium citrate ((NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇) Reagent water to make 1000 mL	5 min	20 to 25°C	Cathodic treatment with 100 A/m ² current density. Use carbon or platinum anode.
E.2.1	Lead and Lead Alloys	28 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) 0.5 g inhibitor (diorthotolyl thiourea or quinoline ethylolide or betanaphthol quinoline) Reagent water to make 1000 mL	3 min	75°C	Cathodic treatment with 2000 A/m ² current density. Use carbon, platinum or lead anode.
E.3.1	Copper and Copper Alloys	7.5 g potassium chloride (KCl) Reagent water to make 1000 mL	1 to 3	20 to 25°C	Cathodic treatment with 100 A/m ² current density. Use carbon or platinum anode.
E.4.1	Zinc and Cadmium	50 g dibasic sodium phosphate (Na ₂ HPO ₄) Reagent water to make 1000 mL	5 min	70°C	Cathodic treatment with 110 A/m ² current density. Specimen must be energized prior to immersion. Use carbon, platinum or stainless steel anode.
E.4.2		100 g sodium hydroxide (NaOH) Reagent water to make 1000 mL	1 to 2 min	20 to 25°C	Cathodic treatment with 100 A/m ² current density. Specimen must be energized prior to immersion. Use carbon, platinum or stainless steel anode.
E.5.1	General (excluding Aluminum, Magnesium and Tin Alloys)	20 g sodium hydroxide (NaOH) Reagent water to make 1000 mL	5 to 10 min	20 to 25°C	Cathodic treatment with 300 A/m ² current density. A S31600 stainless steel anode may be used.

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

XI. DENSITIES FOR A VARIETY OF METALS AND ALLOYS

TABLE X1.1 DENSITIES FOR A VARIETY OF METALS AND ALLOYS

NOTE 1—All UNS numbers that include the letter X indicate a series of numbers under one category.

NOTE 2—An asterisk indicates that a UNS number not available.

Aluminum Alloys		
UNS Number	Alloy	Density g/cm ³
A91100	1100	2.71
A91199	1199	2.70
A92024	2024	2.78
A92219	2219	2.84
A93003	3003	2.73
A93004	3004	2.72
A95005	5005	2.70
A95050	5050	2.69
A95052	5052	2.66
A95053	5053	2.66
A95056	5056	2.66
A95154	5154	2.66
A95357	5357	2.69
A95454	5454	2.69
A95456	5456	2.66
A95061	6061	2.70
*	6062	2.70
A95070	6070	2.71
A95101	6101	2.70
A97075	7075	2.81
A97079	7079	2.75
A97176	7176	2.83
Stainless Steels		
S20100	Type 201	7.94
S20200	Type 202	7.94
S30200	Type 302	7.94
S30400	Type 304	7.94
S30403	Type 304L	7.94
S30900	Type 309	7.98
S31000	Type 310	7.98
S31100	Type 311	7.98
S31600	Type 316	7.98
S31603	Type 316L	7.98
S31700	Type 317	7.98
S32100	Type 321	7.94
S32900	Type 329	7.98
N06330	Type 330	7.98
S34700	Type 347	8.03
S41000	Type 410	7.70
S43000	Type 430	7.72
S44500	Type 446	7.65
S50200	Type 502	7.82
Other Ferrous Metals		
F1XXXX	Gray cast iron	7.20
GXXXXX-KXXXXX	Carbon steel	7.86

TABLE X1.1 Continued

Aluminum Alloys		
UNS Number	Alloy	Density g/cm ³
*	Silicon iron	7.00
KXXXXX	Low alloy steels	7.85
Copper Alloys		
C38500	Copper	8.94
C23000	Red brass 230	8.75
C26200	Cartridge brass 260	8.52
C28000	Muntz metal 280	8.39
*	Admiralty 442	8.52
C44300	Admiralty 443	8.52
C44400	Admiralty 444	8.52
C44500	Admiralty 445	8.52
C68700	Aluminum brass 687	8.33
C22000	Commercial bronze 220	8.80
C60500	Aluminum bronze, 5 % 605	8.16
*	Aluminum bronze, 8 % 612	7.78
*	Composition M	8.45
*	Composition G	8.77
C51000	Phosphor bronze, 5 % 510	8.86
C52400	Phosphor bronze, 10 % 524	8.77
*	85-5-5-5	8.80
C65500	Silicon bronze 655	8.52
C70500	Copper nickel 705	8.94
C71000	Copper nickel 710	8.94
C71500	Copper nickel 715	8.94
C75200	Nickel silver 752	8.75
Lead		
L53305-53405	Antimonial	10.80
L5XXXX	Chemical	11.33
Nickel Alloys		
N02200	Nickel 200	8.89
N04400	Nickel copper 400	8.84
N06500	Nickel chromium iron alloy 600	8.51
N06625	Nickel chromium molybdenum alloy 625	8.14
N06825	Iron nickel chromium alloy 625	8.14
N08020	Iron nickel chromium alloy 20 Cb-3	8.08
*	Iron nickel chromium cast alloy 20	8.02
N10565	Nickel molybdenum alloy B2	9.2
N10276	Nickel chromium molybdenum alloy	8.8
C-276	Nickel chromium molybdenum alloy G-3	8.3
Other Metals		
M1XXXX	Magnesium	1.74
R03500	Molybdenum	10.22
P04950	Platinum	21.45
P07015	Silver	10.49
R05200	Tantalum	16.60
L13002	Tin	7.30
R50250	Titanium	4.54
Z13001	Zinc	7.13
R60001	Zirconium	6.53

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19380.

ANEXO C. NORMA ASTM G 31



Designation: G 31 – 72 (Reapproved 1999)

Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals¹

This standard is issued under the fixed designation G 31; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This practice² describes accepted procedures for and factors that influence laboratory immersion corrosion tests, particularly mass loss tests. These factors include specimen preparation, apparatus, test conditions, methods of cleaning specimens, evaluation of results, and calculation and reporting of corrosion rates. This practice also emphasizes the importance of recording all pertinent data and provides a checklist for reporting test data. Other ASTM procedures for laboratory corrosion tests are tabulated in the Appendix.

NOTE 1—Warning: In many cases the corrosion product on the reactive metals titanium and zirconium is a hard and tightly bonded oxide that defies removal by chemical or ordinary mechanical means. In many such cases, corrosion rates are established by mass gain rather than mass loss.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

A 262 Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels³

E 8 Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials⁴

G 1 Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens⁵

G 4 Guide for Conducting Corrosion Coupon Tests in Field Applications⁵

G 16 Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data⁵

G 46 Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion⁵

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals and is the direct responsibility of Subcommittee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests.

Current edition approved May 30, 1972. Published July 1972.

² This practice is based upon NACE Standard TM-01-59, "Test Method—Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries", with modifications to relate more directly to Practices G 1 and G 31 and Guide G 4.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.03.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.01.

⁵ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.02.

3. Significance and Use

3.1 Corrosion testing by its very nature precludes complete standardization. This practice, rather than a standardized procedure, is presented as a guide so that some of the pitfalls of such testing may be avoided.

3.2 Experience has shown that all metals and alloys do not respond alike to the many factors that affect corrosion and that "accelerated" corrosion tests give indicative results only, or may even be entirely misleading. It is impractical to propose an inflexible standard laboratory corrosion testing procedure for general use, except for material qualification tests where standardization is obviously required.

3.3 In designing any corrosion test, consideration must be given to the various factors discussed in this practice, because these factors have been found to affect greatly the results obtained.

4. Interferences

4.1 The methods and procedures described herein represent the best current practices for conducting laboratory corrosion tests as developed by corrosion specialists in the process industries. For proper interpretation of the results obtained, the specific influence of certain variables must be considered. These include:

4.1.1 Metal specimens immersed in a specific hot liquid may not corrode at the same rate or in the same manner as in equipment where the metal acts as a heat transfer medium in heating or cooling the liquid. If the influence of heat transfer effects is specifically of interest, specialized procedures (in which the corrosion specimen serves as a heat transfer agent) must be employed (1).⁶

4.1.2 In laboratory tests, the velocity of the environment relative to the specimens will normally be determined by convection currents or the effects induced by aeration or boiling or both. If the specific effects of high velocity are to be studied, special techniques must be employed to transfer the environment through tubular specimens or to move it rapidly past the plane face of a corrosion coupon (2). Alternatively, the coupon may be rotated through the environment, although it is then difficult to evaluate the velocity quantitatively because of the stirring effects incurred.

4.1.3 The behavior of certain metals and alloys may be

⁶ The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this practice.

profoundly influenced by the presence of dissolved oxygen. If this is a factor to be considered in a specific test, the solution should be completely aerated or deaerated in accordance with 8.7.

4.1.4 In some cases, the rate of corrosion may be governed by other minor constituents in the solution, in which case they will have to be continually or intermittently replenished by changing the solution in the test.

4.1.5 Corrosion products may have undesirable effects on a chemical product. The amount of possible contamination can be estimated from the loss in mass of the specimen, with proper application of the expected relationships among (1) the area of corroding surface, (2) the mass of the chemical product handled, and (3) the duration of contact of a unit of mass of the chemical product with the corroding surface.

4.1.6 Corrosion products from the coupon may influence the corrosion rate of the metal itself or of different metals exposed at the same time. For example, the accumulation of cupric ions in the testing of copper alloys in intermediate strengths of sulfuric acid will accelerate the corrosion of copper alloys, as compared to the rates that would be obtained if the corrosion products were continually removed. Cupric ions may also exhibit a passivating effect upon stainless steel coupons exposed at the same time. In practice, only alloys of the same general type should be exposed in the testing apparatus.

4.1.7 Coupon corrosion testing is predominantly designed to investigate general corrosion. There are a number of other special types of phenomena of which one must be aware in the design and interpretation of corrosion tests.

4.1.7.1 Galvanic corrosion may be investigated by special devices which couple one coupon to another in electrical contact. The behavior of the specimens in this galvanic couple are compared with that of insulated specimens exposed on the same holder and the galvanic effects noted. It should be observed, however, that galvanic corrosion can be greatly affected by the area ratios of the respective metals, the distance between the metals and the resistivity of the electrolyte. The coupling of corrosion coupons then yields only qualitative results, as a particular coupon reflects only the relationship between these two metals at the particular area ratio involved.

4.1.7.2 Crevice corrosion or concentration cell corrosion may occur where the metal surface is partially blocked from the corroding liquid as under a spacer or supporting hook. It is necessary to evaluate this localized corrosion separately from the overall mass loss.

4.1.7.3 Selective corrosion at the grain boundaries (for example, intergranular corrosion of sensitized austenitic stainless steels) will not be readily observable in mass loss measurements unless the attack is severe enough to cause grain dropping, and often requires microscopic examination of the coupons after exposure.

4.1.7.4 Dealloying or "parting" corrosion is a condition in which one constituent is selectively removed from an alloy, as in the dezincification of brass or the graphitization of cast iron. Close attention and a more sophisticated evaluation than a simple mass loss measurement are required to detect this phenomenon.

4.1.7.5 Certain metals and alloys are subject to a highly

localized type of attack called pitting corrosion. This cannot be evaluated by mass loss alone. The reporting of nonuniform corrosion is discussed below. It should be appreciated that pitting is a statistical phenomenon and that the incidence of pitting may be directly related to the area of metal exposed. For example, a small coupon is not as prone to exhibit pitting as a large one and it is possible to miss the phenomenon altogether in the corrosion testing of certain alloys, such as the AISI Type 300 series stainless steels in chloride contaminated environments.

4.1.7.6 All metals and alloys are subject to stress-corrosion cracking under some circumstances. This cracking occurs under conditions of applied or residual tensile stress, and it may or may not be visible to the unaided eye or upon casual inspection. A metallographic examination may confirm the presence of stress-corrosion cracking. It is imperative to note that this usually occurs with no significant loss in mass of the test coupon, although certain refractory metals are an exception to these observations. Generally, if cracking is observed on the coupon, it can be taken as positive indication of susceptibility, whereas failure to effect this phenomenon simply means that it did not occur under the duration and specific conditions of the test. Separate and special techniques are employed for the specific evaluation of the susceptibility of metals and alloys to stress corrosion cracking (see Ref. (3)).

5. Apparatus

5.1 A versatile and convenient apparatus should be used, consisting of a kettle or flask of suitable size (usually 500 to 5000 mL), a reflux condenser with atmospheric seal, a sparger for controlling atmosphere or aeration, a thermowell and temperature-regulating device, a heating device (mantle, hot plate, or bath), and a specimen support system. If agitation is required, the apparatus can be modified to accept a suitable stirring mechanism, such as a magnetic stirrer. A typical resin flask setup for this type test is shown in Fig. 1.

5.2 The suggested components can be modified, simplified, or made more sophisticated to fit the needs of a particular investigation. The suggested apparatus is basic and the apparatus is limited only by the judgment and ingenuity of the investigator.

5.2.1 A glass reaction kettle can be used where the configuration and size of the specimen will permit entry through the narrow kettle neck (for example, 45/50 ground-glass joint). For solutions corrosive to glass, suitable metallic or plastic kettles may be employed.

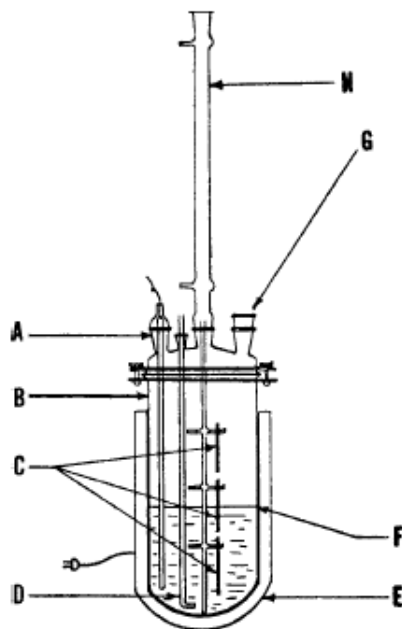
5.2.2 In some cases a wide-mouth jar with a suitable closure is sufficient when simple immersion tests at ambient temperatures are to be investigated.

5.2.3 Open-beaker tests should not be used because of evaporation and contamination.

5.2.4 In more complex tests, provisions might be needed for continuous flow or replenishment of the corrosive liquid, while simultaneously maintaining a controlled atmosphere.

6. Sampling

6.1 The bulk sampling of products is outside the scope of this practice.



NOTE 1—The flask can be used as a versatile and convenient apparatus to conduct simple immersion tests. Configuration of top to flask is such that more sophisticated apparatus can be added as required by the specific test being conducted. *A* = thermowell, *B* = resin flask, *C* = specimens hung on supporting device, *D* = air inlet, *E* = heating mantle, *F* = liquid interface, *G* = opening in flask for additional apparatus that may be required, and *H* = reflux condenser.

FIG. 1 Typical Resin Flask

7. Test Specimen

7.1 In laboratory tests, uniform corrosion rates of duplicate specimens are usually within $\pm 10\%$ under the same test conditions. Occasional exceptions, in which a large difference is observed, can occur under conditions of borderline passivity of metals or alloys that depend on a passive film for their resistance to corrosion. Therefore, at least duplicate specimens should normally be exposed in each test.

7.2 If the effects of corrosion are to be determined by changes in mechanical properties, untested duplicate specimens should be preserved in a noncorrosive environment at the same temperature as the test environment for comparison with the corroded specimens. The mechanical property commonly used for comparison is the tensile strength. Measurement of percent elongation is a useful index of embrittlement. The procedures for determining these values are shown in detail in Test Methods E 8.

7.3 The size and shape of specimens will vary with the purpose of the test, nature of the materials, and apparatus used. A large surface-to-mass ratio and a small ratio of edge area to total area are desirable. These ratios can be achieved through the use of square or circular specimens of minimum thickness. Masking may also be used to achieve the desired area ratios but may cause crevice corrosion problems. Circular specimens should preferably be cut from sheet and not bar stock, to minimize the exposed end grain. Special coupons (for example,

sections of welded tubing) may be employed for specific purposes.

7.3.1 A circular specimen of about 38-mm (1.5-in.) diameter is a convenient shape for laboratory corrosion tests. With a thickness of approximately 3 mm (0.125-in.) and an 8-mm ($5/16$ -in.) or 11-mm ($7/16$ -in.) diameter hole for mounting, these specimens will readily pass through a 45/50 ground-glass joint of a distillation kettle. The total surface area of a circular specimen is given by the following equation:

$$A = \pi/2(D^2 - d^2) + \pi tD + \pi t d \quad (1)$$

where:

t = thickness,

D = diameter of the specimen, and

d = diameter of the mounting hole.

7.3.1.1 If the hole is completely covered by the mounting support, the last term ($\pi t d$) in the equation is omitted.

7.3.2 Strip coupons 50 by 25 by 1.6 or 3 mm (2 by 1 by $1/16$ or $1/8$ in.) may be preferred as corrosion specimens, particularly if interface or liquid line effects are to be studied by the laboratory tests (see Fig. 1), but the evaluation of such specific effects are beyond the scope of this practice.

7.3.3 All specimens should be measured carefully to permit accurate calculation of the exposed areas. A geometric area calculation accurate to $\pm 1\%$ is usually adequate.

7.4 More uniform results may be expected if a substantial layer of metal is removed from the specimens to eliminate variations in condition of the original metallic surface. This can be done by chemical treatment (pickling), electrolytic removal, or by grinding with a coarse abrasive paper or cloth such as No. 50, using care not to work harden the surface (see section 5.7). At least 0.0025 mm (0.0001 in.) or 0.0155 to 0.0233 mg/mm² (10 to 15 mg/in.²) should be removed. (If clad alloy specimens are to be used, special attention must be given to ensure that excessive metal is not removed.) After final preparation of the specimen surface, the specimens should be stored in a desiccator until exposure, if they are not used immediately. In special cases (for example, for aluminum and certain copper alloys), a minimum of 24 h storage in a desiccator is recommended. The choice of a specific treatment must be considered on the basis of the alloy to be tested and the reasons for testing. A commercial surface may sometimes yield the most significant results. Too much surface preparation may remove segregated elements, surface contamination, etc., and therefore not be representative.

7.5 Exposure of sheared edges should be avoided unless the purpose of the test is to study effects of the shearing operation. It may be desirable to test a surface representative of the material and metallurgical conditions used in practice.

7.6 The specimen can be stamped with an appropriate identifying mark. If metallic contamination of the stamped area may influence the corrosion behavior, chemical cleaning must be employed to remove any traces of foreign particles from the surface of the coupon (for example, by immersion of stainless steel coupons in dilute nitric acid following stamping with steel dies).

7.6.1 The stamp, besides identifying the specimen, introduces stresses and cold work in the specimen that could be

responsible for localized corrosion or stress-corrosion cracking, or both.

7.6.2 Stress-corrosion cracking at the identifying mark is a positive indication of susceptibility to such corrosion. However, the absence of cracking should not be interpreted as indicating resistance (see 4.1.7.6).

7.7 Final surface treatment of the specimens should include finishing with No. 120 abrasive paper or cloth or the equivalent, unless the surface is to be used in the mill finished condition. This resurfacing may cause some surface work hardening, to an extent which will be determined by the vigor of the surfacing operation, but is not ordinarily significant. The surface finish to be encountered in service may be more appropriate for some testing.

7.7.1 Coupons of different alloy compositions should never be ground on the same cloth.

7.7.2 Wet grinding should be used on alloys which work harden quickly, such as the austenitic stainless steels.

7.8 The specimens should be finally degreased by scrubbing with bleach-free scouring powder, followed by thorough rinsing in water and in a suitable solvent (such as acetone, methanol, or a mixture of 50 % methanol and 50 % ether), and air dried. For relatively soft metals (such as aluminum, magnesium, and copper), scrubbing with abrasive powder is not always needed and can mar the surface of the specimen. Proper ultrasonic procedures are an acceptable alternate. The use of towels for drying may introduce an error through contamination of the specimens with grease or lint.

7.9 The dried specimens should be weighed on an analytical balance to an accuracy of at least ± 0.5 mg. If cleaning deposits (for example, scouring powder) remain or lack of complete dryness is suspected, then recleaning and drying is performed until a constant mass is attained.

7.10 The method of specimen preparation should be described when reporting test results, to facilitate interpretation of data by other persons.

7.11 The use of welded specimens is sometimes desirable, because some welds may be cathodic or anodic to the parent metal and may affect the corrosion rate.

7.11.1 The heat-affected zone is also of importance but should be studied separately, because welds on coupons do not faithfully reproduce heat input or size effects of full-size weldments.

7.11.2 Corrosion of a welded coupon is best reported by description and thickness measurements rather than a millimetre per year (mils per year) rate, because the attack is normally localized and not representative of the entire surface.

7.11.3 A complete discussion of corrosion testing of welded coupons or the effect of heat treatment on the corrosion resistance of a metal is not within the scope of this practice.

8. Test Conditions

8.1 Selection of the conditions for a laboratory corrosion test will be determined by the purpose of the test.

8.1.1 If the test is to be a guide for the selection of a material for a particular purpose, the limits of the controlling factors in service must be determined. These factors include oxygen concentration, temperature, rate of flow, pH value, composition, and other important characteristics of the solution.

8.2 An effort should be made to duplicate all pertinent service conditions in the corrosion test.

8.3 It is important that test conditions be controlled throughout the test in order to ensure reproducible results.

8.4 The spread in corrosion rate values for duplicate specimens in a given test probably should not exceed ± 10 % of the average when the attack is uniform.

8.5 Composition of Solution:

8.5.1 Test solutions should be prepared accurately from chemicals conforming to the Specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society⁷ and distilled water, except in those cases where naturally occurring solutions or those taken directly from some plant process are used.

8.5.2 The composition of the test solutions should be controlled to the fullest extent possible and should be described as completely and as accurately as possible when the results are reported.

8.5.2.1 Minor constituents should not be overlooked because they often affect corrosion rates.

8.5.2.2 Chemical content should be reported as percentage by weight of the solutions. Molarity and normality are also helpful in defining the concentration of chemicals in some test solutions.

8.5.3 If problems are suspected, the composition of the test solutions should be checked by analysis at the end of the test to determine the extent of change in composition, such as might result from evaporation or depletion.

8.5.4 Evaporation losses may be controlled by a constant level device or by frequent addition of appropriate solution to maintain the original volume within ± 1 %. Preferably, the use of a reflux condenser ordinarily precludes the necessity of adding to the original kettle charge.

8.5.5 In some cases, composition of the test solution may change as a result of catalytic decomposition or by reaction with the test coupons. These changes should be determined if possible. Where required, the exhausted constituents should be added or a fresh solution provided during the course of the test.

8.5.6 When possible, only one type of metal should be exposed in a given test (see 4.1.6).

8.6 Temperature of Solution:

8.6.1 Temperature of the corroding solution should be controlled within $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 1.8^\circ\text{F}$) and must be stated in the report of test results.

8.6.2 If no specific temperature, such as boiling point, is required or if a temperature range is to be investigated, the selected temperatures used in the test, and their respective duration, must be reported.

8.6.3 For tests at ambient temperature, the tests should be conducted at the highest temperature anticipated for stagnant storage in summer months. This temperature may be as high as from 40 to 45°C (104 to 113°F) in some areas. The variation in

⁷ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

temperature should be reported also (for example, $40 \pm 2^\circ\text{C}$).

8.7 *Aeration of Solution:*

8.7.1 Unless specified, the solution should not be aerated. Most tests related to process equipment should be run with the natural atmosphere inherent in the process, such as the vapors of the boiling liquid.

8.7.2 If aeration is employed, the specimen should not be located in the direct air stream from the sparger. Extraneous effects can be encountered if the air stream impinges on the specimens.

8.7.3 If exclusion of dissolved oxygen is necessary, specific techniques are required, such as prior heating of the solution and sparging with an inert gas (usually nitrogen). A liquid atmospheric seal is required on the test vessel to prevent further contamination.

8.7.4 If oxygen saturation of the test solution is desired, this can best be achieved by sparging with oxygen. For other degrees of aeration, the solution should be sparged with air or synthetic mixtures of air or oxygen with an inert gas. Oxygen saturation is a function of the partial pressure of oxygen in the gas.

8.8 *Solution Velocity:*

8.8.1 The effect of velocity is not usually determined in normal laboratory tests, although specific tests have been designed for this purpose.

8.8.2 Tests at the boiling point should be conducted with the minimum possible heat input, and boiling chips should be used to avoid excessive turbulence and bubble impingement.

8.8.3 In tests below the boiling point, thermal convection generally is the only source of liquid velocity.

8.8.4 In test solutions with high viscosity, supplemental controlled stirring with a magnetic stirrer is recommended.

8.9 *Volume of Test Solution:*

8.9.1 The volume of the test solution should be large enough to avoid any appreciable change in its corrosivity during the test, either through exhaustion of corrosive constituents or by accumulation of corrosion products that might affect further corrosion.

8.9.2 Two examples of a minimum "solution volume-to-specimen area" ratio are 0.20 mL/mm^2 (125 mL/in.^2) of specimen surface (Practice A 262), and 0.40 mL/mm^2 (250 mL/in.^2).

8.9.3 When the test objective is to determine the effect of a metal or alloy on the characteristics of the test solution (for example, to determine the effects of metals on dyes), it is desirable to reproduce the ratio of solution volume to exposed metal surface that exists in practice. The actual time of contact of the metal with the solution must also be taken into account. Any necessary distortion of the test conditions must be considered when interpreting the results.

8.10 *Method of Supporting Specimens:*

8.10.1 The supporting device and container should not be affected by or cause contamination of the test solution.

8.10.2 The method of supporting specimens will vary with the apparatus used for conducting the test, but should be designed to insulate the specimens from each other physically and electrically and to insulate the specimens from any metallic container or supporting device used within the apparatus.

8.10.3 Shape and form of the specimen support should assure free contact of the specimen with the corroding solution, the liquid line, or the vapor phase as shown in Fig. 1. If clad alloys are exposed, special procedures will be required to ensure that only the cladding is exposed, unless the purpose is to test the ability of the cladding to protect cut edges in the test solution.

8.10.4 Some common supports are glass or ceramic rods, glass saddles, glass hooks, fluorocarbon plastic strings, and various insulated or coated metallic supports.

8.11 *Duration of Test:*

8.11.1 Although duration of any test will be determined by the nature and purpose of the test, an excellent procedure for evaluating the effect of time on corrosion of the metal and also on the corrosiveness of the environment in laboratory tests has been presented by Wachter and Treseder (4). This technique is called the "planned interval test," and the procedure and evaluation of results are given in Table 1. Other procedures that require the removal of solid corrosion products between exposure periods will not measure accurately the normal

TABLE 1 Planned Interval Corrosion Test
(Reprinted by permission from Chemical Engineering Progress, June 1947)

Identical specimens all placed in the same corrosive fluid. Imposed conditions of the test kept constant for entire time $t + 1$. Letters, A_1, A_2, A_{t-1}, B , represent corrosion damage experienced by each test specimen. A_2 is calculated by subtracting A_1 from A_{t-1} .

Occurrences During Corrosion Test		Criteria
Liquid corrosiveness	unchanged	$A_1 = B$
	decreased	$B < A_1$
	increased	$A_1 < B$
Metal corrodibility	unchanged	$A_2 = B$
	decreased	$A_2 < B$
	increased	$B < A_2$

Combinations of Situations		
Liquid corrosiveness	Metal corrodibility	Criteria
1. unchanged	unchanged	$A_1 = A_2 = B$
2. unchanged	decreased	$A_2 < A_1 = B$
3. unchanged	increased	$A_1 = B < A_2$
4. decreased	unchanged	$A_2 = B < A_1$
5. decreased	decreased	$A_2 < B < A_1$
6. decreased	increased	$A_1 > B < A_2$
7. increased	unchanged	$A_1 < A_2 = B$
8. increased	decreased	$A_1 < B > A_2$
9. increased	increased	$A_1 < B < A_2$

Example: Conditions: Duplicate strips of low-carbon steel, each 19 by 76 mm (¾ by 3 in.), immersed in 200 mL of 10% AlCl_3 -90% SnCl_2 mixture through which dried HCl gas was slowly bubbled at atmospheric pressure. Temperature 90°C .

	Interval, days	Mass Loss, mg	Penetration, mm (mils)	Apparent Corrosion Rate, mm/y (mpy)
A_1	0-1	1080	.043 (1.69)	15.7 (620)
A_2	0-3	1430	.057 (2.24)	5.9 (270)
A_{t-1}	0-4	1460	.058 (2.29)	5.3 (210)
B	3-4	70	.003 (0.11)	1.0 (40)
A_2	calc. 3-4	30	.001 (0.05)	0.5 (18)

Example: $A_2 < B < A_1$
 $0.01 < 0.03 < 0.43$ ($0.05 < 0.11 < 1.69$)
 Therefore, liquid markedly decreased in corrosiveness during test, and formation of partially protective scale on the steel was indicated.

changes of corrosion with time.

8.11.2 Materials that experience severe corrosion generally do not ordinarily need lengthy tests to obtain accurate corrosion rates. However, there are cases where this assumption is not valid. For example, lead exposed to sulfuric acid corrodes at an extremely high rate at first, while building a protective film; then the rates decrease considerably so that further corrosion is negligible. The phenomenon of forming a protective film is observed with many corrosion-resistant materials. Therefore, short tests on such materials would indicate a high corrosion rate and be completely misleading.

8.11.3 Short-time tests also can give misleading results on alloys that form passive films, such as stainless steels. With borderline conditions, a prolonged test may be needed to permit breakdown of the passive film and subsequent more rapid attack. Consequently, tests run for long periods are considerably more realistic than those conducted for short durations. This statement must be qualified by stating that corrosion should not proceed to the point where the original specimen size or the exposed area is drastically reduced or where the metal is perforated.

8.11.4 If anticipated corrosion rates are moderate or low, the following equation gives the suggested test duration:

$$\text{Hours} = 2000 / (\text{corrosion rate in mpy}) \quad (2)$$

where mpy = mils per year (see 11.2.1 and Note 2 for conversion to other units).

8.11.4.1 *Example*—Where the corrosion rate is 0.25 mm/y (10 mpy), the test should run for at least 200 h.

8.11.4.2 This method of estimating test duration is useful only as an aid in deciding, after a test has been made, whether or not it is desirable to repeat the test for a longer period. The most common testing periods are 48 to 168 h (2 to 7 days).

8.11.5 In some cases, it may be necessary to know the degree of contamination caused by the products of corrosion. This can be accomplished by analysis of the solution after corrosion has occurred. The corrosion rate can be calculated from the concentration of the matrix metal found in the solution and it can be compared to that determined from the mass loss of the specimens. However, some of the corrosion products usually adhere to the specimen as a scale and the corrosion rate calculated from the metal content in the solution is not always correct.

8.12 The design of corrosion testing programs is further discussed in Guide G 16.

9. Methods of Cleaning Specimens after Test

9.1 Before specimens are cleaned, their appearance should be observed and recorded. Location of deposits, variations in types of deposits, or variations in corrosion products are extremely important in evaluating localized corrosion, such as pitting and concentration cell attack.

9.2 Cleaning specimens after the test is a vital step in the corrosion test procedure and if not done properly, can cause misleading results.

9.2.1 Generally, the cleaning procedure should remove all corrosion products from specimens with a minimum removal of sound metal.

9.2.2 Set rules cannot be applied to specimen cleaning,

because procedures will vary, depending on the type of metal being cleaned and on the degree of adherence of corrosion products.

9.3 Cleaning methods can be divided into three general categories: mechanical, chemical, and electrolytic.

9.3.1 Mechanical cleaning includes scrubbing, scraping, brushing, mechanical shocking, and ultrasonic procedures. Scrubbing with a bristle brush and mild abrasive is the most popular of these methods. The others are used principally as a supplement to remove heavily encrusted corrosion products before scrubbing. Care should be used to avoid the removal of sound metal.

9.3.2 Chemical cleaning implies the removal of material from the surface of the specimen by dissolution in an appropriate chemical solution. Solvents such as acetone, carbon tetrachloride, and alcohol are used to remove oil, grease, or resin and are usually applied prior to other methods of cleaning. Chemicals are chosen for application to a specific material. Methods for chemical cleaning after testing of specific metals and alloys are described in Practice G 1.

9.3.3 Electrolytic cleaning should be preceded by scrubbing to remove loosely adhering corrosion products. A method of electrolytic cleaning is described in Practice G 1.

9.3.3.1 Precautions must be taken to ensure good electrical contact with the specimen, to avoid contamination of the solution with easily reducible metal ions, and to ensure that inhibitor decomposition has not occurred.

9.4 Whatever treatment is used to clean specimens after a corrosion test, its effect in removing metal should be determined and the mass loss should be corrected accordingly. A "blank" specimen should be weighed before and after exposure to the cleaning procedure to establish this mass loss (see also Practice G 1). Careful observation is needed to ensure that pitting does not occur during cleaning.

9.4.1 Following removal of all scale, the specimen should be treated as discussed in 5.8.

9.4.2 The description of the cleaning method should be included with the data reported.

10. Interpretation of Results

10.1 After corroded specimens have been cleaned, they should be reweighed with an accuracy corresponding to that of the original weighing. The mass loss during the test period can be used as the principal measure of corrosion.

10.2 After the specimens have been reweighed, they should be examined carefully for the presence of any pits. If there are any pits, the average and maximum depths of pits are determined with a pit gage or a calibrated microscope which can be focused first on the edges and then on the bottoms of the pits. The degree of lateral spreading of pits may also be noted.

10.2.1 Pit depths should be reported in millimeters or thousandths of an inch for the test period and not interpolated or extrapolated to millimeters per year, thousandths of an inch per year, or any other arbitrary period because rarely, if ever, is the rate of initiation or propagation of pits uniform.

10.2.2 The size, shape, and distribution of pits should be noted. A distinction should be made between those occurring underneath the supporting devices (concentration cells) and those on the surfaces that were freely exposed to the test

solution (see Guide G 46).

10.3 If the material being tested is suspected of being subject to dealloying forms of corrosion such as dezincification or to intergranular attack, a cross section of the specimen should be microscopically examined for evidence of such attack.

10.4 The specimen may be subjected to simple bending tests to determine whether any embrittlement attack has occurred.

10.5 It may be desirable to make quantitative mechanical tests, comparing the exposed specimens with uncorroded specimens reserved for the purpose, as described in 7.2.

11. Calculating Corrosion Rates

11.1 Calculating corrosion rates requires several pieces of information and several assumptions:

11.1.1 The use of corrosion rates implies that all mass loss has been due to general corrosion and not to localized corrosion, such as pitting or intergranular corrosion of sensitized areas on welded coupons. Localized corrosion is reported separately.

11.1.2 The use of corrosion rates also implies that the material has not been internally attacked as by dezincification or intergranular corrosion.

11.1.3 Internal attack can be expressed as a corrosion rate if desired. However, the calculations must not be based on mass loss (except in qualification tests such as Practices A 262), which is usually small but on microsections which show depth of attack.

11.2 Assuming that localized or internal corrosion is not present or is recorded separately in the report, the average corrosion rate can be calculated by the following equation:

$$\text{Corrosion rate} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (3)$$

where:

- K = a constant (see below)
- T = time of exposure in hours to the nearest 0.01 h,
- A = area in cm^2 to the nearest 0.01 cm^2 ,
- W = mass loss in g, to nearest 1 mg (corrected for any loss during cleaning (see 9.4)), and
- D = density in g/cm^3 , (see Appendix X1 of Practice G 1).

11.2.1 Many different units are used to express corrosion rates. Using the above units for T , A , W , and D , the corrosion rate can be calculated in a variety of units with the following appropriate value of K :

Corrosion Rate Units Desired	Constant (K) in Corrosion Rate Equation
mils per year (mpy)	3.45×10^6
inches per year (ipy)	3.45×10^5
inches per month (ipm)	2.87×10^2
millimetres per year (mm/y)	8.76×10^4
micrometres per year ($\mu\text{m}/\text{y}$)	8.76×10^7
picometres per second (pm/s)	2.78×10^9
grams per square metre per hour ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	$1.00 \times 10^4 \times D^4$
milligrams per square decimetre per day (mdd)	$2.40 \times 10^6 \times D^4$

micrograms per square metre per second ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) $2.78 \times 10^6 \times D^4$

^A Density is not needed to calculate the corrosion rate in these units. The density in the constant K cancels out the density in the corrosion rate equation.

NOTE 2—If desired, these constants may also be used to convert corrosion rates from one set of units to another. To convert a corrosion rate in units X to a rate of units Y , multiply by K_Y/K_X for example:

$$15 \text{ mpy} = 15 \times [(2.78 \times 10^6) / (3.45 \times 10^6)] \text{ pm/s} \\ = 12.1 \text{ pm/s} \quad (4)$$

12. Report

12.1 The importance of reporting all data as completely as possible cannot be overemphasized.

12.2 Expansion of the testing program in the future or correlating the results with tests of other investigators will be possible only if all pertinent information is properly recorded.

12.3 The following checklist is a recommended guide for reporting all important information and data.

- 12.3.1 Corrosive media and concentration (any changes during test).
- 12.3.2 Volume of test solution.
- 12.3.3 Temperature (maximum, minimum, average).
- 12.3.4 Aeration (describe conditions or technique).
- 12.3.5 Agitation (describe conditions or technique).
- 12.3.6 Type of apparatus used for test.
- 12.3.7 Duration of each test.
- 12.3.8 Chemical composition or trade name of metals tested.

- 12.3.9 Form and metallurgical conditions of specimens.
- 12.3.10 Exact size, shape, and area of specimens.
- 12.3.11 Treatment used to prepare specimens for test.
- 12.3.12 Number of specimens of each material tested, and whether specimens were tested separately or which specimens tested in the same container.
- 12.3.13 Method used to clean specimens after exposure and the extent of any error expected by this treatment.
- 12.3.14 Initial and final masses and actual mass losses for each specimen.

12.3.15 Evaluation of attack if other than general, such as crevice corrosion under support rod, pit depth and distribution, and results of microscopical examination or bend tests.

12.3.16 Corrosion rates for each specimen.

12.4 Minor occurrences or deviations from the proposed test program often can have significant effects and should be reported if known.

12.5 Statistics can be a valuable tool for analyzing the results from test programs designed to generate adequate data. Excellent references for the use of statistics in corrosion studies include Ref. (5-7) and in Guide G 16.

13. Keywords

13.1 accelerated; immersion; laboratory; mass loss; metals; pitting

REFERENCES

- (1) Fisher, A. O., and Whitney, Jr., F. L., "Laboratory Methods for Determining Corrosion Rates Under Heat Flux Conditions," *Corrosion*, Vol 15, No. 5, May 1959, p. 257t.
- (2) U.S. Patent 3,228,236, 1969.
- (3) "Stress Corrosion Test Environments and Test Durations," *Symposium on Stress Corrosion Testing, ASTM STP 425*, ASTM, 1967.
- (4) Wachter, A., and Treseder, R. S., "Corrosion Testing Evaluation of Metals for Process Equipment," *Chemical Engineering Progress*, Vol 43, June 1947, pp. 315-326.
- (5) Mickley, H. S., Sherwood, T. K., and Reed, C. E. editors, *Applied Mathematics in Chemical Engineering* 2nd Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, NY 1957.
- (6) Youden, W. J., *Experimentation and Measurement*, National Science Teachers Assn., Washington, DC, 1962.
- (7) Booth, F. F., and Tucker, G. E. G., "Statistical Distribution of Endurance in Electrochemical Stress-Corrosion Tests," *Corrosion*, Vol 21, No. 5, May 1965, pp. 173-177.
- (8) Champion, F. A., *Corrosion Testing Procedures*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1965.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9555 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (<http://www.astm.org>).