

# REEMPLAZO DE TUBERIAS DE CUPRONIQUEL QUE CONDUCCEN AGUA DE MAR POR OTRAS DE ACERO INOXIDABLE. INVESTIGACION APLICADA

Pedro P. Simoncini

Instituto Universitario Naval – Unidad Académica ESOA  
Base Naval Puerto Belgrano (8000), Argentina  
E-mail (autor de contacto): [esoa@ara.mil.ar](mailto:esoa@ara.mil.ar)

## Resumen

Las aleaciones de base cobre con níquel, ampliamente usadas en la operación de plantas y equipos en ambientes marinos, constituyen las aleaciones más adecuadas para la fabricación de piezas expuestas a la acción agresiva de los iones cloruros presentes en el agua de mar. Cuando la velocidad de circulación supera a la máxima permitida para los CuNiFe 90:10, cuando el Número de Reynolds es superior a 2000, cuando hay presencia de burbujas de aire o de sólidos en suspensión y cuando en el sistema se encuentran tuberías con derivaciones en ángulo recto o agudo se origina una corrosión-erosión que deteriora el film pasivo de trihidroxo cobre (II) monocloruro  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$  formado provocándose la perforación de la tubería. Además, a aproximadamente 650 °C y suave velocidad de enfriamiento (propias de un proceso de soldadura) se produce a borde de grano una fase rica en hierro que origina una corrosión intergranular, picando las zonas adyacentes a las uniones soldadas. Estas tuberías pueden ser reemplazadas por otras de acero inoxidable austeníticos de alta performance (superausteníticos) o convencionales (serie 300) inhibidos que poseen entre ambas, una gran compatibilidad electroquímica y mecánica y excelente resistencia a la corrosión cuando hay circulación de agua de mar. Los inconvenientes que estos aceros presentan en aguas estancas (pitting y crevice) son evitables como también, la adherencia del "fouling" marino, la corrosión – erosión y la presencia de sulfuros. Además, se logra un importante ahorro económico y de material

**Palabras clave:** Corrosión – número de Reynolds – pasivante – austenítico – estabilizado

## Introducción – Consideraciones Generales

La intención de esta investigación apunta a reducir costos y a proteger los recursos naturales.

En cuanto al primer factor se reducirían costos importantes tales como, la reposición de estructuras y maquinarias corroídas, el empleo de metales y aleaciones resistentes a la corrosión, interrupciones en la operabilidad de los sistemas, merma de rendimiento, sobredimensionamiento y especialmente casos de pérdida de salud o vida por fallas imprevistas de piezas importantes debido a la corrosión.

En lo que se refiere a conservar las riquezas naturales se evitaría por sobre todo valiosas pérdidas de energía utilizadas en la producción y montaje de estructuras metálicas. (1)

Las aleaciones de base cobre con níquel son ampliamente usadas en la operación de plantas y equipos en ambientes marinos debido a que los materiales constructivos son capaces de soportar tanto los efectos corrosivos propios de una atmósfera salina como los que tienen lugar en sistemas de refrigeración por agua de mar usados en buques, submarinos y plantas "off-shore" entre otros, o sea que constituyen las aleaciones más adecuadas para la fabricación de piezas expuestas a la acción agresiva de los iones cloruros presentes en el agua de mar. (2)

Una manera de mejorar la resistencia a la corrosión de estas aleaciones es incrementar el contenido de níquel hasta un máximo de 40 % p/p, porque se incrementa la resistencia iónica de los filmes protectores de los productos de corrosión. Contenidos superiores al 40 % no registran variaciones apreciables. (3)

Pequeñas cantidades de hierro son adicionadas a fin de incrementar en el material su resistencia al "impingement attack". El agregado de manganeso produce el mismo efecto y neutraliza, además, la posible presencia de sulfuros. (4) Ciertas impurezas (en particular plomo, fósforo y azufre) deben ser cuidadosamente controladas para no reducir su ductilidad y evitar problemas durante el proceso de manufactura, fabricación y soldadura. (5)

Para aguas a baja velocidad y flujo laminar se observa un tipo de corrosión generalizada con picado y deniquelacion. Este tipo de corrosión selectiva puede ser evitado desplazando el potencial electroquímico del sistema + 0,3 V con respecto al potencial de corrosión (Ec.). (6, 7, 8)

El producto de corrosión normal del cobre y sus aleaciones es el óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); la adición de níquel permite obtener filmes más gruesos y más protectores estabilizando el óxido cuproso formado evitando su disolución. Cuando la estructura es polarizada a potenciales catódicos, por ejemplo mediante corriente impresa, el contenido de níquel en el óxido se incrementa y favorece la formación del complejo trihidroxo cobre (II) monocloruro  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$  el cual inhibe la velocidad de corrosión e incrementa la resistencia electrónica de los productos de corrosión. (9)

El cobre y el níquel forman una fase sólida altamente soluble cuando el contenido de este último es inferior al 32% o sea que forman una aleación con una estructura metalúrgica cúbica centrada en las caras de solución

sólida  $\alpha$  . El hierro puede segregarse como una segunda fase pudiendo producir picado si no permanece en solución sólida. (4)

Ahora bien, cuando la velocidad de circulación supera a la máxima permitida para los CuNiFe 90:10 que es de 10 pies/seg., cuando el Numero de Reynolds es superior a 2000, cuando hay presencia de burbujas de aire o de sólidos en suspensión y cuando en el sistema se encuentran tuberías con derivaciones en ángulo recto o agudo siendo el radio de curvatura adecuado de 5 diámetros se origina un tipo de corrosión (corrosión- erosión) que no produce cambios estructurales en la composición del electrolito pero si, deteriora el film pasivo formado desprendiéndolo una y otra vez disminuyendo progresivamente el espesor de la tubería llegando a perforarla. (10)

Además, a aproximadamente 650 °C y suave velocidad de enfriamiento (propias de un proceso de soldadura) se produce a borde de grano una fase rica en hierro: se forman microceldas que originan una corrosión intergranular que se traduce en un picado en zonas adyacentes a las uniones soldadas.(11) Este problema puede ser minimizado usando ánodos de sacrificio de acero dulce.(12)

En estas condiciones el reemplazo de las tuberías de cuproniquel con hierro se hacen necesarias; pudiéndose utilizar en su lugar otras de acero inoxidable austeníticos de alta performance (superausteníticos) o convencionales (serie 300) con molibdeno ya que este elemento actúa como inhibidor de la corrosión en agua de mar.(10) Este tipo de aceros inoxidables se considera los mas apropiados ya que poseen una fuerte compatibilidad electroquímica, una inmejorable resistencia al picado y una velocidad de circulación permisible; variables estas que se comprobaran mas adelante.

Los aceros inoxidables austeníticos (AIA) constituyen una aleación ternaria Hierro-Cromo-Níquel y contienen entre un 11 y un 27 % de cromo y desde un 7 a un 40 % de níquel. (13)

La fase austenítica es estable entre temperaturas menores a las del ambiente y los 1300 °C aproximadamente y corresponden a una estructura cristalina cubica centrada en las caras, muy dúctil y tenaz (FCC, Fe  $\chi$ ). Esto se debe a la presencia de níquel que posee una estructura cristalina FCC. (14)

Los AIA presentan un excelente comportamiento frente a la corrosión cuando su estructura es totalmente austenítica, es decir cuando los carburos de cromo complejos que en determinadas condiciones precipitan, se encuentran totalmente disueltos en solución sólida con la austenita, ello es debido a que todo el cromo esta disuelto en la fase  $\chi$ , aumentando así su resistencia a la corrosión. La solución de los carburos se logra por tratamientos térmicos de ablandamiento, calentando a 1000 °C aproximadamente seguido de un enfriamiento rápido.

Existe una excelente correlación entre parámetros composicionales, microestructurales y de resistencia a la tracción y a la tensión de fluencia. Esta ultima no es afectada por el espaciado entre maclas ya que la energía de fallas de apilamiento es casi nula; lo opuesto ocurre con la rotura por tracción donde el espaciado entre maclas y en consecuencia la energía de fallas de

apilamiento son importantes. Otro parámetro a tener en cuenta en la rotura por tracción es el tamaño de grano.

Por su alta conformidad y soldabilidad son particularmente versátiles siempre que se realice una correcta elección del proceso de soldadura y del metal de aporte.

Las aplicaciones criogenicas de estos aceros son destacables dada la gran estabilidad de la estructura austenitica ( $Fe \chi$ ) y su apreciable resistencia mecánica, además no presentan magnetismo y endurecen rápidamente por trabajado. (15)

Es importante destacar, además que los aceros inoxidable austeniticos no posee un limite máximo de velocidad; pero si un limite mínimo de velocidad de circulación igual a 5 ft/seg. o sea 1,524 m/seg. (10)

## **PARTE EXPERIMENTAL**

La viabilidad del reemplazo de tuberías de CuNiFe por otras de acero inoxidable austenico tiene tres variables a comprobar. Ellas son: compatibilidad electroquimica, velocidad de circulación del agua de mar adecuada para evitar la adherencia del macro y micro "fouling marino" y "crevice corrosion" o corrosión en rendijas y picado en aguas con velocidad de circulación cero.

### **Compatibilidad electroquimica**

Es vital la semejanza galvánica existente entre las dos especies metálicas ya sea en condiciones estáticas como dinámicas.

En agua de mar natural estanca, los AIA (AISI 316) poseen un potencial electroquimico de  $-178$  mV frente a un ECS comparado con  $-198,4$  mV de un cuproniquel con hierro 90:10. Esta medición fue llevada a cabo en el Laboratorio de Corrosión del Arsenal Naval Puerto Belgrano; algunos corrosionistas señalan que a bajas velocidades de flujo o en aguas poco aireadas el AISI 316 puede exhibir un potencial cercano a  $-500$  mV.

En agua de mar natural a una velocidad de circulación de 4 m/seg. y flujo turbulento, el potencial electroquimico del AISI 316 es de  $-180$  mV frente a un ECS contra  $-280$  mV de un cuproniquel con hierro en las mismas condiciones. (16)

## **Evitabilidad de depósitos calcáreos**

En 1982 R. Lewis publico en USA un articulo donde se enunciaba que a velocidades de circulación iguales o superiores a 5 m/seg. no se producían depósitos calcáreos en las paredes de tuberías de aleaciones de base hierro.(17)

Esta excelente enunciación (evita la clorinacion del agua de mar) fue corroborada en el Laboratorio de Corrosión del Arsenal Naval Puerto Belgrano en un sistema de circulación de un solo paso que utiliza agua marina que toma y devuelve al mar. La velocidad de circulación fue medida con un flujometro ultrasónico que actúa por efecto Doppler.

Esta medida nos indica que para un mismo caudal (Q) el diámetro interno (DN) de la tubería de acero inoxidable austenitico será menor lo que redunda en un ahorro importante de material y por ende económico. O sea que, si el Q se mantiene constante y la velocidad de circulación aumenta a 5 m/seg. el DN de la tubería acero inoxidable austenitico, tomando como base una de DN 80 de cuproniquel con hierro, será como mínimo de 66,93 mm. DN = 66,93 mm.

La Norma ASTM A 312 establece que el espesor de pared de estas tuberías será de aproximadamente 2,9 mm. (18)

## **Corrosión por picado y en rendijas en aguas de mar estanca**

Los AIA, en agua de mar estanca o circulando a baja velocidades (menor a 1,524 m/seg. ) son susceptibles a ataques por corrosión en rendijas o por picado. Para el picado la formula PRE (Equivalente de resistencia al picado), que debe ser igual o superior a 40, nos orienta sobre este tipo de ataque corrosivo. (19)

$$PRE = \% Cr + (3,3 \% Mo) + (30 \% N)$$

Los aceros inoxidables austeniticos de alta performance superan con amplitud los 40 puntos debido fundamentalmente a la presencia de nitrógeno en su composición química y a la existencia de efectos sinérgicos entre este elemento y el molibdeno. (20)

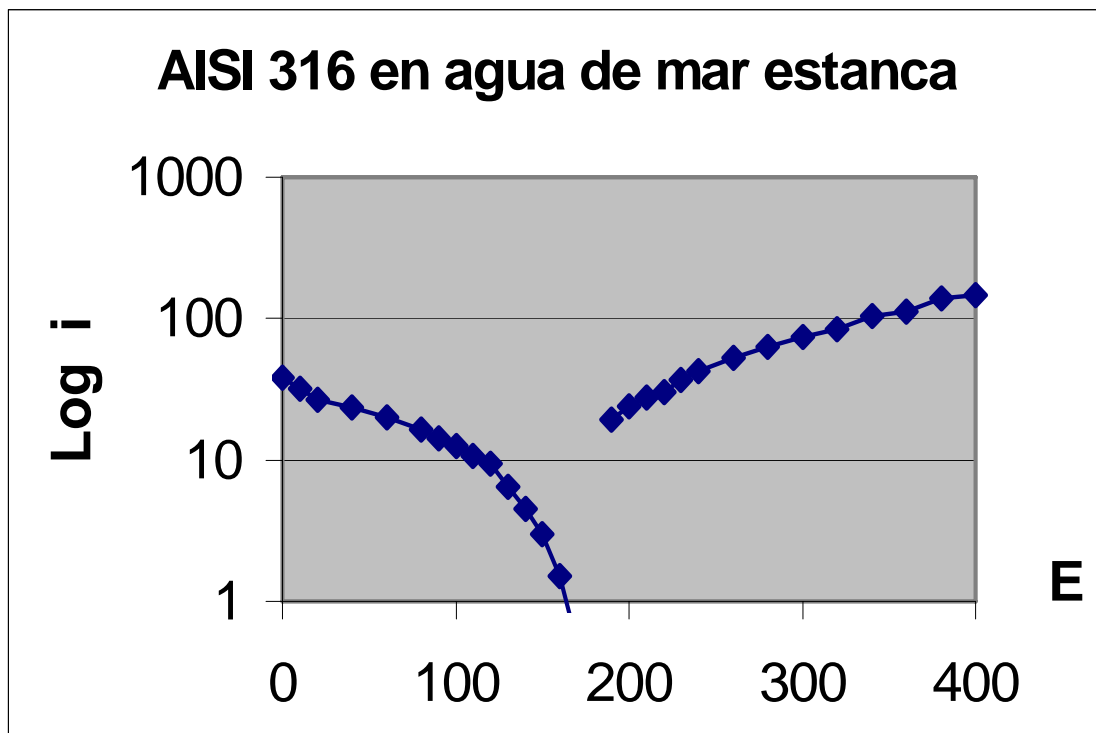
Los aceros inoxidables austeniticos convencionales no poseen un puntaje igual o superior a 40 (en el caso del AISI 316, el PRE es aproximadamente igual a 28) por lo que presentan una velocidad de corrosión de picado que puede ser obtenida a través del procedimiento de extrapolación por Tafel (21), (se gráfica el logaritmo de la densidad de corriente vs el potencial), mientras que en el trazado de las curvas de polarización fue utilizado el método potencocinetico. Este estudio fue llevado a cabo con la colaboración del Departamento de Físicoquímica de la Universidad Nacional del Sur.

El estudio electroquímico fue realizado en una celda de vidrio borosilicatado que contenía 350 ml, de agua de mar natural aireada de la dársena de Puerto Belgrano, a temperatura ambiente (25 °C) siendo su pH de 7,6 y el contenido de Oxígeno de 6,19 ppm. medido usando el método de Winkler.

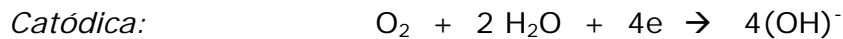
Las variables como temperatura, concentración, velocidad de flujo, etc. que pueden afectar la velocidad de corrosión se mantuvieron constantes, a fin, en primer lugar, de controlar todos aquellos parámetros que tienen algún efecto sobre el proceso de corrosión y, en segundo lugar, asemejar el conjunto celda – electrodo de trabajo a las condiciones reales de servicio.

Un electrodo de Platino y uno de calomel saturado (ECS) fueron usados como contraelectrodo y electrodo de referencia respectivamente. Este último se encuentra saturado en una solución 4 M de cloruro de potasio y fue colocado a aproximadamente 1,5 mm. de la superficie del electrodo de trabajo, no utilizándose tubos capilares; ya que la caída ohmica del potencial debido a la resistencia de la solución no era importante, puesto que se trabajó con bajas densidades de corriente, no produciéndose interferencias en la distribución de la misma sobre el electrodo de trabajo en cuestión.

En la obtención de las curvas de polarización se fue variando el potencial en escalones de igual valor y se esperó siempre el mismo tiempo antes de leer la corriente; para ello cada electrodo de trabajo fue colocado en la solución y polarizado potencioestáticamente dentro de los 15 minutos de inmersión, usando un potencioestado EGG Princeton, modelo 3417 (+/- 30 V – 1 A). Primeramente se midió el potencial a circuito abierto y luego se polarizó catódica y anódicamente a intervalos de 70 segundos entre cada polarización.



Las reacciones anódica y catódica que se produjeron en las interfaces antes mencionadas son:



La presencia de oxígeno disuelto posibilita la corrosión de la especie, no siendo viable la reacción catódica de reducción de iones  $\text{H}^+$ . Los potenciales de corrosión se ubicaron del lado noble con referencia a la evolución de  $\text{H}_2$ .

La probeta de acero inoxidable AISI 316 posee un potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) de  $-103 \text{ mV}$  frente a ECS y una velocidad de corrosión (VC) de  $12,10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  lo que equivale a  $30,225 \text{ mdd}$  (miligramos de desgaste por día y por decímetro cuadrado) o  $0,138 \text{ mm}$ . de penetración por cada año de presencia continuada del electrolito estanco; si anteriormente mencionamos que la tubería en estudio posee  $2,9 \text{ mm}$ . de espesor se necesitarían más de 21 años para la perforación de la tubería.

Con referencia a la corrosión en rendijas, esta posee un Equivalente de resistencia a la crevice corrosión (CCRE) muy similar al PRE antes mencionado, por lo que los aceros inoxidables austeníticos de alta performance quedan excluidos de este tipo de ataque corrosivo. (22)

Los aceros inoxidables austeníticos convencionales presentan el mismo inconveniente que en la corrosión por picado pero el autor John Sedriks en su libro *Corrosion of Stainless Steels* nos indica que la probabilidad de iniciación de la crevice corrosión en agua de mar estanca a  $15 \text{ C}$  para un AISI 316 es del  $2 \%$  y que la profundidad máxima de ataque para el mismo acero es de  $0,03 \text{ mm}$ . (23)

## **Conclusiones**

- \*-. El reemplazo de las tuberías de Cuproniquel con Hierro que conducen agua de mar natural es viable. Estas deben ser sustituidas por otras de acero inoxidable de estructura austenítica.
  
- \*-. Los aceros inoxidables austeníticos de sustitución deben poseer una velocidad de circulación igual o superior a  $5 \text{ m/seg}$ .
  
- \*-. Los aceros inoxidables austeníticos de alta performance o superausteníticos no presentan ningún tipo de inconveniente para el reemplazo, mientras que en caso de los AIA convencionales se recomienda el uso del AISI 316 estabilizado o del AISI 316L. Una de las ventajas del uso de estos AIA convencionales es su fabricación nacional.

## Referencias

- 1-. Uhlig H. "Corrosion and its control" EE.UU. J. Wiley & sons Inc
- 2-. Bradley J. "Recent developments in copper base alloys for naval applications" International Metallurgical Review 17, 1972
- 3-. North R. "The influence of corrosion products in CuNi alloys" U. K. Corrosion Science 10, 1971
- 4-. Metals Handbook – Phase Diagrams EE. UU. 1982
- 5-. Uhlig H. "Corrosion Handbook" EE.UU. J. Wiley & sons 1971
- 6-. Efirid K. "Potential-pH Diagram for 90:10 and 70:30 CuNi in Seawater" EE. UU. Corrosion 31, 1975
- 7-. Jones D. "Analysis of Cathodic Protection" EE. UU. Materials Performance 1973
- 8-. Crenell J. "Cathodic Protection: Some Uncertainties" EE.UU. Materials Performance 21, 1981
- 9-. Blundy R. – Prior M. "The potential dependence of reactions products on CuNi alloys" U. K. Corr. Science 12, 1972
- 10-. La Que Marine Corrosion Causes and prevention EE. UU. J. Wiley & sons 1975
- 11-. Simoncini P.– Sánchez M. "Efecto de la temperatura sobre las transformaciones metalúrgicas de las aleaciones CuNi" XXII IACChE 2006 – V CAIQ
- 12-. Simoncini P. "Mild Steel Sacrificial Anodes in Copper Base Alloys (CuNiFe). Applied Investigation in Sea Water Refrigerated Systems" 1<sup>st</sup> Mexican Congress. Mexico 1990
- 13-. Calvo Rodes R. "Prontuario Metalotecnico" España 1978
- 14-. Barret H.-Massalski N. "Structure of Metals" McGraw-Hill Series 1978
- 15-. Shewmon R. "Transformations in Metals" McGraw-Hill Series 1981
- 16-. Metal Handbook
- 17-. Jones D. "Analysis of Cathodic Protection Criteria" EE.UU. Corrosion 1976
- 18-. Normas ASTM Part 1 Ferrous Metals EE.UU. 1980
- 19-. Todd B.- Oldfield J. "The Use of Stainless Steels and its Alloys in Desalinization Plants" Inter. Maritime Conference Bahrain 1984
- 20-. Fukuzuka T. "Relationships of Service Conditions in Seawater" 99<sup>th</sup> Japan Steel Association Convention 1980
- 21-. EG&G Princeton Applied Research "Application Note Corr" EE.UU. 1980

- 22-. Andersson D. "Statical Aspects of Crevice Corrosion in Seawater" ASTM STP-576 EE.UU. 1976
- 23-. Sedriks J. Corrosion of Stainless Steels EE. UU. J. Wiley & sons 1975