

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS TRANSFORMACIONES METALURGICAS DE LAS ALEACIONES CUPRONIQUEL

ING. PEDRO SIMONCINI

Resumen

La gran mayoría de plantas y equipos ubicados en ambientes marinos utilizan por lo general aleaciones base cobre con níquel porque son las más adecuadas para soportar los embates corrosivos propios del aire de mar como así también de los sistemas de refrigeración con agua marina usados en buques, submarinos y plantas “*off-shore*” entre otros. De esta manera el mantenimiento y las salidas de servicio activo por este inconveniente en función del tiempo pasarían por un mínimo debido fundamentalmente a la experiencia y aplicación de principios básicos de diseño, gestión, fabricación, instalación, etc.

Pequeñas cantidades de hierro (Fe) son adicionadas a los cuproníqueles a fin de aumentar la resistencia del material a la erosión y al ataque por choque.

Dado que los daños por corrosión frecuentemente se producen en los cuproníqueles con hierro en tuberías laminadas en caliente y en la zona afectada por el calor de uniones soldadas (ZAC), el estudio se orientó a analizar el efecto de la temperatura sobre las transformaciones metalúrgicas de estas aleaciones.

Se utilizó microscopía óptica (blanco y negro y color), microscopía electrónica (SEM) y dispersión por rayos X (EDX) con la finalidad de analizar la microestructura de las diferentes muestras de aleaciones cuproníquel con hierro expuestas a diferentes temperaturas y tiempos. Asimismo se utilizaron métodos voltamétricos a fin de medir la velocidad de corrosión en agua de mar natural estanca o bien con diferentes velocidades de flujo.

Se identificó el precipitado de una fase intermetálica rica en hierro en los bordes de grano que es muy susceptible a la corrosión localizada y que por ende actúa en desmedro de la performance de la aleación en servicio.

Palabras Clave: cuproníquel – microestructura - temperatura - precipitado – borde de grano

Abstract

The great majority of plants and equipments located in marine environments use, in general, copper base with nickel alloys because they are the most capable of bearing the typical effects of the sea air as well as those of the refrigeration systems using marine water in ships, submarines and "offshore" plants between others. In this way the maintenance and out of active service periods as a consequence of this inconvenient, are reduced to a minimum and this is fundamentally due to the experience and application of basic principles of design, management, manufacture, installation, etc.

Small amounts of iron (Fe) are added to Cu – Ni alloys to increase the material resistance to erosion and impingement attack. As corrosion failures are reported for Cu-Ni-Fe alloys in sea water, for example for hot rolled pipes and in the welded-joints hot affected zones (HAZ), studies are conducted to analyze the effect of temperature on the metallurgic transformations of these alloys. Optical Microscopy (black and white, and colour), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray (EDX) were applied to analyze the microstructure of test pieces of Cu-Ni-Fe alloys, which have experienced different heat exposures. Furthermore, their corrosion rates were measured in quiet natural sea water or flowing at different flow rates sea water by voltametric methods.

A discontinuous precipitate of an intermetallic phase at grain boundaries was identified as the responsible of the in service alloy degraded performance.

Keywords: cupronickel – microstructure – temperature – precipitate – grain boundaries

1-. Introducción

La gran mayoría de plantas y equipos ubicados en ambientes marinos utilizan por lo general aleaciones base cobre con níquel porque son las más adecuadas para soportar los embates corrosivos propios del aire de mar como así también de los sistemas de refrigeración con agua marina usados en buques, submarinos y plantas "off-shore" entre otros. De esta manera, el mantenimiento y las salidas de servicio

activo por este inconveniente en función del tiempo pasan por un mínimo debido, fundamentalmente, a la experiencia y aplicación de principios básicos de diseño, gestión, fabricación, instalación, etc. Estas aleaciones son las más apropiadas para la fabricación de accesorios expuestos a la acción agresiva de iones presentes en el agua de mar. (1)

Si observamos el comportamiento en una representación gráfica del contenido de níquel (expresado en por ciento de peso en peso (% p/p)) en función de la resistencia a la corrosión expresado en unidades de tiempo vemos que hasta un máximo de $m = 35\% \text{ p/p}$ responden a una función matemática irracional y que contenidos superiores de este elemento no registran variaciones (2) o sea que $y = x^{1/2}$ para valores de x entre 0 y m e $y = k$ para valores de x superiores a m .

El hierro es adicionado con el fin de incrementar la resistencia a la erosión y al ataque por choque (3); el plomo, el fósforo y el azufre, que se encuentran como impurezas deben ser controladas para mantener constante su ductilidad y así evitar, inconvenientes durante su manufactura, fabricación y soldadura. (4).

Cobre y níquel forman una fase sólida altamente soluble o sea que forman una aleación con estructura metalúrgica de solución sólida α homogénea, cúbica de cara centrada.

En cuanto a la presencia de Fe en la aleación, hay que señalar que si este elemento no es retenido como solución sólida puede segregarse como una segunda fase, con la posibilidad de producir picado en la aleación.

Algunos autores (5, 6, 7) informaron que en los bordes de grano de la zona afectada por el calor de la soldadura (ZAC) tiene lugar la precipitación de una fase rica en hierro que conduce a un rápido ataque intergranular adyacente a las uniones soldadas, aunque este problema puede ser minimizado usando ánodos de sacrificio de acero suave.(8)

Las microestructuras de las uniones soldadas y de los tubos laminados en caliente se estudian para determinar la presencia de un precipitado discontinuo de una fase intermetálica en los bordes de grano mediante microscopía óptica (blanco y negro y color), microscopía electrónica (SEM) y dispersión por rayos X (EDX).

Además, la velocidad de corrosión de las piezas testeadas fueron medidas con métodos voltamétricos en agua de mar natural quieta o bien fluyendo a diferentes velocidades

Para aguas a baja velocidad y flujo laminar se observa un tipo de corrosión generalizada con picado y deniquelación la que puede ser evitada desplazando el potencial electroquímico del sistema positivamente con respecto al valor del potencial de corrosión (Ec.). (9, 10, 11).

El producto de corrosión normal del cobre y sus aleaciones es el óxido cuproso (Cu_2O); la adición de níquel permite obtener filmes más gruesos y protectores, estabilizar al óxido cuproso formado y evitar su disolución. Cuando la estructura es polarizada a potenciales catódicos, 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. (11).

El espesor de estos films es del orden de los 4400 Å, además, sus películas son adherentes, protectores, y por lo general de color marrón o marrón verdoso. Estudios de corrosión por pérdida de peso en agua de mar mostraron que su película protectora mejora con la velocidad de corrosión. Esta última se redujo de 0,5 mpy a aproximadamente 0,05 mpy en alrededor de 6 años (12.)

Este trabajo está estructurado de la siguiente manera: En la sección 2 se describen las aleaciones utilizadas; los procedimientos experimentales para llevar a cabo microscopía óptica, electrónica y estudios electroquímicos se presentan en la sección 3; los resultados experimentales se discuten en la sección 4 y las conclusiones se abordan en la sección 5.

2.- Descripción del Material

El material estudiado es una parte de una tubería laminada en caliente de cuproníquel con hierro de 100mm de diámetro nominal y 2.5mm de espesor de pared ubicada en circuitos refrigerados con agua de mar.

Mediante técnicas de espectrometría de emisión y de emisión por plasma, se realizaron una serie de análisis determinándose la siguiente composición química: Cu 88.61 %, Ni 9.28 %, Fe 1.50 %, Mn 0.59 %, Otros 0.02 %.

La composición química del material se ajusta a las especificaciones de la norma UNS C 70600 y DIN 17664, y las propiedades mecánicas corresponden a la norma DIN 17671 y a la DIN 85004.

Se obtuvieron diferentes muestras del tubo. Algunas de ellas se localizaron en zonas alejadas a la ZAC siendo éstas consideradas como muestras estándar. Las demás corresponden a uniones soldadas.



Figura N° 1: Tubería de cuproníquel laminada en caliente

3-. Procedimiento Experimental

3 - a-. Microscopía

En la preparación de probetas se utilizó la técnica de desbaste y pulido mecánico; para éste ultimo papeles abrasivos de carburo de silicio 00 y 0000 mientras que el pulido final se realizó con pasta de alúmina de una micra. Además los reactivos químicos recomendadas por *Petzow* (13), para microscopía óptica blanca y negra y *Beraha* y *Shpigler* (14) para la color son usados para revelar la microestructura.

Las micrografías fueron obtenidas usando un microscopio óptico UNIÓN modelo NUM equipado con luces de tungsteno y de xenón, usando magnificaciones entre 50X y 1000X. También las técnicas SEM y EDX fueron aplicados a las mismas muestras.

3 – b-. Técnicas Electroquímicas

Los estudios electroquímicos fueron realizados en una celda de vidrio borosilicatado que contenía 350 cm³ de agua de mar natural aireada de la dársena de Puerto Belgrano, como electrolito.

La temperatura era la ambiente (25° C), su pH 7.4 y el contenido de oxígeno es 6.2 ppm medido por el método de Winkler.

Todas las variables (temperatura, concentración, velocidad de flujo) que afectan a la velocidad de corrosión se mantuvieron constantes.

Un electrodo platino y un electrodo de calomel saturado (SCE) fueron usados como contra electrodo y electrodo de referencia, respectivamente. El último es saturado en una solución 4M de KCL y se localizó a 1.5mm del electrodo de trabajo.

En el trazado de las curvas de polarización se utilizó el método potenciocinético y para la determinación de la velocidad y potencial de corrosión los diagramas de extrapolación por Tafel. (15)

Cada electrodo de trabajo se colocó en el electrólito y fue polarizado potencioestáticamente dentro de los 15 minutos de inmersión, usando un potencioestado LYP modelo M10. Primeramente se midió el potencial de circuito abierto y luego se polarizo catódica o anódicamente a intervalos de 50 segundos entre cada polarización.

El estudio en condiciones fluidodinámicas se llevó a cabo en un sistema de circulación de un solo paso (21) que utiliza agua marina, que toma y devuelve al mar. El mismo esta construido con tubos de polipropileno de 75mm de diámetro nominal con bombas y válvulas en serie para regular la velocidad y el flujo de agua de mar circulante.

En este experimento se utilizó un electrodo de zinc electrolítico que sustituye al electrodo de calomel saturado (SCE).

4-. Resultados y Discusión

4 – a-. Microscopía óptica

En la Figura N° 2, la microestructura de la muestra patrón se representa mediante microscopía de color.

En la imagen, la estructura responde a una aleación de cobre-níquel-hierro caracterizada por granos equiaxiados de solución sólida alfa ($SS\alpha$), algunos de ellos deformados por el trabajo en caliente.

La Figura N° 3 muestra una zona de uniones soldadas en una tubería de aleación de cobre-níquel-hierro. La altura de estas sobremontas cumple con la norma DIN 85004. Se visualiza una zona de transformaciones metalúrgicas en cada unión soldada como consecuencia de los ciclos térmicos variables debido a la potencia térmica aportada y a la fuente de energía externa utilizada. El resultado es una fusión localizada de los materiales que van a ser soldados seguida por una etapa de enfriamiento.

En la microestructura de la zona afectada por el calor (ZAC), Figura N° 4, se puede observar un aumento importante en el tamaño del grano con respecto a la probeta original (muestra patrón) y la presencia de precipitados en el interior y en los bordes de los granos.

La temperatura fue de aproximadamente $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ acompañada de una lenta velocidad de enfriamiento.

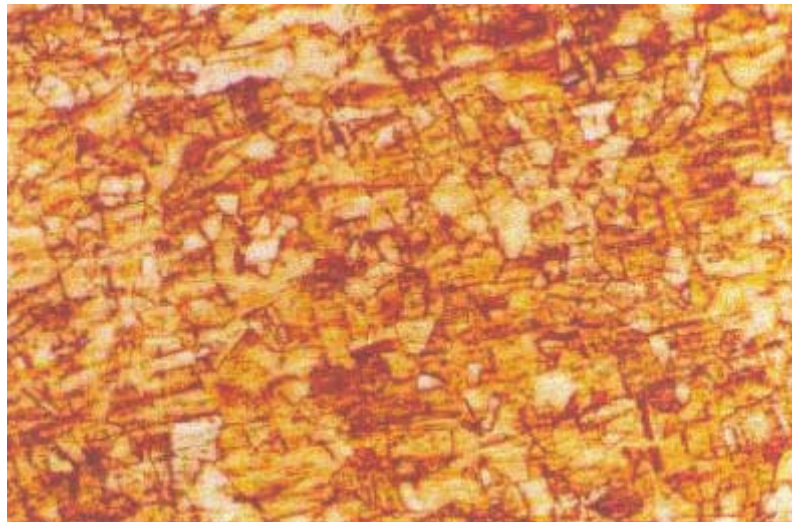


Figura N° 2: Microestructura de la muestra patrón
(Pre-ataque: persulfato de amonio Ataque: Tiosulfato de Sodio 50X)



Figura N° 3: Uniones soldadas en tuberías de cuproníquel

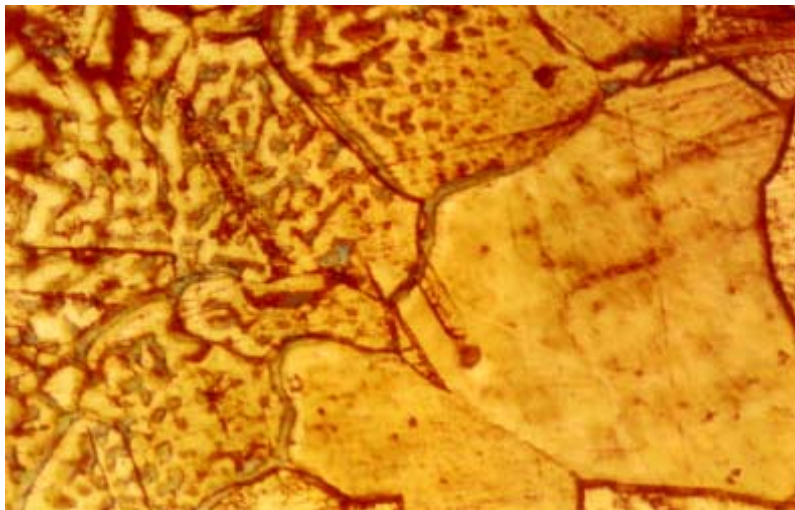


Figura N° 4: Microestructura de la unión soldada
(Pre-ataque: Persulfato de amonio Ataque: Tiosulfato de amonio 800X)

4 -b-. Microscopía Electrónica y dispersión por rayos X

Se utilizó microscopía electrónica con un aumento de 1200X para estudiar las secciones de soldadura de la tubería. En la figura N° 5 se observa una imagen bien definida de la aleación, la interfaz y el metal de soldadura en la zona afectada por el calor.

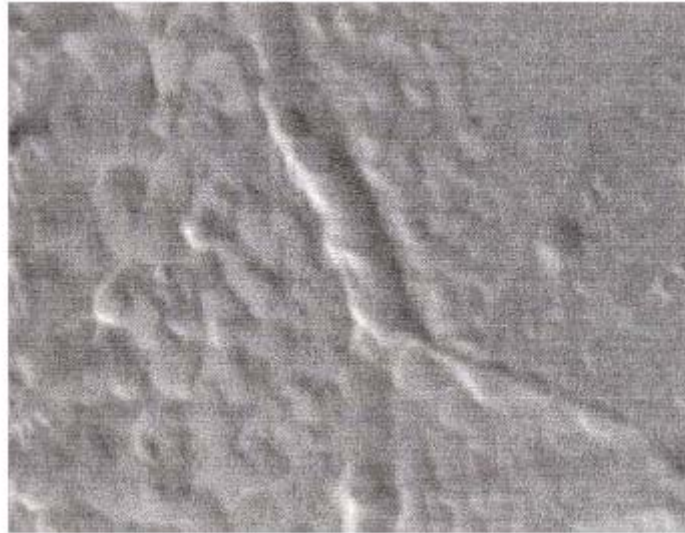


Figura N° 5: Aleación-Interfase-Metal de soldadura

⊠ Los resultados de un análisis semicuantitativo realizado por medio de Difracción de rayos X se representan en los espectros de las Figuras N° 6 y N° 7.

Ellos muestran el porcentaje de hierro en el interior de los bordes de grano para la muestra patrón y la muestra de la zona adyacente a la unión soldada respectivamente.

La muestra patrón presenta 1,232% (p/p) de hierro en el interior de los bordes de grano mientras que este porcentaje aumenta a 1,45% en peso en los granos en la zona afectada por el calor cercana a la unión soldada. Esto corresponde a un incremento del 17,69% en peso de hierro.

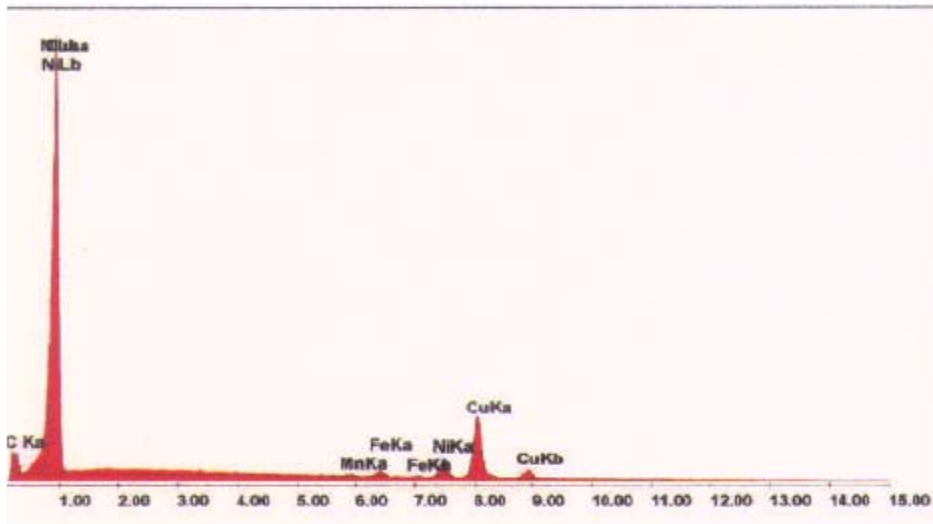


Figura N° 6: Espectro de la muestra patrón

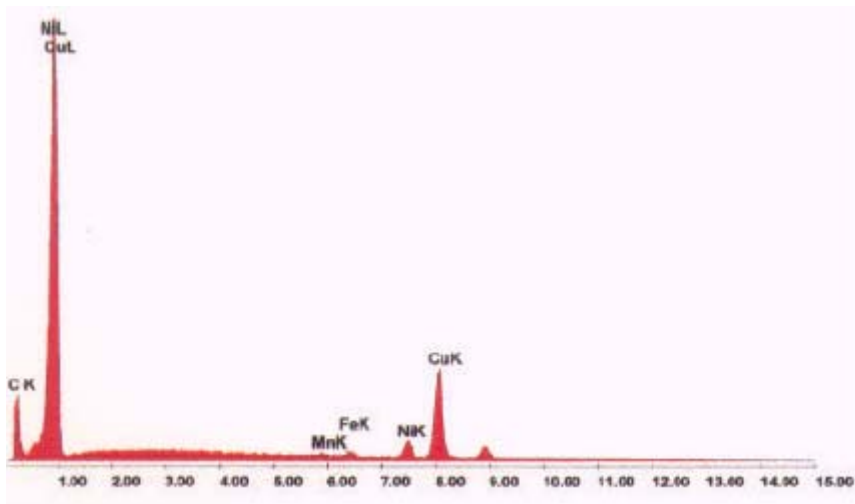
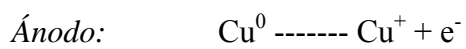
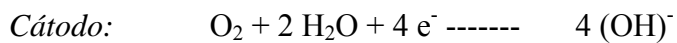


Figura N° 7: Espectro de la unión soldada

4 – c-. Análisis electroquímico

Las reacciones anódicas y catódicas que se produjeron en las interfases son:



La presencia de oxígeno disuelto posibilita la corrosión de la especie, no siendo viable la reacción catódica de los iones H^+ .

Los iones Cu^+ , en la reacción anódica, forman un film protector de Cu_2O .

Para agua de mar quieta, se obtienen los siguientes resultados para la muestra patrón: Potencial de corrosión (E_c) = - 186 mV vs. ECS, velocidad de corrosión (VC)= $4,50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o 1.913 mils por año (mpy) lo que se muestra en la figura. 8.

En cuanto a la sección soldada de la tubería, los valores correspondientes al mismo tipo de experimento son: E_c = - 211 mV vs. SCE, CV = $15,69 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o 6,61mpy como puede verse en la figura. 9.

Además se obtuvieron curvas de polarización a diferentes caudales de agua de mar (20, 35 y 50 l / min.) no existiendo cambios importantes en los potenciales de corrosión y en las velocidades de corrosión con respecto a las condiciones estacionarias.

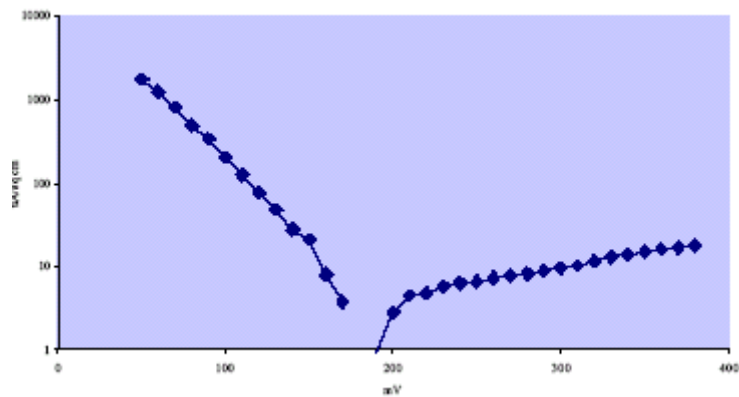


Figura N° 8 Curva de polarización de la muestra patrón

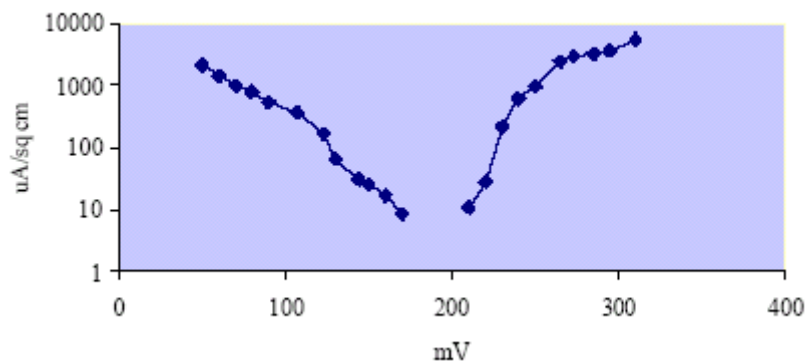


Figura N° 9 Curva de polarización de la unión soldada

5-. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante microscopía óptica, microscopía electrónica y difracción de rayos X confirman la existencia de un precipitado discontinuo de una fase intermetálica en los límites de grano que es una fase rica en hierro.

En cuanto al efecto de la temperatura en las transformaciones metalúrgicas de las

aleaciones de cuproníquel con hierro observamos que si la muestra se calienta y luego es enfriada lentamente precipita la fase rica en hierro en los bordes de grano. En estos casos, mayores temperaturas originan mayores segregaciones de hierro tal como puede deducirse de los espectros EDX.

La susceptibilidad a la corrosión general y localizada aumenta con la presencia de precipitados ricos en hierro en los límites de grano, como indican las curvas de polarización.

Las velocidades de flujo no afectan significativamente este comportamiento.

Aunque este estudio se realiza para las tuberías laminadas en caliente y uniones soldadas, similares resultados pueden aplicarse a otros componentes de aleaciones de cuproníquel con hierro sujetos a un calentamiento y a una lenta velocidad de enfriamiento.

Referencias

- 1-. ANDERSSON, David. *Statistical Aspects of Crevice Corrosion in Seawater*. ASTM STP-576 EE.UU. 2da ed, 1976.
- 2-. BARRET, H.; MASSALSKI, N. *Structure of Metals*, 1ra ed. EE. UU. : McGraw-Hill Series, 1978
- 3-. MATSUMURA M. Mechanism of erosion corrosion of Cu-Ni Alloys *Corrosion Science* (10), 184 p., 1974.
- 4-. UHLIG, Herbert *Corrosion and its control*. 5ta ed. EE.UU.: J. Wiley & sons Inc, 1992 . 264 p.
- 5-. Frick, J. P., Scharfstedin, T. M., Parrill, T. M., Haaland, G. . *Corrosion of 90:10 Cupronickel Alloys in Seawater Systems*. *J. Met.*, 37, 28 (1985)
- 6-. Campbell, S. A., Radford, G. J. W., Tuck, C. D. S., Barrer, B. D. *Corrosion and Galvanic Compatibility Studies of a High-Strength Copper-Nickel Alloy*. *Corrosion*, 58. (2003)
- 7-. Melchers R. *Temperature Effect on Seawater Immersion Corrosion of 90:10 CuNi Alloy* *Corrosion* 5 440 p., 2001
- 8-. Simoncini Pedro Mild Steel Sacrificial Anodes in Copper Base Alloys (CuNiFe). Applied Investigation in Sea Water Refrigerated Systems *1st Mexican Congress*. Mexico 1990
- 9-. EFIRD, Kurt. "Potential-pH Diagram for 90:10 and 70:30 CuNi in Seawater". *Corrosion* (31): 216 p. 1975.

- 10-. BLUNDY, R.; PRIOR , M. “*The potential dependence of reactions products on CuNi alloys*”. *Corrosion Science* (12), 286 p., 1972.
- 11-. EFIRD, Kurt. “*Potential-pH Diagram for 90:10 and 70:30 CuNi in Seawater*”. *Corrosion* (31): 216 p. 1975.
- 12-. Tuthill A. *Guidelines for the Use of Coppers Alloys in Seawater Materials Performance* (26):12 p. 1987
- 13-. Petzow G. *Metallographic Etching* ASM 1975
- 14-. Beraha, E., Shpigler, B. *Color Metallographic* ASM. 1977
- 15-. EG&G, *Princeton Applied Research*. Application Note Corrosion, EE.UU.: 1980.