

Corrosión por picaduras de una tubería de acero al carbono

G. Fernández (*); J. I. Verdeja (*); J. A. Perosanz (**)

(*) Dpto. C. de los Materiales e I. Metalúrgica. Escuela de Minas. Universidad de Oviedo

(**) Escuela de Minas. Universidad Politécnica de Madrid

Resumen

Se analiza la corrosión por picaduras, detectada en una tubería de acero que formaba parte de unas instalaciones portuarias de descarga y almacenamiento de productos petrolíferos refinados, proponiendo medidas para alargar su vida en servicio.

Abstract

We analyze the pitting corrosion process of a carbon steel pipe utilized for refined oil transport from a dock ship to the containers for distribution. Measures are proposed to enlarge its service life.

1. Introducción

La corrosión por picaduras es uno de los tipos de corrosión localizada más comunes y peligrosas, de entre aquellos que se dan en medios acuosos. En la industria química la corrosión localizada es la causa principal de fallos en servicio, y se estima que es origen de al menos un 90 % de los daños motivados por la corrosión. La corrosión por picaduras constituye un tipo de daño especialmente grave, a causa de la rapidez con la que puede llegar a provocar la perforación de la sección metálica afectada. Por otra parte, la dificultad de prever tanto su aparición, como su velocidad de propagación hace difícil su toma en consideración a la hora de efectuar un diseño.

La corrosión por picaduras se caracteriza por un ataque corrosivo extremadamente localizado. En otras palabras, puede decirse que se trata de un ataque que afecta a zonas relativamente pequeñas en comparación con la superficie expuesta. Si se produce corrosión sobre un área de metal relativamente pequeña que actúa como ánodo, el ataque progresa en profundidad, y la picadura resultante se describe como profunda. Si por el contrario, el área de ataque es más amplia, y no tan profunda, la picadura se denomina superficial. La magnitud de las picaduras se expresa generalmente por medio del término «factor de picadura», factor que se define como la relación entre la profundidad media de las

picaduras y el espesor promedio perdido por corrosión generalizada, determinado este último por la pérdida de peso experimentada por la muestra, Fig. 1. Según esto, a un fenómeno de corrosión generalizada o uniforme le corresponde un «factor de picadura» de la unidad.

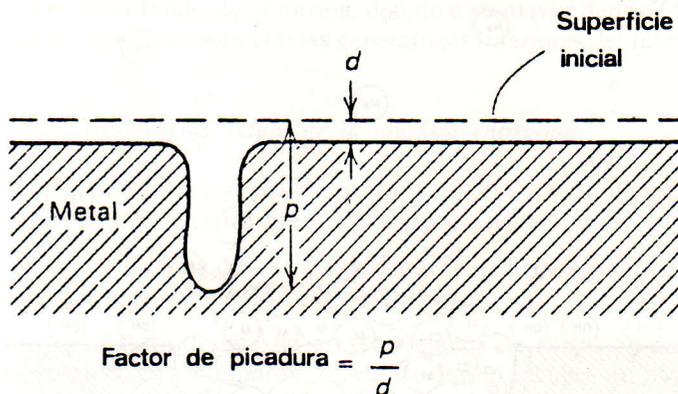


Figura 1.—Definición del «factor picadura».

La corrosión por picaduras se presenta en los metales y aleaciones más comúnmente utilizados. El acero enterrado en el suelo, así como en agua de mar, se corroe con formación de picaduras superficiales, en tanto que los aceros inoxidables en agua de mar presentan picaduras profundas; el Aluminio tiende a picarse en disoluciones acuosas con cloruros; los bronce al Aluminio sufren ataque por picaduras en aguas contaminadas. En ambientes que contienen concentraciones apreciables de cloruros o bromuros muchos materiales inoxidables (por ejemplo, aleaciones base Hierro, base Níquel, base Cobalto, o base Titanio) tienden a corroerse formando picaduras profundas. Iones tales como tiosulfato también pueden provocar picaduras en aceros inoxidables. Los medios en los cuales no se presenta corrosión por picaduras son aquellos en los que no se produce pasivación del metal afectado, como es el caso de disoluciones desaireadas, con cloruros metálicos no oxidantes (por ejemplo, cloruro estannoso, cloruro de Níquel, etc.); sin embargo, en estos medios la corrosión uniforme o generalizada puede ser apreciable.

CORROSION POR PICADURAS

El origen de la corrosión por picaduras está en la rotura de la capa pasivante, rotura que determina la aparición de zonas activas en la superficie del metal, y que va seguida por la formación de una pila electroquímica. El ánodo de esta pila es un área pequeña de metal activo, mientras que el cátodo es un área considerable de metal pasivado. La diferencia de potencial, generalmente amplia, de esta pila (por ejemplo, 0,5 V para los aceros inoxidable de la serie 300) motiva un considerable flujo de corriente, y una rápida disolución del ánodo. Por otra parte, el metal pasivado, resistente a la corrosión, que rodea al ánodo, y el carácter activador de los productos de corrosión, formados en el interior de la picadura, agudizan la tendencia del ataque a penetrar en el metal, más que a extenderse a lo largo de la superficie.

El proceso electroquímico que tiene lugar en la corrosión por picaduras de un metal en una disolución salina tal como el agua de mar, puede esquematizarse como sigue, Fig. 2: la propagación de las picaduras implica la disolución

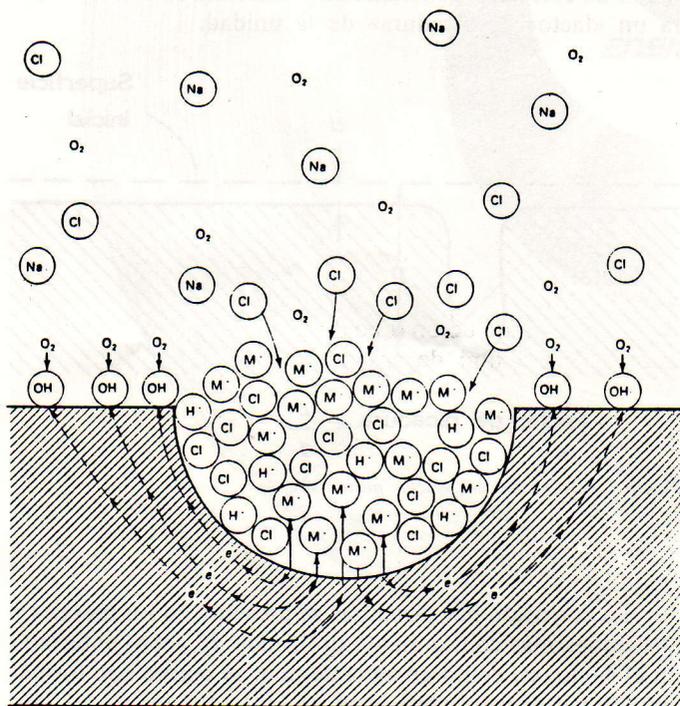
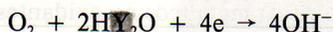


Figura 2.—Esquema de la reacción electroquímica que tiene lugar en el interior de una picadura, en un medio que contiene NaCl.

del metal, y el mantenimiento de un elevado grado de acidez en el interior de la misma, por hidrólisis de los iones metálicos disueltos. La reacción de la disolución anódica en el fondo de la picadura:



está equilibrada por la reacción catódica en la superficie adyacente:



El aumento de la concentración de iones M^{n+} en el interior de la picadura determina la migración de iones cloruro

(Cl^-) hacia dicha zona, con el fin de mantener la neutralidad electroquímica. El cloruro metálico formado (M^+Cl^-), hidrolizado por el agua, forma hidróxido y ácido libre:



La formación de este ácido da lugar a una disminución del pH en el interior de la picadura, en tanto que el conjunto de la disolución permanece neutro.

2. Análisis de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras

La norma ASTM G 61-78 describe un procedimiento de ensayo cíclico de polarización potenciodinámica para determinar la susceptibilidad relativa a la corrosión localizada, aplicable a aleaciones base Hierro y base Níquel en presencia de cloruros. Dos son los parámetros que caracterizan esta susceptibilidad.

— El potencial para el cual aumenta de manera notable la corriente anódica, o potencial de rotura de la pasivación. Cuanto más noble es este potencial, menor es la susceptibilidad de la aleación a la corrosión por picaduras.

— El segundo parámetro de interés es el potencial para el cual se completa el bucle de histéresis, cuando se hace el barrido para potenciales decrecientes. En general, una vez iniciada, la corrosión localizada puede propagarse bajo un potencial más electropositivo que el del cierre del bucle. Por tanto, cuanto más electropositivo sea este último, menor será la tendencia a la corrosión por picaduras.

La Fig. 3 recoge las curvas de polarización cíclica de la aleación Hastelloy C-276 y del acero inoxidable 304, en una disolución acuosa de NaCl al 3,56 % en peso. Según el criterio expuesto en los párrafos anteriores, el Hastelloy es más resistente a la corrosión localizada que el acero inoxidable.

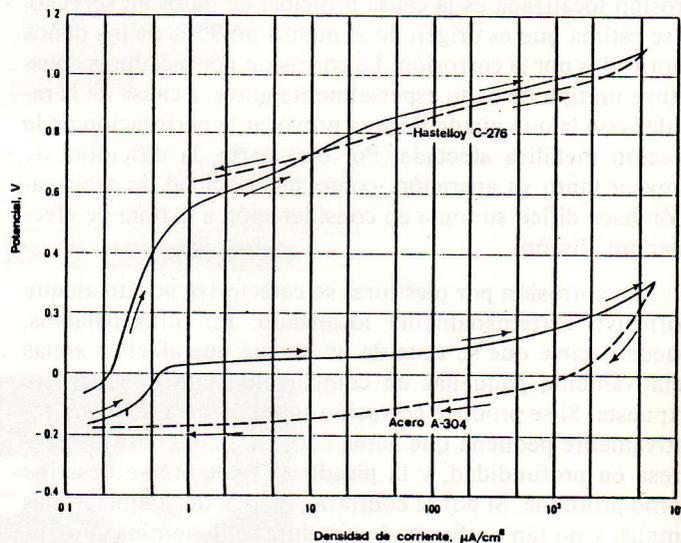


Figura 3.—Curvas de polarización potenciodinámica cíclica para Hastelloy C-276 y acero A 304 en disolución acuosa de NaCl del 3,56 % en peso.

3. Aplicación al análisis de la corrosión detectada en una tubería portuaria de descarga de gasolina

Se ha procedido al análisis de la corrosión detectada en una tubería de acero, soldada, que formaba parte de unas instalaciones portuarias de descarga y almacenamiento de productos petrolíferos refinados. Para este análisis se dispuso de las muestras que se presentan en la Fig. 4. A continuación se detallan algunas particularidades relativas a dicha tubería, y que son de interés para una adecuada definición del problema suscitado.

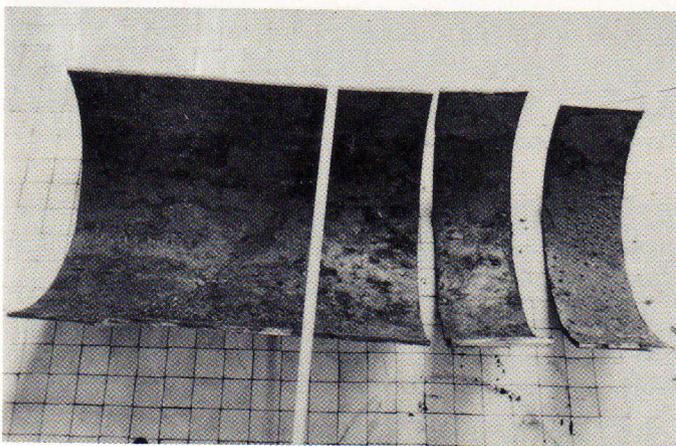


Figura 4.—Muestra del tubo sobre la que se efectuó el presente estudio.

- Se trata de la tubería que comunica el pantalán de descarga de barcos, con los depósitos de almacenamiento.
- Se utiliza exclusivamente para descarga de gasolina de 92 octanos.
- La tubería discurre al descubierto (aérea) en la zona correspondiente al pantalán, y enterrada en la zona de tierra.
- Se han detectado perforaciones tanto en la zona aérea, como en la enterrada.
- La muestra sobre la que se efectuó el análisis procede de la zona aérea.
- La tubería se mantuvo almacenada mucho tiempo antes de su instalación y puesta en servicio; lo cual se llevó a cabo hace doce años. Inicialmente fue protegida catódicamente, por medio de ánodos de sacrificio; no obstante, al agotarse éstos, no fueron repuestos, por lo cual la tubería no estuvo protegida durante el último período de uso, período que se estima en unos 3 a 6 años.
- La gasolina que se descarga a través de esta tubería no lleva incorporados aditivos. La adición de éstos (Furfural + DDT + Tolueno) se efectúa en la instalación previa a la entrada en los depósitos; no obstante, se ha detectado la presencia de aquellos en la gasolina que se mantiene en la tubería en períodos de reposo, debido a un deficiente funcionamiento de las válvulas antirretorno.
- Es habitual la presencia de agua, generalmente mari-

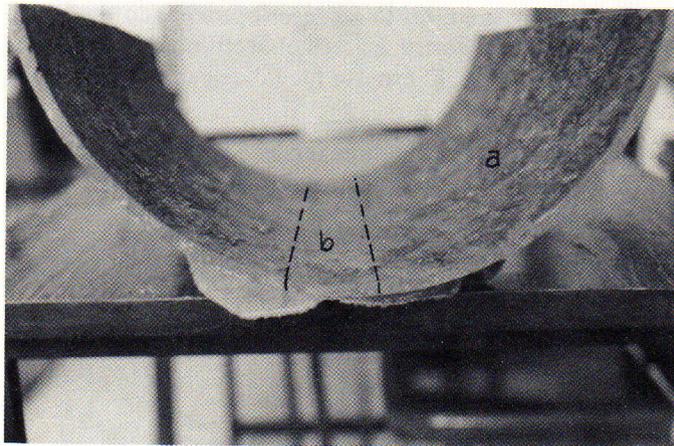


Figura 5.—Aspecto general del interior del tubo, a: zona con corrosión generalizada, b: zona con corrosión por picaduras.

na, en la gasolina que llega a la instalación, y que procede de los depósitos de los barcos. Agua que se encuentra también, lógicamente, en la tubería en períodos de reposo, depositándose en el fondo de la misma, debido a su mayor densidad; es decir, en contacto con las generatrices inferiores del tubo.

3.1. Observación visual de la muestra entregada

La observación visual del trozo de tubo objeto de este estudio nos permite hacer las siguientes precisiones:

- Se trata de un tubo de acero soldado de 305 mm de diámetro, y 9 mm de espesor de pared.
- Exteriormente no presenta signos de corrosión importantes, encontrándose la pintura que lo recubre en bastante buen estado.
- Interiormente la corrosión es manifiesta en toda la superficie, pudiendo diferenciarse claramente dos zonas (Fig. 5):
 - a) Zona superior del tubo, presenta corrosión generalizada y uniforme; aparece cubierta por una costura de pro-



Figura 6.—Costra de productos de corrosión en la zona superior del tubo.

CORROSION POR PICADURAS

ductos de corrosión, de un espesor aproximado de 1 mm (Fig. 6). Bajo esta costra aparece el acero que presenta una superficie uniforme. El espesor medio de pared en esta zona es de unos 7,5 mm.

b) Zona inferior del tubo, en esta parte destaca la presencia de picaduras de gran tamaño (Fig. 7), unidas a una evidente disminución de espesor; ambos fenómenos se manifiestan a todo lo largo de las generatrices inferiores del tubo en una banda cuya anchura oscila entre 80 y 90 mm.

La profundidad de las picaduras es de unos 1,5-2,0 mm (Fig. 8) y se encuentran rellenas de productos de corrosión; una de estas picaduras (Fig. 9) llega a perforar la pared del tubo.

El espesor de pared de acero en esta zona oscila entre 5,0 y 5,5 mm.

3.2. Características del acero del tubo

La caracterización del acero del tubo se efectuó me-

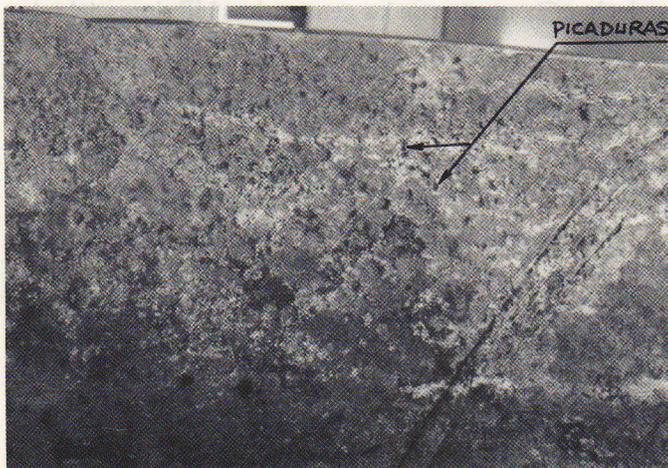


Figura 7.—Aspecto general de la zona con picaduras.



Figura 8.—Sección del tubo a través de una picadura.

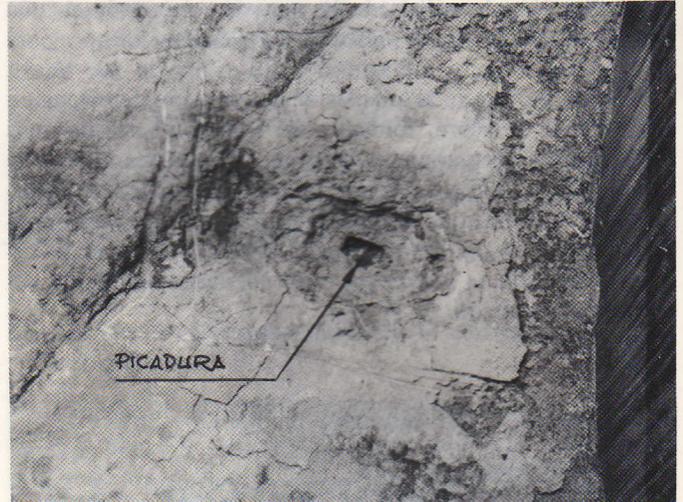


Figura 9.—Picadura de dentro a fuera de la pared del tubo.

dianete análisis químico, examen metalográfico y determinación de dureza.

Composición química. La determinación de la composición química del acero del tubo, efectuada mediante Quantovac, ha arrojado el siguiente resultado, expresado en % en peso:

C : 0,130 %	Cr : 0,011 %
Mn : 0,945 %	Ni : 0,009 %
Si : 0,198 %	Al : 0,026 %
S : 0,016 %	Nb : 0,018 %
P : 0,014 %	As : 0,008 %
Cu : 0,022 %	

Metalografía. En la Fig. 10 se muestra una micrografía a 100 X de la sección transversal de la pared del tubo. Se aprecia una estructura ferrito-perlítica, posiblemente en estado de forja, (laminación en caliente) con marcado efecto de fibrado en la dirección de conformación. El tamaño de grano es fino, concretamente < 8 ASTM.

Medidas de dureza. Se determinó la dureza Brinell del material tanto en el metal base, como en el cordón de soldadura y en zonas próximas a este, obteniéndose los siguientes resultados:

Metal base	153 HB 2,5/187,5/20
Cordón de soldadura	173 HB 2,5/187,5/20
Zona próxima al cordón .	170 HB 2,5/187,5/20

Dureza que permite estimar una carga de rotura de unos 54 Kg/mm² para el acero con el que está fabricado el tubo.

De los análisis efectuados puede concluirse que se trata de un acero microaleado al Nb, soldable, con un tamaño de grano particularmente fino; material idóneo para fabricación de tubos soldados, y por tanto, para el uso al que se destina.

3.3. Análisis de los productos de corrosión

Se procedió al análisis por difracción de rayos-X de las costras de óxidos adheridas a las paredes interiores del tubo, diferenciando dos zonas del mismo: zona superior, afectada por corrosión generalizada, y zona inferior de la circunferencia del tubo, en la que se aprecia un proceso de corrosión por picaduras; en esta zona las muestras de productos de corrosión se tomaron del interior de las picaduras. Los resultados obtenidos se recogen en los difractogramas adjuntos, sobre los cuales puede comentarse lo siguiente:

a) *Zona alta de la circunferencia del tubo:* En el difractograma de la Fig. 11 se aprecian los picos correspondientes a Fe_3O_4 (Magnetita). Estos picos destacan netos sobre el fondo del difractograma, lo que revela la buena cristalización de la magnetita. Puede pensarse que este óxido se ha formado por un proceso continuado y lento de corrosión a lo largo de toda la vida del tubo.

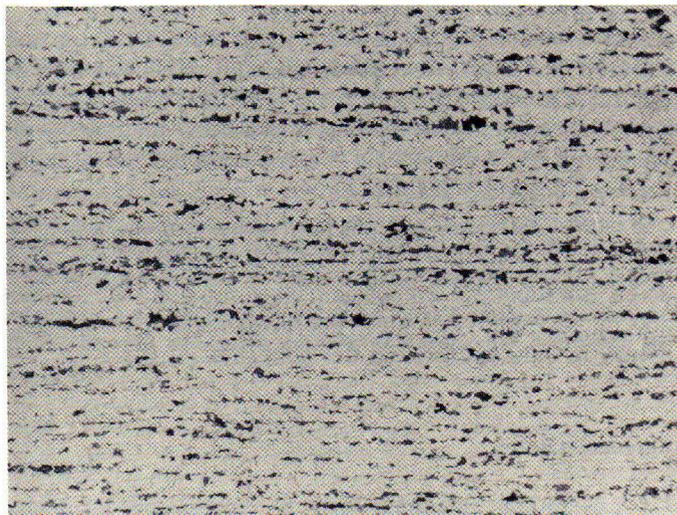


Figura 10.—Micrografía de la sección transversal del tubo a 100 X.

b) *Zona inferior de la circunferencia del tubo:* En el difractograma de la Fig. 12 se aprecian los picos correspondiente a la difracción del $\beta\text{-FeO(OH)}$, hidróxido que tiene su origen en la hidrólisis del FeCl_3 , sal que no se encuentra entre los productos de corrosión depositados en las picaduras, pero que indudablemente ha debido estar presente. Todo ello induce a pensar que el proceso de corrosión que ha originado las picaduras que aparecen en esta zona, se ha debido a la presencia de cloruros (Cl^-).

Complementariamente se ha efectuado un análisis volumétrico de muestras de productos de corrosión tomadas de la zona inferior de la circunferencia del tubo. Mediante estos análisis se ha podido detectar la presencia de iones cloruro (Cl^-), en las concentraciones siguientes:

Muestra general procedente de la parte inferior del tubo:

2,5 % Cl^-

Muestra localizada procedente del interior de las picaduras:

6,0 % Cl^-

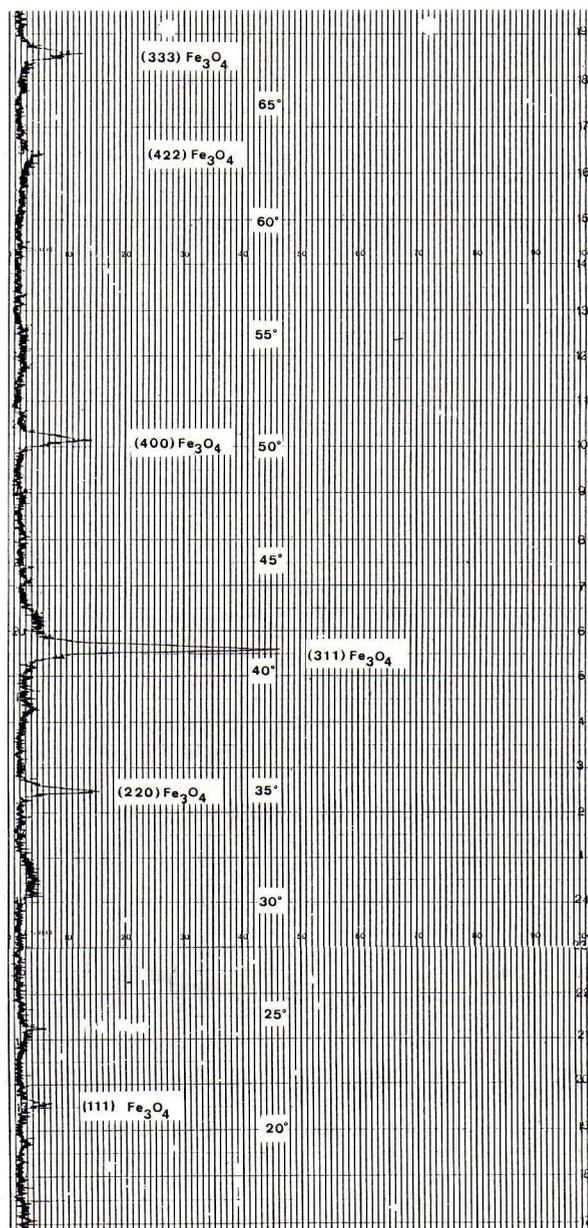


Figura 11.—Difractograma de los productos de corrosión obtenidos en la parte superior interna del tubo.

Cualitativamente también se apreció, por espectrofotometría de absorción atómica, la presencia de iones Na^+ .

3.4. Ensayos de polarización electroquímica

Se efectuaron ensayos de polarización electroquímica sobre probetas extraídas de la pared del tubo, en los siguientes medios: disolución acuosa de NaCl al 3,56 % en peso, gasolina sin aditivos y gasolina con aditivos (Furfural + DDT + Touleno). Solamente en el primero de estos medios (disolución salina) fue posible el trazado de la curva de polarización, obteniéndose la que se presenta en la Fig. 13, para cuya determinación se siguió la norma ASTM G 61-78. En los otros dos casos fue imposible la polarización, dada su fal-

CORROSION POR PICADURAS

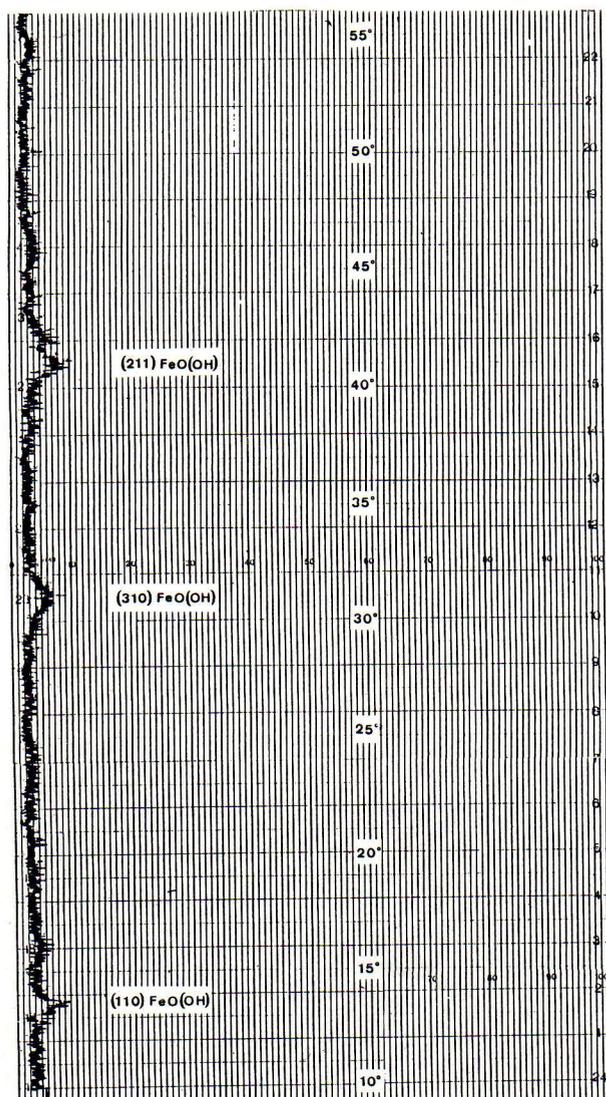


Figura 12.—Difractograma de los productos de corrosión obtenidos en el interior de las picaduras.

ta de conductividad eléctrica; incluso con cantidades de aditivo muy superiores a la habitual, se añadieron hasta 3 ml/l, fue imposible la polarización.

Por lo que se refiere a la curva obtenida cabe decir que la tendencia a la corrosión por picaduras del acero del tubo en disolución salina es importante, dado el elevado valor negativo de la tensión para la que se completa el bucle de histéresis de polarización: -815 mV.

4. Conclusiones

— El tubo presenta un proceso de corrosión generalizada en toda su superficie interior, unida a corrosión por picaduras, localizada en la zona inferior del mismo, que en algunos casos provoca la perforación de la pared.

— El acero con el que está fabricado el tubo es adecuado, con tamaño de grano muy fino, estructura correcta y bien soldado.

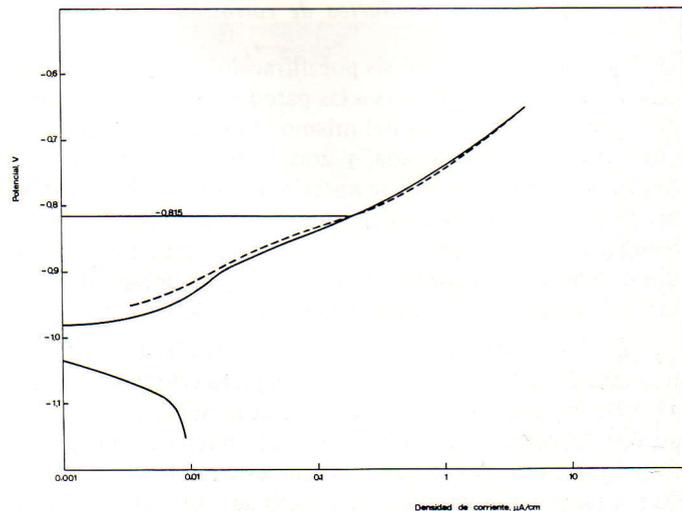


Figura 13.—Curvas de polarización potenciodinámica ciclica del acero del tubo en disolución acuosa de NaCl al 3,56 % en peso.

— La corrosión por picaduras parece haber sido provocada por la presencia de agua de mar en la zona afectada. Ya que ni la gasolina, ni el aditivo constituyen electrolitos en los que puedan desarrollarse procesos electroquímicos, como los que se requieren para producir corrosión, dada su falta de conductividad eléctrica.

— La protección catódica es el procedimiento que parece más adecuado para evitar la corrosión que se ha producido en esta tubería. La reposición en su momento de los ánodos de sacrificio agotados, habría alargado considerablemente la vida en servicio de la misma.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda prestada por los doctores M. A. Llavona y L. F. Verdeja en la realización de los análisis de los productos de corrosión. Nuestro agradecimiento también a los señores: J. O. García, J. M. Cazorla y señora de Quesada, por su valiosa ayuda en la experimentación, revisión y materialización del texto y figuras.

Bibliografía

1. ASPHAHANI, A. I. y SULENCE, W. L., *Pitting Corrosion*, en *Metals Handbook*, Vol. 13 Corrosion, pág. 113. A.S.M. International; 9ª edición. 1987.
2. UHLIG, H. H., *Corrosion Handbook*, pág. 165, John Wiley & Sons, 1948.
3. FONTANA, M. G., *Corrosion Engineering*, pág. 66, McGraw-Hill, 1986.
4. ROYUELA, J. J. y GONZALEZ, J. A., *Estudio del grado de protección de un inhibidor para tanques de gasolina y lastre*. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión, pág. 584, CENIM, 1984.
5. *Standard Practique for Conducting Cyclic Potenciodynamic Measurements for Localized Corrosion*. G 61-78 Annual Book of ASTM Standards.