

60 AÑOS
1952-2012

Para conmemorar el sexagésimo aniversario de Técnica Industrial, durante 2012 reproduciremos cuatro artículos publicados en 1952. Este segundo artículo es *Corrosión metálica*, de Ángel de la Fuente Martínez, perito industrial de los Institutos Nacionales de Técnica Aeronáutica Esteban Terradas y de Racionalización del Trabajo del Patronato Juan de la Cierva del CSIC, publicado en dos partes. El texto se acompaña de un comentario técnico de Gabriel Esteller Lores.

La lucha contra la corrosión

El problema de la corrosión metálica es cuantitativa y cualitativa muy distinto ahora que hace seis décadas. Después de la II Guerra Mundial había en todo el mundo unos 1.200 millones de toneladas de productos férricos en servicio. En 1950 se fabricaron 200 millones de toneladas de nuevo acero bruto, mientras que en 2008 fueron 1.400 millones de toneladas (sólo en las 12 principales acerías mundiales). Con estos datos, los millones de toneladas de acero que hay en servicio son inimaginables. En consecuencia, el principal campo de batalla es el de la protección del acero.

Hace 60 años solo se disponía de datos sobre costes directos, por el deterioro y sustitución de piezas e instalaciones; hoy en día se programan medidas de prevención mediante recubrimientos aislantes, pinturas y otras técnicas. Además, hemos de tener en cuenta los costes indirectos, debidos a los paros en la producción, fugas o escapes en tuberías y depósitos, pérdida de calidad y la utilidad del producto por contaminaciones, etcétera. Actualmente, se estima que el coste del deterioro por corrosión en los países industrializados representa el 1,5-4% del PIB. Esta cifra representa miles de millones de euros y plantea la necesidad de buscar soluciones eficaces.

La corrosión puede definirse técnicamente de varias maneras: a) el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica en su medio ambiente; b) el deterioro que sufre un material a consecuencia de un ataque químico, erosión, exposición a determinadas condiciones atmosféricas, así como a esporádicos esfuerzos mecánicos. En cualquier caso, la corrosión en los metales se inicia por la tendencia de estos a volver a su estado original: $\text{metal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{óxido del metal}$. Los materiales no metálicos, como las cerámicas y los polímeros, no sufren ataque electroquímico, pero pueden ser afectados por ataques químicos directos.

La tendencia a la corrosión ocurre en todas las aleaciones industriales de base de Fe, Cu, Al, Zn, etc. De todos los metales, existen unos más propensos a ceder electrones como el Zn, Al, Fe, así como otros más resistentes como Cu, Ag, Au. Pero por la gran producción de piezas e instalaciones de base Fe (aceros), la lucha contra la corrosión se centra en esta amplia gama de aleaciones industriales.

Actualmente conocemos mucho mejor que hace 60 años los aspectos que favorecen los diversos tipos de corrosión: generalizada, selectiva, por picaduras, bajo tensiones, seca por alta temperatura, intergranular, etcétera. Por ello, aplicamos las protecciones y recomendaciones más específicas: metales (Zn, Cr, TiN, CrN, PVD, entre otros); no metales (plásticos y cerámicas); recubrimientos orgánicos de pinturas y barnices; protección anódica con pelí-

culas pasivas en superficie (Al_2O_3 en el Al); protección catódica igualando potenciales en zonas anódicas y catódicas mediante ánodos de sacrificio; diseño y acabado (evitando ángulos vivos, rayaduras, tensión, contacto entre metales distintos, homogeneidad y limpieza estructural), y atendiendo a la influencia del medio (temperatura, humedad, gases industriales, atmósferas marinas...).

Además, hay una gran cantidad de ensayos normalizados para controlar la corrosión: ensayos de comparación entre metales, en condiciones especiales, ensayos de humedad y climáticos, ensayos de metalografía y, principalmente, los de cámara de niebla salina, amparados en la norma UNE-EN-ISO 9227.

EL COSTE ESTIMADO DEL DETERIORO POR
CORROSIÓN EN LOS PAISES INDUSTRIALIZADOS
REPRESENTA EL EL 1,5-4% DEL PIB

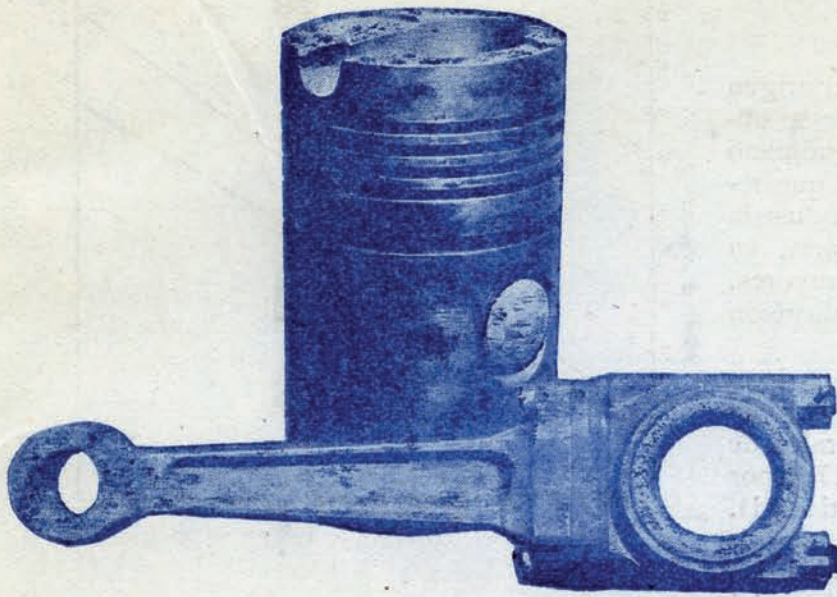
Hay dos claros ejemplos que ilustran el éxito en la lucha contra la corrosión en los últimos 60 años. Uno de ellos es el de la lucha contra la corrosión intergranular, en latones por la tendencia de los granos de Zn (anódicos) a corroerse, también en bronce y aleaciones Zn-Al. Algunos aceros inoxidables ferríticos y muy especialmente los austeníticos al calentarse (conformación en caliente/soldadura), se produce una migración de Cr en borde de grano, que se debilita por debajo del 12% en Cr y se inicia la corrosión. Ahora conocemos perfectamente este fenómeno y la adquisición de estas calidades con pequeños porcentajes de Nb y/o Ti, así que disminuyendo más su bajo porcentaje de C elimina el problema que tan elevados costes han incidido en el mundo industrial.

Otro claro ejemplo de avance en la lucha contra la corrosión lo tenemos en las chapas de los automóviles. En el periodo 1950-1965 los vehículos estaban garantizados contra la corrosión un máximo de dos años. Actualmente, la garantía de la chapa contra corrosión es de ocho o más años. Esto es posible gracias al galvanizado de la chapa en bobina, el posterior fosfatado del chasis y la aplicación de una pintura cataforésica antes de las pinturas y barnices correspondientes.

Si en la década de 1950 el objetivo era fabricar y casi todo estaba por hacer; actualmente fabricamos más y mejor, conociendo los materiales y su comportamiento ante el ambiente, aplicando normativas y ensayos que garantizan su durabilidad.

Gabriel Esteller Lores Ingeniero técnico industrial
y profesor de Ciencia y Tecnología de Materiales de la
Universidad Politécnica de Valencia

CORROSION METALICA



Por Angel de la FUENTE MARTINEZ
Perito Industrial de los Institutos Nacionales
de Técnica Aeronáutica «Esteban Terradas» y
de Racionalización del Trabajo, del Patronato
«Juan de la Cierva», del C. S. de I. C

C. D.—620.191

EN las instalaciones industriales todos los materiales metálicos tienen un período de vida útil, que está comprendido en el espacio de tiempo delimitado por las fechas de puesta en servicio y la de su inutilización por causas de envejecimiento. Precisamente esta última fecha, este envejecimiento, se manifiesta por la destrucción total o parcial de la pieza, o bien por la pérdida de características, especialmente mecánicas, que la hacen inadecuada para un servicio más prolongado, y esta destrucción tiene dos orígenes, que son: por desgaste de tipo puramente mecánico, que llamaremos erosión, y por agentes químicos y electroquímicos.

La destrucción por agentes químicos y electroquímicos es lo que se ha venido en llamar *corrosión*.

Este fenómeno es de una importancia extraordinaria y tiene que ser objeto de una atención especialísima por parte de los técnicos, sean o no proyectistas, ya que, según estadísticas, se calcula con bastante aproximación que las pérdidas resultantes de la corrosión del hierro y de los aceros, en productos manufacturados y estructuras, probablemente debida a una mala protección, como consecuencia de desconocimiento de los fenómenos de la corrosión, es de un 2 por 100 del tonelaje en servicio, y esta cantidad puede apreciarse en su enorme magnitud, sabiendo que en los años precedentes a la segunda guerra mundial había en servicio, aproximadamente, 1.200 millones de toneladas de hierro y productos de acero. (Véase la figura 1.).

Podemos deducir, inmediatamente, que es necesario un incremento en la producción anual de hierro y acero para compensar tales pérdidas, al igual que ocurre con otros materiales, tales como las aleaciones ligeras y pesadas. Desde luego, aparte de estas pérdidas, hay que considerar los perjuicios derivados de la corrosión en las instalaciones en servicio, que dan lugar a averías de envergadura, sin que se hayan producido elevadas pérdidas de material por corrosión.

NATURALEZA DE LA CORROSIÓN

En esencia, prescindiendo de momento de su origen y de su carácter, la corrosión es un fenómeno esencialmente opuesto al de la obtención de los metales de los minerales de que provienen, por ejemplo, el hierro proviene de minerales que son óxidos, carbonatos, hidróxidos o sulfuros; pues bien, cuando el hierro se corroe (vulgarmente, se «oxida»), se transforma en óxido, hidróxido, carbonato o sulfuro. Observando este fenómeno, WATTS (1) ha descrito la corrosión como una gran industria, a la inversa, «todo son pérdidas, sin ningún beneficio», frase que, sin duda alguna, refleja el fenómeno de una forma muy clara y abarca su enorme alcance económico.

(1) O. P. WATTS: *Bulletin of the University of Wisconsin*, 1938, 83, 2.

DATOS HISTÓRICOS SOBRE LOS ESTUDIOS DE CORROSIÓN

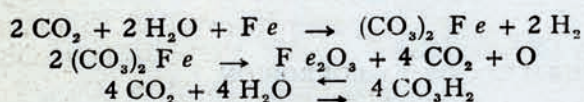
El fenómeno de la corrosión tiene su origen en el del primer producto metálico que se obtuvo con fines utilitarios. No es un fenómeno nuevo, ni mucho menos, pero sí hay que reconocer que con el progreso de la industria se ha acentuado de forma extraordinaria, ya que sus efectos se sienten en ámbitos mayores, debido a la extensión del campo de aplicación de los productos metalúrgicos.

Se desconoce cuándo fué iniciada la primera teoría de la corrosión, pero sí podemos decir que uno de los criterios más generales de la misma fué puesto de manifiesto en 1788 por AUSTIN, químico de la escuela flogística (1).

Un siglo después, aproximadamente, se iniciaron los primeros estudios sobre las teorías de corrosión de los metales en general, y del hierro en particular, aunque las opiniones diferían, como se supone, de forma extraordinaria. Fueron tres las orientaciones que se dieron a las teorías: una, la de corrosión originada por los ácidos; otra, la de corrosión originada por el agua oxigenada (peróxido de hidrógeno), y, finalmente, la de origen electroquímico.

La teoría que se basa en el ataque por los ácidos tuvo su iniciación por F. C. CALVERT. Según él, el ácido carbónico era el causante de la formación del orín en el hierro, considerando que la oxidación o corrosión progresiva se debía a que el ácido carbónico actuaba sobre el hierro, formando carbonato ferroso, y éste se transformaba seguidamente en óxido férrico, dejando carbonato libre, que reanudaba el ciclo.

En resumen, según esta teoría, se tiene:



Esta teoría falló al comprobarse que la presencia de un ácido libre no es condición fundamental para oxidar el hierro, como lo hizo J. A. N. FREIND, al demostrar que una sal puede ser origen de corrosión.

Simultáneamente a la anterior, se trató de la teoría de la corrosión por el peróxido de hidrógeno, basada en que se había demostrado que el agua oxigenada (o peróxido de hidrógeno) se forma en la corrosión de gran número de metales, como por ejemplo, el plomo, el cual en presencia de agua y oxígeno da lugar a la reacción siguiente:



(1) W. AUSTIN: *Philosophical Transactions*, 78 (1788), 379. (Referencia de U. R. Evans.)

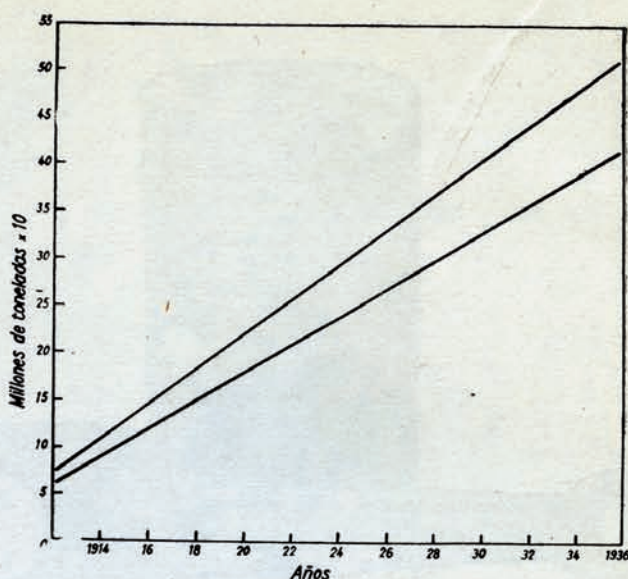


Fig. 1

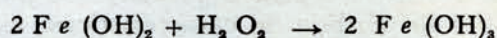
También el hierro con el agua, por descomposición de la última, produce:



El hidrógeno liberado se suponía reaccionaba con el oxígeno disuelto en el agua, dando peróxido de hidrógeno:



y este peróxido, en presencia del hidróxido ferroso formado en un principio, da hidróxido férrico:



y oxida simultáneamente al hierro al estado de hidróxido ferroso:



Esta teoría fué expuesta por DUSTAND en su trabajo «The Rusting of Iron», *J. Chem. Soc.*, 87, pp. 1.548-1.905.

Pero también fracasó al demostrarse que en presencia de agentes reductores que, por tanto, destruyen al peróxido de hidrógeno, la corrosión prosigue.

Finalmente, tenemos la teoría electroquímica, que también en sus principios adolecía de ciertas anomalías, hoy día explicables perfectamente, y que es la que con más visos de realidad nos soluciona y explica problemas y fenómenos que con las anteriores no teníamos resueltos. No quiere esto decir que excluyamos las teorías puramente químicas, ya que recordemos que se ha dicho que la corrosión es un fenómeno *químico* y *electroquímico*, lo cual responde a la realidad, aun cuando el mecanismo electroquímico es el rector y el puramente químico es de efecto secundario.

Insistiendo en esto, la teoría electroquímica nació en el siglo actual, ya que los trabajos anteriores no fueron más que orientaciones más o menos acertadas, sin llegar a ser base de la misma, pues en un principio se siguieron caminos equívocos. No obstante, se debe reconocer que fueron los que dieron paso a los investigadores de nuestro siglo.

La principal característica de la teoría electroquímica actual es que reconoce y valora la importancia del papel que juegan las corrientes eléctricas que se originan por las distintas concentraciones de oxígeno en los diferentes puntos de los metales y la importancia de los iones metálicos.

Los iniciadores de estas importantes observaciones fueron MARINIANI, en 1830; WARBURG, en 1889; KISTIAKOWSKY, en 1908; ASTON, en 1916, y U. R. EVANS, gran investigador inglés, que debe ser considerado como la máxima autoridad, aun en nuestros días, en materia de corrosión. A partir de esta fecha hay innumerables trabajos, que no se enumeran en este artículo por no extenderlo demasiado, pero todos ellos de grandísimo interés científico.

FUNDAMENTOS DE LA TEORÍA ACTUAL DE LA CORROSIÓN METÁLICA

Antes de iniciar lo que en esencia es el fundamento de la teoría química y electroquímica de la corrosión se ha de aclarar que para generalizar se hablará del hierro en un sentido muy amplio, es decir, que por «hierro» ha de entenderse tanto el hierro propiamente dicho como los aceros y los metales en general, ya que los estudios de tipo general realizados sobre el hierro son extensibles a otros metales y aleaciones.

CORROSIÓN QUÍMICA

Las superficies de los metales expuestos al aire se ha observado que se oxidan con mayor o menor rapidez.

En general, el progreso inicial de la oxidación, rápido, decrece a medida que se forma sobre la superficie metálica una capa de óxido, que la aísla del medio ambiente, cuya película, en general, a la temperatura ambiente es invisible, pero cuando se genera a temperaturas superiores, forma capas visibles, porque da lugar a los llamados colores de interferencia. Siempre que los metales se oxidan a temperaturas comprendidas entre los 200° y 300° C, la película de óxido que se forma es de un espesor del orden de la longitud de onda de la luz (de 4 a 7×10^{-5} cm.) y en este caso, por iluminación de la superficie oxidada, se empezarán a obtener una serie de colores de interferencia que van variando con el aumento de espesor

de la película de óxido, y que se deben a la reflexión parcial de la luz por las superficies interior y exterior de la capa del mismo en aquellos casos en que la luz reflejada por las dos superficies difiera en una semilongitud de onda. Es decir, si calentamos un metal en el aire a cierta temperatura, llegará un momento en que el espesor de la película de óxido sea lo bastante grande para que haya lugar a una absorción parcial por interferencia, de forma que la luz reflejada saldrá desprovista de las radiaciones absorbidas, con lo cual, suponiendo que se haya absorbido la radiación azul, la luz reflejada será pardo-amarillenta. Si el espesor aumenta, entonces se absorberá la radiación verde, con lo cual se tendrá luz rosa como reflejada; a mayor espesor se absorberá la radiación amarilla y se reflejará el azul, etc., así hasta agotar el espectro, dentro de la divergencia de media longitud de onda. Si los espesores aumentan, se producirán nuevas repeticiones de los colores anteriores, correspondientes a diferencias de $1 \frac{1}{2}$, $2 \frac{1}{2}$, $3 \frac{1}{2}$ y $4 \frac{1}{2}$ longitudes de onda, cuyas series se denominan colores de interferencia de 2.º, 3.º, 4.º y 5.º orden.

Se ha podido comprobar la teoría precedente aislando la película de óxido (1), transponiéndola a una placa de vidrio, uniforme y perfectamente incolora y observando la luz transmitida por la película. En todos los casos se ha constatado que la luz transmitida es siempre complementaria de la reflejada. Esta-

(1) U. R. EVANS: *Iron and Steel Institute, Special Reports*, 1938, 21, 225.

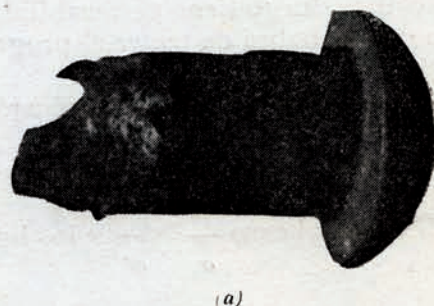
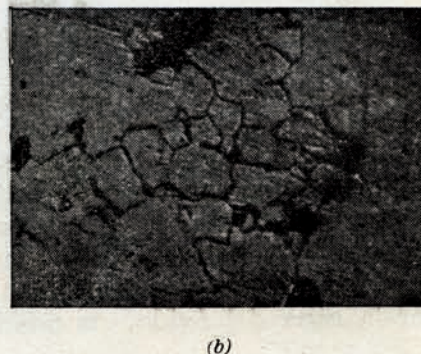


Fig. 2

Corrosión de un remache por ataque intercrystalino.—
a) Vista del remache roto;
b) Una parte de la sección de rotura vista al microscopio.



mos, pues, ante un método exacto para la determinación del espesor de las películas de óxidos.

Se ha dicho que la oxidación inicialmente es rápida, y que a medida que progresa se hace más lenta. Esto se debe a la acción protectora que ejerce de por sí la película al aislar al metal subyacente del medio oxidante, pero hay, además, un factor que merece tenerse presente, cual es la permeabilidad al aire (oxígeno) de la película de óxido, de forma que todo óxido poco permeable será muy protector, por ejemplo, el del aluminio (Al_2O_3) y el óxido permeable será menos protector, por ejemplo, el del calcio (CaO), y así PILLING y BEDWORTH clasificaron los metales en dos grupos, según que el óxido ocupe un volumen mayor o menor que el metal consumido en producirlo, y llegaron a expresar esta característica por las designaciones siguientes:

$$\frac{M}{\sigma} < \frac{m}{\sigma'} \quad \text{y} \quad \frac{M}{\sigma} > \frac{m}{\sigma'}$$

en las que:

M = peso molecular del óxido,

σ = densidad del óxido,

m = peso del metal contenido en el peso molecular del óxido y

σ' = densidad del metal. Observando estas fórmulas, se deduce que si $\frac{M}{\sigma} < \frac{m}{\sigma'}$ el óxido es

probable que no cubra totalmente la superficie metálica, luego tiene permeabilidad al aire, por lo que se habrá de temer el progreso de la oxidación y si $\frac{M}{\sigma} > \frac{m}{\sigma'}$, se verificará lo contrario.

Se puede comprobar que los metales pesados obedecen al caso $\frac{M}{\sigma} > \frac{m}{\sigma'}$ y los ligeros, excepto

el aluminio y el berilio, obedecen a $\frac{M}{\sigma} < \frac{m}{\sigma'}$.

Admitiendo que se tiene un óxido del tipo $\frac{M}{\sigma} > \frac{m}{\sigma'}$, o sea del tipo compacto y sin fallos,

tales como grietas, se ha comprobado que la oxidación, o sea la difusión del oxígeno a través del óxido hacia el metal, es inversamente proporcional al espesor de la película de óxido, de donde se deduce la ley que expresamente el espesor de la película e , en función del tiempo t , admitiendo que el oxígeno, al difundirse por la capa del óxido, proporciona una con-

centración original de oxígeno muy débil en la superficie metálica. La ley de la difusión nos da:

$$\frac{de}{dt} = \frac{K}{e}$$

donde

e = espesor de la película,

t = tiempo y

K = constante que depende de la clase de material.

Si se integra la expresión anterior, se tendrá:

$$e^2 = 2kt$$

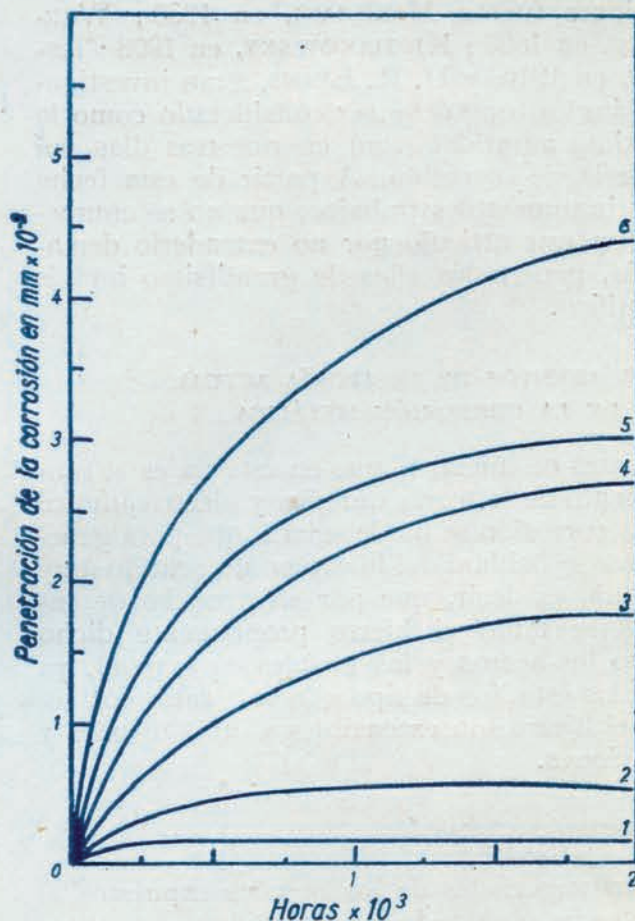


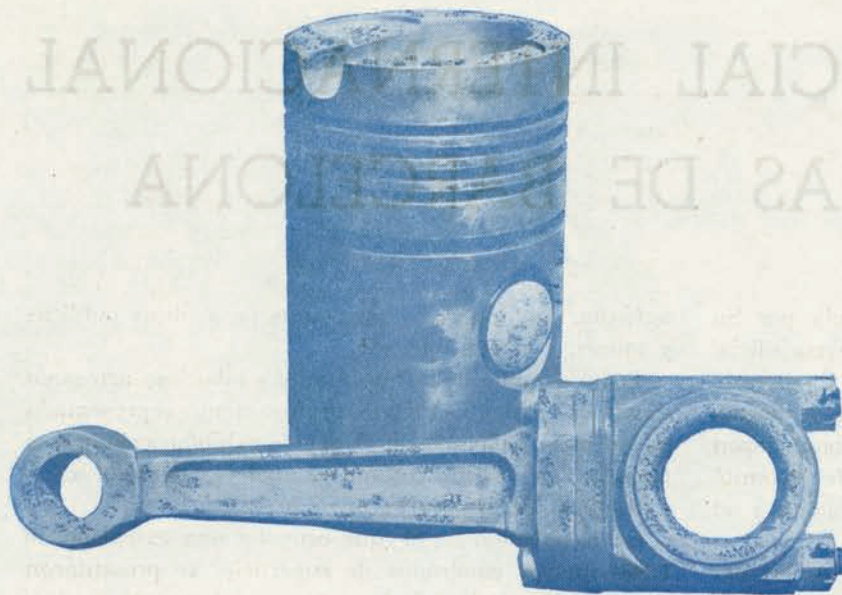
Fig. 3

Corrosión parabólica: 1. Acero inoxidable al cromo-níquel (18-8).—2. Acero inoxidable del 12 % de cromo.—3. Acero cromomolibdeno (4-6 %).—4. Acero al carbono (semisuave).—5. Acero al carbono (suave).—6. Acero al carbono (extrasuave).

que es la ecuación de la parábola equilátera; luego la ley de crecimiento de la película de óxido es parabólica para los metales que dan

óxidos del tipo $\frac{M}{\sigma} > \frac{m}{\sigma'}$ (véase la fig. 2).

(Concluye en el número que viene.)



CORROSION METALICA

Por Angel de la FUENTE MARTINEZ

Perito Industrial de los Institutos Nacionales de Técnica Aeronáutica «Esteban Terradas» y de Racionalización del Trabajo, del Patronato «Juan de la Cierva, del C. S. de I. C.

C. D.—620.191

y II

No obstante, hay que tener presente que la teoría anterior no es absolutamente cierta para películas de óxido producidas a baja temperatura. Este es el caso típico y general de la oxidación metálica, pero dentro de las líneas generales descritas hay un caso especial que se presenta en las películas de óxidos que también

son del tipo $\frac{M}{\sigma} > \frac{m}{\sigma'}$, pero cuyo volumen sobre-

pasa un determinado valor, lo que da lugar a que la película tenga tensiones internas, que dan lugar a agrietamientos por compresión de la misma, y en estos casos la función anteriormente presentada, no refleja más que parcialmente los hechos reales, ya que, en su iniciación, la oxidación sigue las líneas generales antedichas, hasta que por las tensiones se rompe la película, dando lugar a un recrudecimiento de la oxidación, que vuelve a iniciarse nuevamente y a renovar su protección, hasta que sobrevengan nuevos fallos. Es decir, hay un proceso escalonado de oxidación y protección. Si la rotura de la película se sucede con poca frecuencia, se obtiene una curva del tipo parabólico discontinuo (véase la fig. 3), pero cuando la sucesión es más frecuente puede haber lugar a una variación fundamental de la ley parabólica y transformación de ésta en rectilínea que puede expresarse por la ecuación siguiente:

$$\frac{de}{dt} = K, \text{ o integrando, } e = kt$$

Un caso concreto que responde a esta ley se aprecia en la fig. 4.

Y, finalmente, hay un tercero y último caso en el que la ley parabólica varía y se transforma en otra completamente distinta. Este se presenta cuando la película no tiene homogeneidad en su constitución física interna, es decir, cuando tiene tensiones, cuyos efectos se manifiestan por la formación de cavidades interiores, burbujas, que van creciendo en número a medida que la oxidación progresa y, por tanto, aumentan las tensiones. Desde luego, la formación de burbujas depende de que la película de óxido sea o no elástica. Si es frágil no

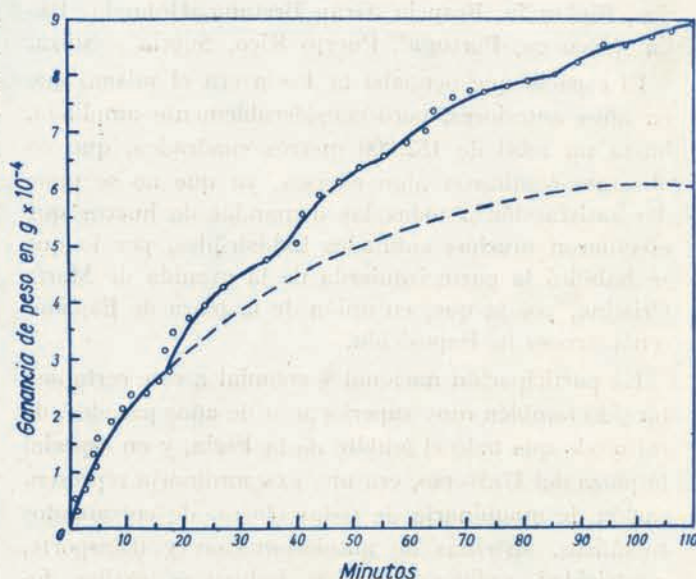


Fig. 3.— Oxidación del cobre a 500° C (según N. B. PILLINGS y R. E. BEDWORTH).

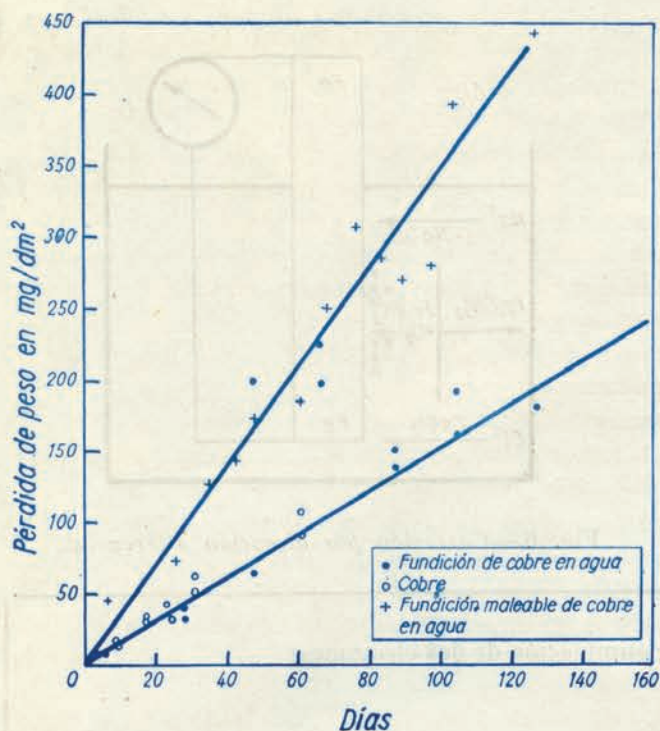


Fig. 4.—Corrosión lineal del cobre en agua destilada (J. Inst. Metals. Cuarto informe del Comité de Corrosión).

se llegará nunca a este caso, pues se romperá y se tendrá el anterior.

Pues bien, a medida que crece el número de burbujas va reduciéndose el área de la superficie susceptible de oxidación posterior, ya que la zona subyacente a la burbuja quedará protegida o, al menos, en situación semiprotégida, pues la difusión del oxidante (oxígeno) a través de la burbuja y de su contenido, sea cuál sea, será nula o más lenta que a través del óxido. Estudiado el fenómeno, se ha llegado a la conclusión de que obedece a una ley logarítmica, expresada por la ecuación:

$$\frac{de'}{dt} = ke^{-k'e'} \text{ o bien } e' = k \log(k't + k'')$$

en la que:

e' = espesor de la película,

t = tiempo, y

k , k' y k'' , constantes, que dependen del material.

Las consideraciones que preceden definen el proceso de la corrosión por oxidación, ya sea por ataque a la temperatura ambiente por la atmósfera, el cual, como más adelante se verá, no sólo se debe a estas leyes y a este fenómeno, o por ataque oxidación, a temperaturas elevadas. En este último caso, desde luego es en el que verdaderamente se manifiestan las leyes descritas.

Como es de suponer, la corrosión química tiene también otros orígenes y otras manifestaciones, cuales son el ataque por ácidos y álcalis. En este caso, no se trata en sí más que del fenómeno harto conocido de desplazamiento del metal por un anión o por otro metal; pero estos desplazamientos no son tan simples como en un principio pudiera suponerse y en ellos intervienen otros factores distintos, que son la energía de desplazamiento de aniones y cationes de la química elemental, que gobiernan todos estos fenómenos. En estos casos no encontramos explicación satisfactoria si no en las leyes electroquímicas y especialmente en la fundamental, en la ley de FARADAY.

Consideremos una pieza u objeto constituido por hierro y cobre como partes integrantes, sumergido en una solución de cloruro sódico, y con una atmósfera de aire, sobre la solución. Si se enlazan (véase figura 5) ambas partes (cobre y hierro) a través de un galvanómetro, se observará que inmediatamente tras la inmersión se origina una corriente eléctrica que va del hierro al cobre, o sea, que el hierro se transformará en el ánodo y el cobre será el cátodo, respecto a la solución. También se observará que la intensidad de la corriente que se origina es directamente proporcional a la concentración del oxígeno en la zona catódica, o sea la llegada del oxígeno a la superficie de cobre. En virtud de estas electrificaciones de las piezas metálicas, se iniciará una electrólisis en el seno de la solución, cuyo proceso será el siguiente:

Al ánodo, o sea al hierro, irán los aniones de la solución salina, que son los iones Cl^- , y éstos al llegar captarán dos electrones de aquél y formarán cloruro ferroso (FeCl_2). Por otro lado, se originará una reacción parecida en la zona catódica (cobre), hacia donde irán los cationes Na^+ , los cuales en este caso, al captar un electrón se transformarán en sodio metálico, el cual dada su extraordinaria actividad reaccionará inmediatamente con el agua de la solución, formando hidróxido sódico (NaOH).

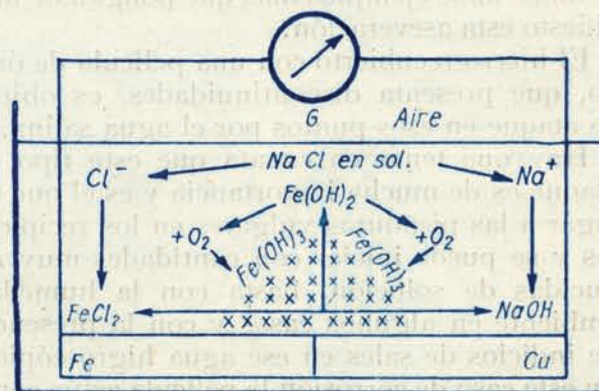


Fig. 5.—Esquema de corrosión por par bimetalico.

Tenemos, pues, dos productos iniciales, que son: cloruro ferroso (FeCl_2) e hidróxido sódico (NaOH). Ambos en mutua presencia en la solución, reaccionarán formando hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) y cloruro sódico (NaCl). El hidróxido ferroso precipitará, por ser *insoluble en el medio*, y en presencia del oxígeno disuelto en la solución (que inevitablemente ha de estar presente si la corrosión tiene lugar en atmósfera de aire) se oxidará a estado férrico, dando hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que comúnmente se designa por «orín».

Se parte siempre de la base de que la solución de cloruro sódico está ionizada, ya sea total si es muy diluída, o parcialmente si tiene concentración elevada.

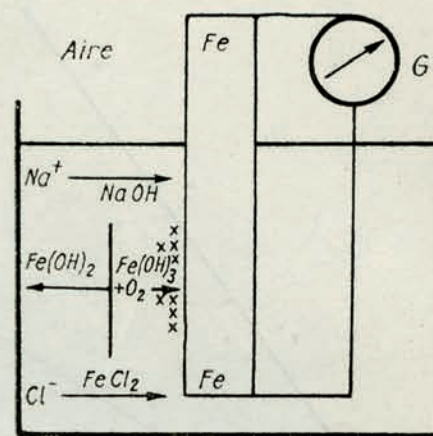
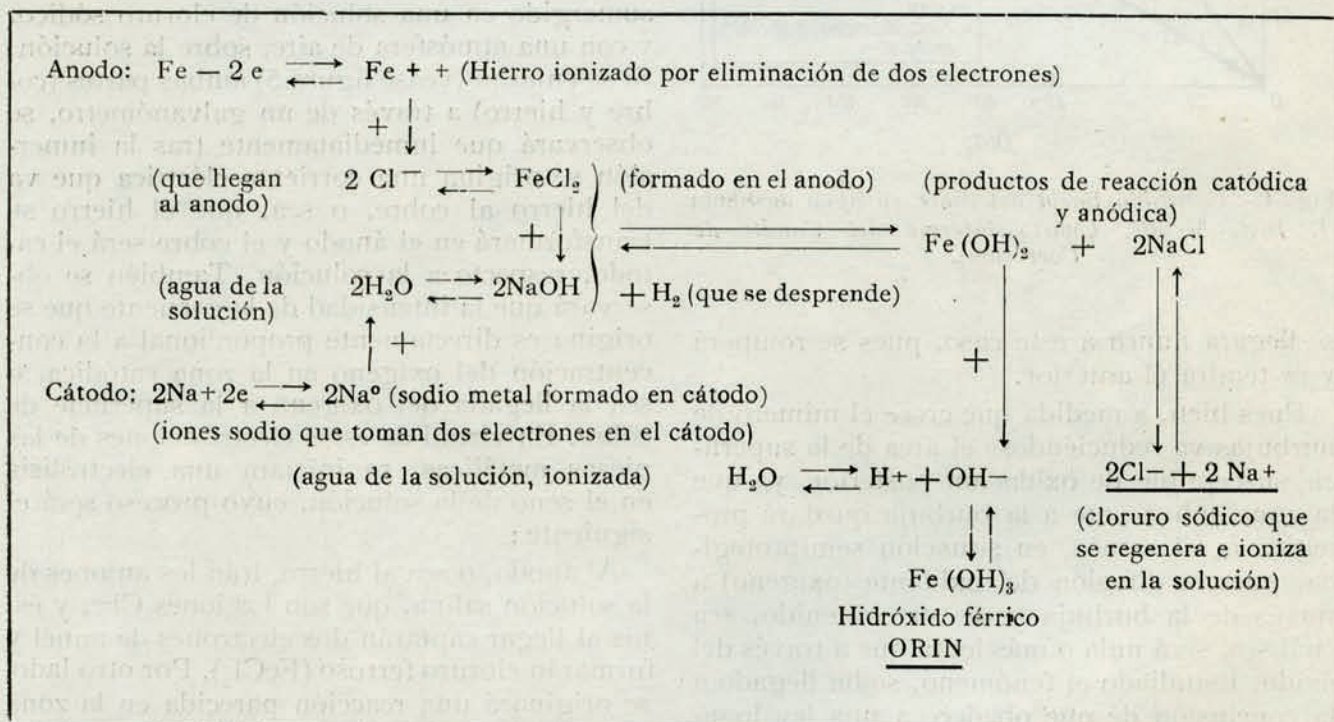


Fig. 6.—Corrosión por aireación diferencial.



Según esto, puede, en principio, suponerse que la acción electroquímica tiene sólo lugar en casos de presencia de metales disimilares en contacto. Ello no es así, ya que hay casos en los que no se requiere la presencia de dos metales distintos para que haya lugar a corrosión. Veamos unos ejemplos más que pongan de manifiesto esta aseveración.

El hierro recubierto con una película de óxido, que presenta discontinuidades, es objeto de ataque en esos puntos por el agua salina.

Hay que tener en cuenta que este tipo de ataque es de mucha importancia y es el que da lugar a las picaduras vulgares en los recipientes y se puede iniciar con cantidades muy reducidas de solución, basta con la humedad ambiente en algunos casos y con la presencia de indicios de sales en ese agua higroscópica. En este caso de corrosión la película actúa como cátodo y el hierro subyacente como ánodo, de forma que se deduce que éste será «socavado» por la acción corrosiva.

Aun queda otro ejemplo, por el cual se pondrá de manifiesto que tampoco será necesaria la presencia de películas de óxido con disconti-

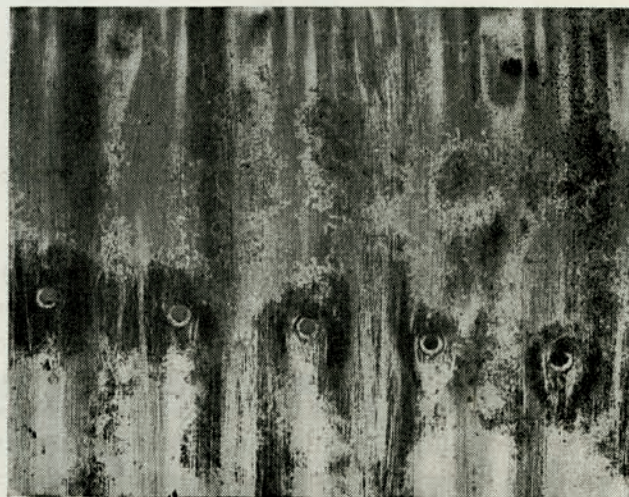


Fig. 7.—Corrosión sobre chapa de aleación ligera por efectos galvánicos.

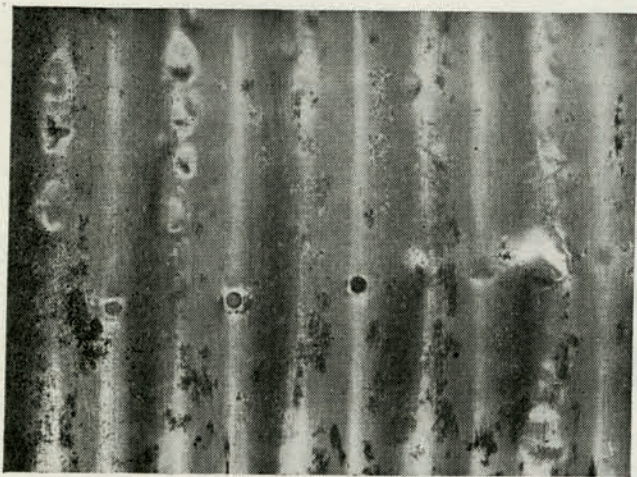


Fig. 8.—Efectos de la corrosión por pares de metales y similares.

nuidades para tener corrosión. Ciertamente, no es necesaria tal condición; bastará con que una pieza de hierro esté parcialmente sumergida en una solución salina, o dicho sea con otras palabras, que sea objeto de una «aireación diferencial». Viendo la figura 6 apreciamos que el oxígeno requerido por la reacción catódica (se recordará que en la zona catódica se requiere oxígeno para la oxidación del $(Fe(OH)_2)$ a $(Fe(OH)_3)$, o lo que en términos energéticos es igual, se desprende hidrógeno, está en la línea de nivel de líquido, esta zona será catódica con respecto a la sumergida, y en este caso estamos nuevamente ante los fenómenos de transformación antes descritos. Se tiene en este ejemplo un aspecto muy importante de la corrosión, ya que es el caso típico que se presenta en los cascos de los buques, que es un problema que ha sido objeto de profundos estudios por los especialistas en la ingeniería naval, ya que tiene unas consecuencias incalculables, no sólo en los cascos, sino en las hélices y ejes transmisores, especialmente en los prensaestopas.

Hasta aquí, se ha hablado de la corrosión electroquímica sin suministro de fuerza electromotriz de fuente ajena al conjunto corroído; pero, naturalmente, con mayor motivo habrá corrosión si hay un aflujo de corriente, procedente del exterior.

Indudablemente, el fenómeno sigue análoga trayectoria que en los casos anteriores, aun cuando, lógicamente, tiene una rapidez de la que carece la corrosión sin fuerza electromotriz ajena al sistema.

Un caso típico de corrosión con fuerza electromotriz aplicada es el que se presenta en las conducciones subterráneas de agua, gas y electricidad, así como en los raíles de los ferrocarriles y de los tranvías.

Este tipo de corrosión es bastante más grave que los anteriores, ya que la velocidad de

ataque no está limitada por el acceso de oxígeno a la zona catódica, que en la corrosión sin fuerza electromotriz aplicada actúa como «estimulante» catódico, sino que está íntimamente ligada a la intensidad de la corriente que llega a la zona atacada y, además, los productos anódicos y catódicos se forman a veces a distancia considerable uno de otro, con lo cual se elimina la posibilidad del frenado de la corrosión. Por otra parte, si en la corrosión sin fuerza electromotriz aplicada se puede proteger al hierro contra ella por pintura de la pieza, en la que discutimos se dan frecuentes casos en que la pintura da lugar a una corrosión más intensa de los puntos localizados en las fallas posibles; y, finalmente, algunas conducciones de plomo sufren un ataque, que por sus características es mucho más grave, ya que penetra en la constitución íntima del metal, en su estructura cristalina, dando lugar a la corrosión llamada intercrystalina, que se localiza en los límites de los cristales metálicos, en unos con mayores posibilidades que en otros, dando lugar a la llamada «fatiga de corrosión», que origina perjuicios muy graves, siendo especialmente temibles en las estructuras metálicas, por ser su origen y su progreso inicial microscópicos, y muy difícil, si no imposible, su diagnóstico previo (véase la fig. 7).

Todos los procesos anteriores de corrosión electroquímica obedecen a las leyes de la electroquímica clásica y, como antes se dijo, a la

(Pasa a la pág. 105)

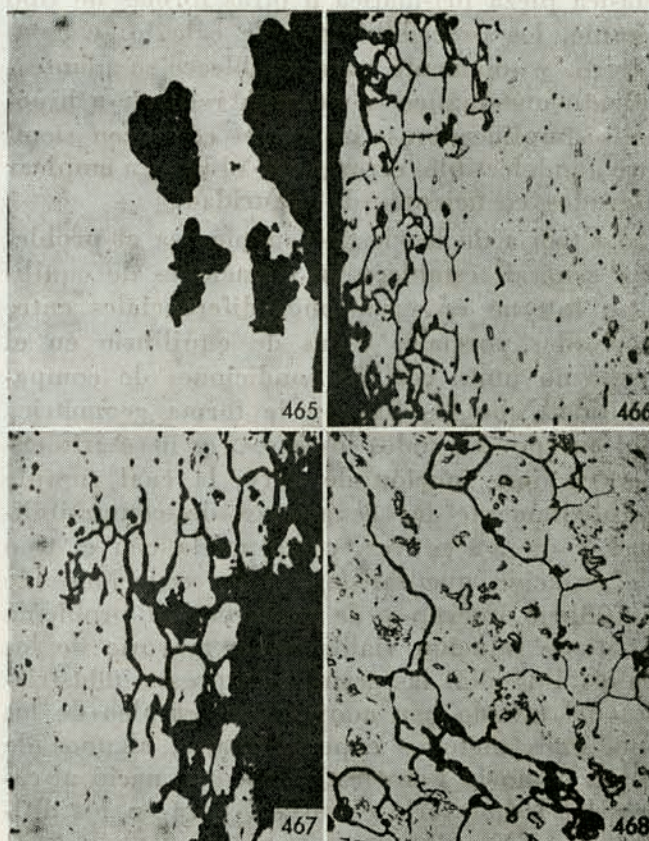


Fig. 9.—Casos de corrosión intercrystalina.

CONSULTORIO PROFESIONAL

Las contestaciones a estas preguntas deben dirigirse a la redacción de esta Revista, Avenida de Calvo Sotelo, núm. 18, 2.º

1.—¿Existe algún producto o fórmula que contrarreste la dureza diamantina del bórax y ácido bórico una vez sometido al soplete, o antes de esta acción, para destruir dicha dureza sobre los objetos soldados?

2.—¿Se puede dar una orientación o procedimiento de una mezcla química que al ser quemada o sometida a la acción del soplete, en su descomposición produzca, en pequeñas proporciones, hidrógeno u oxígeno?

ASTURIAS Y LEÓN

3.—Desearía saber por algún lector de la Revista, bibliografía en español, francés e inglés sobre aparatos de medida y de control, tales como termómetros de mercurio y metálicos, pirómetros, manómetros, aparatos registradores de presión, temperatura y caudal de líquidos y gases y todo lo referente al control industrial.

ELOY MARTÍN FERNÁNDEZ

4.—Quisiera conocer tipos diversos de envases para productos en polvo, que permitan dosificar

su salida en pequeñas porciones. Agradecería dibujos de los mismos y material empleado.

A. H. J.

5.—Quedaría muy agradecido al lector que pueda informarme sobre el procedimiento para construir un interruptor de baja tensión y débil intensidad que pueda realizar interrupciones sucesivas de un circuito en tiempos regulables fijos comprendidos entre 1/25 y 1/200 de segundo.

R. A. M.

(Viene de la pág. 85.)

de Faraday, la cual se puede expresar, aplicándola a la corrosión, de la forma siguiente:

La transposición o transformación química originada por una corriente eléctrica es proporcional al número de culombios que han pasado; de forma que la cantidad de metal corroído (disuelto en el ánodo) es igual a:

$$\frac{it}{F} \text{ equivalentes —gramo del metal en cuestión.}$$

fórmula en la que:

i = intensidad de la corriente, expresada en amperios.

t = tiempo de duración de la corriente, expresado en segundos, y

F = número de Faraday, igual a 96.494 culombios aproximadamente.

El equivalente electroquímico de un metal se recordará que es la cantidad del mismo que se separa por electrólisis de una solución que contenga sus iones cuando a su través pasan 26,8 amperios-hora, o, lo que es igual, 96.494 culombios.

También es de primordial interés el conocimiento de los potenciales aislados de cada metal. puesto que éstos son los que dan origen a las pilas elementales que son causa de

la corrosión, y convendrá recordar en este caso que los potenciales aislados de los metales son los que éstos presentan por su tensión de ionización en soluciones que contengan sus iones en estado de equilibrio iónico.

Siguen en importancia los conceptos de tensión de ionización, pilas de concentración, equilibrios iónico y termodinámico, conductividad de los electrolitos, velocidades iónicas y números de transporte.

Queda, pues, en términos generales, definida la corrosión metálica, aun cuando son necesarias muchas aclaraciones de importancia, que requieren una mayor extensión y minuciosidad.

Confío en que a los alejados de esta especialidad, que serán muchos, ya que en nuestra Patria se puede decir que el estudio de la corrosión es muy limitado, confío repito, en que este artículo sea de algún interés, y si ello es así, habré conseguido mi propósito, y me animará a iniciar para el futuro otros trabajos más especiales, dentro de la materia, y que intentarán afrontar los problemas concretos que se presentan en nuestras industrias, con bastante mayor frecuencia de lo que generalmente se supone.

Aprovecho esta oportunidad para expresar mi satisfacción por colaborar en TECNICA INDUSTRIAL, revista que tanto hemos deseado y que al fin, gracias al celo de nuestros compañeros que forman su Directiva, es hoy una realidad.

Rogamos a los señores suscriptores comuniquen a la Administración de esta Revista cualquier anomalía que observen en la recepción de los ejemplares a fin de subsanarlo inmediatamente.