

Tesis de Posgrado

Corrosión del hierro por agua en presencia de silicato de sodio

Veronelli, Dante J. E.

1937

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Veronelli, Dante J. E.. (1937). Corrosión del hierro por agua en presencia de silicato de sodio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0213_Veronelli.pdf

Cita tipo Chicago:

Veronelli, Dante J. E.. "Corrosión del hierro por agua en presencia de silicato de sodio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1937.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0213_Veronelli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

CORROSION DEL HIERRO POR AGUA EN PRESENCIA DE
SILICATO DE SODIO

Tesis. 213



Tesis presentada por Dante J. E. Veronelli para optar
al título de Doctor en Química.

Año 1937



Agradezco al Ingeniero Rómulo Bianchedi, Profesor de Industrias Químicas del Doctorado en Química la gentileza que ha tenido al guiarme durante la realización de este trabajo.

Aceronelly

CORROSION DE LOS METALES

Voy a iniciar este trabajo de tesis con las mismas palabras que Robert Mc Kay presidente del comité dedicado al estudio de la corrosión, de la American Chemical Society iniciara la reunión N° 69 de esta sociedad en 1925:-

"...y es de esperar que el progreso sobre los estudios"
" de la corrosión no sea interrumpido. Desgraciadamen-"
" te el asunto corrosión es de tal naturaleza que las "
" búsquedas tienden a ser esporádicas. Aunque hay mu-"
" chas personas interesadas en él, pocas instituciones"
" están en condiciones de dedicar tiempo y dinero para"
" procurar datos de valor."

El problema de la corrosión tiene para nosotros los mismos caracteres alarmantes. Es de esperar entonces que en lo posible las instituciones oficiales con la colaboración de las industrias particulares busquen de aplicar los conocimientos adquiridos y procuren otros nuevos para contrarrestar su efecto destructivo.-

CARACTERISTICAS DEL TRABAJO REALIZADO

El presente trabajo tiene por finalidad de germinar lo siguiente:

Influencia de la presencia de pequeñas cantidades de Silicato de Sodio en las aguas, en la corrosión del hierro.
Ensayos tendientes a demostrar que esta corrosión es disminuida por cantidades tan pequeñas de Silicato de Sodio que la modificación del potencial hidrógeno es mínima, y que esta disminución de la corrosión es quizás debida a la formación de una película protectora de Silicato de Hierro.

Los ensayos se llevan a cabo con agua corriente de Buenos Aires y con agua destilada, saturadas de aire por burbujeo durante cinco horas.

Se determina con agua pura la inercia o protección debida al pasaje de agua con Silicato de Sodio.

Influencia de la temperatura.

El trabajo está dividido en dos partes:

- 1°- Consideraciones teóricas
- 2°- Tablas de datos obtenidos

CONSIDERACIONES TEORICAS

Desde hace cientos de años el problema de la corrosión ha interesado al hombre. La palabra óxido ha sido siempre sinónimo de pérdida o destrucción.

La producción y propiedades de los films de óxido ha sido estudiada. Hoy se sabe como pueden variarse las características de este proceso destructivo de los metales según las formas como se produzcan estas capas.

Los distintos tipos de corrosión han sido establecidos y ya no se duda de la verdadera importancia de la picadura como tipo de corrosión.

El valor del oxígeno como corrosivo ha pasado a primer término.

Se han establecido con notable precisión la influencia de variables como movimientos, temperatura, presencia de sales y otras, -como se verá mas adelante.-

Todos los datos que he conseguido hasta ahora se refieren siempre a la influencia de los álcalis en la corrosión del hierro por el agua, debido a la modificación del pH, tendiendo a pH 9,4 o sea el deprecipitación del hidróxido ferroso.

Los trabajos se han efectuado siempre con hidróxido de sodio o hidróxido de calcio. Solo John R. Baylis estudia en "Tratamiento del agua para prevenir corrosión" Industrial And Engineering Chemistry 19 (1927) 777-781.- la influencia del carbonato de calcio como factor de equilibrio para eliminar el anhídrido carbónico corrosivo de las aguas .-

En cuanto a la influencia de Silicatos solubles solo hay una enunciación entre líneas Mac Kay y Shortington en su libro "Resistencia a la corrosión de los metales y aleaciones." En ella se supone que los Silicatos han de disminuir la corrosión. Encontrándome diariamente en presencia de Silicato de Sodio y hierro metálico, me llamó siempre la atención que las superficies metálicas, ya fueran tanques, tambores o cañerías que servían para el manipuleo del Silicato de Sodio, ya en soluciones concentradas o diluidas, frías o calientes, se presentasen siempre pulidas sin trazas de corrosión y mas aún, en la zona de trabajo nuestro que es al lado de la Usina de productos químicos de la Cía. Primitiva de Gas donde la corrosión toma caracteres realmente alarmantes, por presentarse un medio ideal:

Atmósfera oxidante dada por el per-óxido de nitrógeno que desprende la fábrica de ácido sulfúrico.

Un ácido: el anhídrido sulfuroso de la misma fábrica y de la combustión de residuos de la destilación de alquitrán y las condiciones de humedad características de Buenos Aires.

En estas observaciones me llamó también la atención la inercia o resistencia inicial a la corrosión que adquirían las piezas lavadas con Silicato de Sodio en solución diluida y luego enjuagadas con agua hasta reacción neutra.

Como comprobación coloqué, entonces, pequeñas piezas de hierro de iguales características por haber sido obtenidas de un mismo trozo, de igual peso e igualmente sometidas a la acción de un chorro de arena con objeto de presentar la superficie metálica limpia a la acción del agua.

Las sumergí en recipientes iguales en dos de los cuales coloqué agua corriente y en otros dos agua corriente con una gota de solución al 40 % de Silicato de Sodio, en forma de tener una solución con 10 partes por millón de Silicato de Sodio.

Al término de quince días las diferencias de corrosión serán tan notables que decidí iniciar el trabajo que aquí presento. Estudiada la parte teórica y el mecanismo de la corrosión encontré que el mejor método para este ensayo era el que determinaba la corrosión por la disminución de oxígeno disuelto en el agua, tratado teóricamente por Wilson Robert E. en su trabajo "El mecanismo de la corrosión del hierro y del acero en agua y el cálculo del valor específico" Industrial And Engineering Chemistry 15 (1923) 127-133 y puesto en práctica por Speller F.A. y Texter C.R. en el trabajo: "Efecto de las soluciones alcalinas en la corrosión del acero sumergido en agua" Industrial And Engineering Chemistry 16 (1924) 393-397. El aparato usado es del mismo tipo que el usado por Whitman W.G., R.P. Russell y V.J. Altieri en su trabajo "Efecto del pH en la corrosión del acero sumergido" Industrial And Engineering Chemistry 16 (1924) 665-670., por considerarlo mas práctico que las cañerías ya que permitia ver en cualquier momento el estado de la superficie metálica, además de tener la posibilidad de preparar estas superficies antes de iniciar el trabajo.

El método basado en la disminución de la concentración de oxígeno, como cualquier otro método de los que estudian la corrosión tiene errores que provienen mas que nada de dar una interpretación demasiado literal a los datos obtenidos.

Baylis J.R.; Industrial And Engineering Chemistry 18 (1926) 370- critica este método, pero olvida que si bien se deja un factor sin considerar (el desprendimiento de hidrógeno) el control de los demás factores es lo suficientemente exacto como para que los resultados puedan ser claramente interpretados. O.B.J. Fraser, D.E. Ackermann y J.W. S. nd en "Variables controlables en el estudio cuantitativo de la corrosión de metales sumergidos" Industrial And Engineering Chemistry 19 (1927) 332-338; dicen ~~que~~ las principales variables sobre las cuales debe tenerse especial atención para obtener resultados concordantes, son:

a) Composición de la solución con respecto a todos los participantes en las reacciones de corrosión, lo que quiere decir constancia de concentración de los componentes activos incluyendo el oxígeno.

b) Velocidad del movimiento relativo entre metal y solución

c) Temperatura.

Es imprescindible que la composición de la solución se mantenga uniforme durante el ensayo.

La influencia de la temperatura es de la misma naturaleza que en las reacciones químicas hasta el momento en que por el aumento de temperatura la disminución de la concentración de oxígeno disuelto sea muy notable.

Y estos son todos los factores que han sido tenidos especialmente en cuenta en el curso del presente trabajo.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSION

El gran número de factores que influyen en la corrosión de los metales ha dado lugar a distintas clasificaciones de las cuales adopto la de Mc Kay y Robert Portington (Corrosion resistance of metals and alloys, R. P. Corr. 1936) que divide los factores en cinco grupos; por considerarla la mas correcta:

Corrosivos

Formas de corrosión

Factores que influyen en el volumen de la corrosión

Propiedades de los metales que influyen en la corrosión

Metales

se dividen estos grupos en los siguientes sub-grupos:

1°) Corrosivos

considera las diferentes condiciones de los medios, que influyen sobre la corrosión de los metales; como ser:

aire- terreno- ácidos- agentes oxidantes- aguas naturales- soluciones salinas- materias orgánicas y productos alimenticios- altas temperaturas- compuestos de azufre- álcalis.

2°) Formas de Corrosión

incluye las características visuales de la corrosión producida, son: por ataque químico directo- picadura- corrosión galvánica o pila de dos metales- pila de concentración- dezincificación- corrosión por rotura y fatiga.

3°) Factores que influyen en el valor de la corrosión

es quizás el punto más interesante por estar incluidas en él

las distintas variables que influyen para que un dado metal se corroa en una dada solución; son :

pH- efecto oxidante- movimiento- efecto electrolítico- o sea tendencia a localizarse- posibilidad de formar films- temperatura. Estas determinan los factores por la siguiente razón: entre los oxidantes el oxígeno es sin duda, el mas importante por lo tanto influyen en la corrosión todos aquellos factores que determinan la cantidad de oxígeno que se pone en contacto con la superficie metálica, en otras palabras: la concentración de oxígeno del agua, la temperatura a la cual ocurre la corrosión, la presión, y humedad del aire sobre la solución corrosiva, la velocidad de movimiento de la solución, la presencia y la naturaleza de los films superficiales del metal, la concentración de las sustancias disueltas, la viscosidad de la solución corrosiva, la profundidad de inmersión del metal y el área de la solución corrosiva expuesta al aire.

Los otros factores que no tienen influencia en la difusión del oxígeno disuelto hacia la superficie metálica son: la presión de disolución del metal, la concentración de ion metálico en el agua, distribución heterogenea en la superficie metálica de sustancias existentes en la solución, sobre voltaje de hidrógeno en el metal o en materiales en contacto eléctrico común; contacto del metal con otras sustancias conductoras, uniformidad y tipo de superficie metálica; impurezas del metal, composición de la aleación; potencial eléctrico aplicado externamente al metal, conductividad de la solución corrosiva; área del metal expuesta como anodo; composición

química de la solución corroyente; acción de la luz, acción de otros agentes oxidantes fuera del oxígeno; duración de la exposición a las influencias corrosivas; pasividad y existencia de tensiones en el metal. Estos factores pueden clasificarse a su vez en primarios y secundarios y tendremos:

Factores Primarios

I): que afectan las reacciones anódicas:

el potencial metálico o tendencia de disolución del metal que es determinado por:

a) el potencial normal del metal

b) la concentración de iones metálicas en la solución en contacto con la superficie metálica.

II): que afectan las reacciones catódicas:

el potencial disponible para el desprendimiento de hidrógeno que es igual a la tensión de disolución del metal menos la tensión de disolución del hidrógeno, lo que es determinado por:

a) el pH de la solución en contacto con el metal

b) la proporción de combinación del hidrógeno naciente ya por oxidación hasta formar agua o hasta formar hidrógeno molecular o sea gas.

4°): Propiedades de los metales:

Algunas propiedades son específicas del metal y están incluidas entre los factores que influyen en el valor de la corrosión como son: afinidad química o tensión de disolución- pasividad por oxidación; otras son función de los productos producidos mientras progresa la corrosión como son:

composición y propiedades de los productos de corrosión. Como se ve las características de la solución corrosiva y del metal expuesto están íntimamente relacionados

Clasificados en esta forma los distintos factores que influyen en la corrosión, se simplifica su estudio desde que se tiene la posibilidad de hacer variar uno solo de ellos fijando los demás.

Este trabajo está referido a un metal: hierro, y los distintos factores que influyen en su corrosión en agua. La influencia de estos factores está estudiada sobre todo para cuatro de ellos: pH- posibilidad de formar films protectores- efecto oxidante y temperatura.

CARACTERISTICAS GENERALES DE LA CORROSION

Cuando una superficie pulida de hierro se sumerge en agua o se expone al aire húmedo, al cabo de poco tiempo pierde su brillo por haberse cubierto con una capa muy fina de óxido o hidróxido de hierro. El primer factor que influye es entonces la condición oxidante del medio y una vez formado este primer film, entonces toman importancia otros factores. Es decir que puede recién empezarse a hablar de corrosión cuando se rompe la capa de óxido primeramente formada porque recién entonces se presentan los fenómenos de difusión, con formación de capas de distinto pH, distinta concentración de oxígeno y la aparición en la solución de iones ferrosos y consiguiente reacción entre estos y el oxígeno para dar lugar al óxido ó hidróxido férrico que precipita sobre el hierro dando lugar a un fenómeno mas complejo como es el de las pilas de concentración que mas adelante explicaré.

La influencia del oxígeno presente en las aguas es muy grande. En ausencia de este metaloide el punto de saturación a pH 8 es muy bajo. En estas condiciones se forma hidróxido ferroso y el desprendimiento de hidrógeno se limita por polarización.

En aguas agitadas o donde la aereación esté provocada artificialmente la corrosión es mayor debido también a la imposibilidad de que el hidróxido férrico formado se deposite homogéneamente y dando lugar entonces a la formación de células o pilas de concentración.

En el movimiento de la solución, la velocidad tiene influencia por modificar las condiciones de precipitación del hidróxido férrico y por alterar el proceso de difusión del oxígeno a través del óxido formado, aumentando la cantidad de oxígeno por minuto puesto en contacto con la capa de óxido y metal.

El pH influye: en zonas de pH ácido, influye también la acidez total, siendo la corrosión en este caso de dos órdenes: químico, con desprendimiento de hidrógeno y consiguiente turbulencia o sea cambio de capas, es decir aumento de cuerpos reaccionantes en contacto y la segunda, la ordinaria por oxidación aumentada por la misma turbulencia del líquido en la zona adyacente al metal.

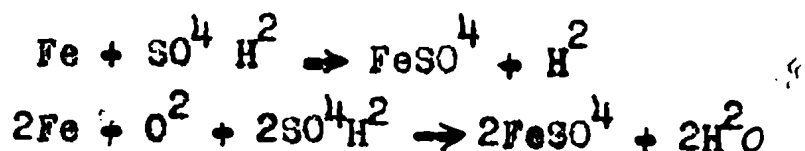
La mayor o menor aereación (o % de oxígeno) en el líquido de pH ácido tiene la misma importancia que para líquidos neutros en los que es el único factor de orden químico que domina.

El efecto del oxígeno en las aguas es en el fondo del mismo orden que el de los ácidos (bajo el punto de vista de la corrosión) es decir transforma el metal en un compuesto, cambiando por lo tanto por completo sus características físicas y químicas. Thompson J.F. y R.J. Mc Kay en Industrial And Engineering Chemistry, 15 (1923) 1114 - 1118., bajo el título de "El control del movimiento y la aereación en las pruebas de corrosión" publican un trabajo en el que llegan a la conclusión de que se pueden obtener resultados exactos en los ensayos de corrosión por inmersión cuando se lleva un control de la aereación del líquido corrosivo y de su movimiento con

respecto al cuerpo a ser corroído.

Las experiencias llevadas a cabo con Monel metal y cobre en contacto con soluciones de 2 al 10 % de ácido sulfúrico saturado con aire y privado de aire por burbujeo de metano demuestran que la corrosión en el primer caso es 500 % mayor que en el segundo. Los mismos resultados se obtuvieron para el caso de líquidos en reposo o moviéndose a razón de 15 cm. por segundo: el aumento fué de 600 % para el caso de líquidos en movimiento.

La reacción en el caso del hierro sería:



como se ve la velocidad de la reacción aumenta con el contenido de oxígeno y como las dos reacciones enunciadas son exotérmicas, el metal se corroe con considerable rapidez.

Todo lo dicho respecto a la influencia del contenido de oxígeno del líquido es importante, como se comprenderá cuando el metal no adquiere pasividad por oxidación como sería el caso del aluminio.

El % de oxígeno en el líquido tiene también importancia porque hace variar como se verá mas adelante, las características del precipitado de hidróxido férrico formado y porque las variaciones de concentración junto a la superficie corroída son menos notable ya que el proceso de difusión es más rápido.

La importancia del movimiento del líquido, que hice

notar mas arriba se debe principalmente a dos factores: 1°- Teniendo lugar la corrosión en un plano, la zona de contacto entre el metal y el líquido tiende a cambiar de composición (disminución de % de oxígeno) a medida que la corrosión progresa. El movimiento del líquido al restablecer la concentración original aumenta la corrosión. Ahora bien, si el movimiento es demasiado rápido entonces puede alterarse el curso general de la corrosión, por que no sólo se restablece la corrosión sino que se arrastran los productos de reacción que al depositarse pueden dar lugar a los diversos tipos de corrosión.

No hay que olvidar que aquí trato la corrosión por oxígeno es decir, por un gas poco soluble en agua, de donde los cambios en concentración en las zonas adyacentes al metal serán mas notables si el líquido está en reposo.

Esto con respecto a las soluciones que llevan oxígeno disuelto. En soluciones libres de oxígeno la corrosión de los metales sumergidos es practicamente despreciable y proporcional al pH (en el hierro hasta 9,4 que es cuando el desprendimiento de hidrógeno cesa). A estas conclusiones llegan Shipley y Mc Haffie en un trabajo presentado a la Advisory Research Council de Ottawa en Octubre de 1923 (Shipley J.W. y I.R. Mc Haffie y N.D. Claire -" corrosión del hierro en ausencia de oxígeno" Industrial And Engineering Chemistry, 17 (1925) 381-387) en donde dicen:

1°- que en ausencia de oxígeno la corrosión del hierro es

proporcional al pH.- sobre 9,4 el hierro no libera hidrógeno de la solución.-

2°- La concentración pH 9,4 corresponde al producido por la disolución del hidróxido ferroso.

3°- El oxígeno en solución produce hidróxido férrico y la insolubilidad de este compuesto comparada con la del ferroso aumenta al variarse el pH hasta pH 7,0 donde actúa de buffer estimulando la corrosión.

En ausencia de oxígeno la corrosión está determinada por la totalidad de la acidez titulable.

Por su parte G.W. Whitman, R.P. Russell y V.J. Altieri en "Efectos de la concentración de hidrógeno en la corrosión del acero sumergido" Industrial And Engineering Chemistry 16, (1924) 665-670 donde tratan la corrosión en aguas naturales de pH entre 4,5 y 9,5 y dicen; en estas zonas el pH del líquido tiende siempre a acercarse a 9,5 debido a la solubilización del hidróxido ferroso. Cuando el pH de la solución madre es menor de 9,5 el proceso se puede dividir en dos partes: 1°- La reacción que formando constantemente hidróxido ferroso tiende a mantener el pH de la solución adyacente al hierro en 9,5 y

2°- La tendencia del líquido principal a neutralizar esta alcalinidad o sea llevar al equilibrio la solución. A medida que el pH se hace mas ácido, la diferencia es mayor, la neutralización es por lo tanto mas notable y la capa de hidróxido que podía considerarse como protectora es

facilmente destruída ocasionándose un aumento de la corrosión.

Como se ve del trabajo de estos autores, ellos consideran que junto al hierro el pH es constantemente 9,5 e independiente del pH de la solución, en cambio consideran que la variable más importante en la corrosión en aguas naturales es la difusión del oxígeno disuelto en el líquido principal, hacia la región catódica. Por lo tanto el aumento en la concentración de Oxígeno, temperatura y velocidad, al aumentar la difusión aumentan también la corrosión.

Que en ausencia de oxígeno se desprende hidrógeno fué comprobado por Speller que encontró acumulaciones de este gas en ciertos puntos y extremos altos de los sistemas de calefacción. Claro que la corrosión en estas condiciones fué pequeñísima porque cuando quiso comprobar los mismos datos en laboratorio se encontró con que la corrosión del hierro por soluciones conteniendo aire fué de 13 miligramos por decímetro cuadrado por día mientras que con las mismas soluciones despues de 110 días no comprobó corrosión cuando fué totalmente eliminado el aire.

En soluciones neutras tiene importancia a veces la presencia de ciertos iones. Evans en su trabajo "Acción de las soluciones salinas sobre el hierro y acero en presencia de oxígeno" Journal Society of Chemical Industry 43, (1924) 315-322 dice que: la corrosión del hierro y acero por una gota de líquido acuoso depende en muchos casos de una acción electro-química entre la parte central sin aire

que viene hacer anodo y sufre corrosión y la zona periférica aereada que viene a ser catodo y no es atacada. La velocidad del ataque depende de que los productos de corrosión sean solubles o insolubles. En el caso de agua pura el hidroxido ferroso es poco soluble y extendiéndose hacia la periferia se oxida por el oxígeno disuelto en esa zona dando un precipitado pardo rojizo de hidróxido férrico mas insoluble.

Clasifica a las sales como sigue:

- 1°- Sales semejantes al cloruro de potasio, sulfato de potasio y nitrato de potasio que dan productos anódicos solubles (cloruro ferroso, sulfato ferroso o nitrato ferroso) y un producto catódico soluble (hidróxido de potasio) aumentando la velocidad de la corrosión.
- 2°- Sales semejantes al sulfato de zinc que dan un producto anódico soluble pero un catódico insoluble (hidróxido de zinc) el cual precipita impidiendo la difusión del oxígeno a la zona catódica y disminuyendo por lo tanto la corrosión.
- 3°- Sales como carbonato de sodio, fosfato de sodio y ferro cianuro de potasio que dan un producto catódico soluble y un producto anódico insoluble que precipita bajo forma de una capa finísima adherente sobre el metal, protegiéndolo.- Ahora bien, fallas dan lugar a corrosiones localizadas.
- 4°- Trata el cromato de potasio que da lugar a protección aún en esas partes donde el oxígeno no puede difundir.

Ahora bien si hay presentes cloruros, entonces puede haber rotura del film en los bordes y producirse serias corrosiones localizadas.- Los nitratos en este caso actúan en forma semejante a los cloruros.

Baylis J.R. en su trabajo "Otros factores aparte del oxígeno que influyen en la corrosión del hierro" Industrial And Engineering Chemistry 18 (1926) 370., trata de la influencia de los iones negativos. Las experiencias llevadas a cabo en agua destilada practicamente libre de oxígeno disuelto e iones negativos otros que $(OH)^-$ demuestran que no se desprende hidrógeno gaseoso aún despues de muchos meses. En cambio si se agregan pequeñas cantidades de una sal como cloruro de sodio, hay producción de hidrógeno hasta desprenderse en burbujas.

Con formas de hierro muy divididas como torneaduras dice, que tienen un área muy grande las burbujas se ven ya a los tres o cuatro días. La adición de sales causa el aumento del pH del agua y equilibrio entre 8 y 10 .., generalmente 9. A este pH solo puede encontrarse en solución 0,1 parte de hierro por millón. En este pH no puede existir ni sulfato ni cloruro ferroso, aunque puede continuar liberándose hidrógeno por algún tiempo.

La adición de bicarbonatos tales como de sodio o de calcio pueden producir desprendimiento de hidrógeno y un aumento del pH por sobre 9,6 si se ha agregado cantidad suficiente. La reacción en este caso la explica el autor

del presente trabajo suponiendo un equilibrio entre bicarbonato y $\rightleftharpoons$ carbonato ferroso.

En este punto los autores del trabajo inician la crítica al método de estudio de la corrosión usado por Speller y Kendall, es decir el que se basa en medir la corrosión por la disminución del contenido de oxígeno del agua. Dice Baylis que en la corrosión de caños viejos se produce también hidrógeno. Dice haber comprobado que el hierro sumergido en agua pura se vuelve muy pronto pasivo aún cuando esté en soluciones saturadas de oxígeno, en cambio si hay iones negativos tales como de carbonato, sulfato, cloruro, etc. no se produce pasividad tan inmediata - en aguas corrientes es lo que sucede - nombra un trabajo de Fujihara en el que encontró que es verdad esto para los carbonatos y otro de Shipley, Mc Haffie y Clare que aparentemente observan lo mismo en suelos con sulfato de calcio.

Si la explicación es que los iones negativos solo cambian el pH como es el caso de ácidos, entonces nosotros tendríamos que explicar la desaparición de una pequeña cantidad de estos iones de la solución en el caso de sulfatos y de una gran cantidad en caso de los carbonatos. Si solo el ion carbonato desaparece la causa puede ser atribuida a la formación de un carbonato ferroso insoluble, pero cuando los iones cloro y sulfato se reducen y se libera hidrógeno aún pH entre 9 y 10 entonces la explicación sería difícil a no ser suponiendo

una combinación directa del hidróxido porque nictoruro ni sulfato ferroso existen a tan alto pH.

Posiblemente hay sitios de la naturaleza de las picaduras donde el pH es inferior a 9 y el hidrógeno gas se liberaría en esos puntos. El poder concentrar iones negativos sobre la superficie metálica debajo a la capa de óxido haciendo a la solución en este punto ligeramente de pH menos alcalino como ya dijimos mas adelante o por acción buffer del mismo hidróxido férrico, sería una explicación.

La influencia de iones negativos, especialmente iones polivalentes tales como sulfato en la precipitación de hidróxido ferroso y férrico ha sido estudiada por Miller, el que encontró que la relación entre la cantidad de hidróxido ferroso y férrico precipitados y la cantidad de sulfato combinada con el hidróxido varía con el pH de la solución.

Cuando se producen los hidróxidos al corroerse el hierro hallándose presentes iones negativos, tenderán a combinarse o ser adsorbidos por ellos, esto es si la solución contiene Fe^{++} disociado y $(\text{SO}^4)^{-}$ disociado como sería el caso en presencia de un sulfato neutro, es posible en ciertas condiciones de concentración y de pH que estos iones se unan. Tal combinación no es probable si suponemos la disociación del sulfato ferroso en Fe^{++} y $\text{SO}^4 =$.

Si suponemos que el hierro al pasar a ion toma dos cargas positivas, tenemos forzosamente que aceptar que este ion Fe^{++} se combina primero con $(\text{OH})^{-}$.

Pero ~~que~~ aceptemos que el Fe^{++} se combine primero con el ion $(\text{OH})^-$ o con el $(\text{SO}_4)^{-}$ no es cuestión ~~mas~~ que de modificación del camino seguido en la reacción. Si el ion Fe^{++} se une solo con $(\text{OH})^-$ para formar hidróxido ferroso y este es precipitado, posee entonces una carga positiva (la posibilidad de pasar a férrico), entonces podrá adsorber iones negativos. Cuando el hidróxido ferroso ha adsorbido iones negativos hasta equilibrio con la concentración y pH de las sales disueltas en agua y entonces se oxida, el equilibrio puede ser diferente pues se pondrían en libertad iones negativos.

Esta forma de tomar el pasaje de compuesto ferroso a hidróxido férrico nos hace suponer que siempre deben desprenderse iones negativos si la solución lleva sales neutras o casi neutras como sulfatos y cloruros. Estos iones negativos se trasladarían a la superficie metálica por la diferencia de potencial eléctrico y cuando alcanzan la zona exenta de oxígeno disuelto se encuentran con iones ferrosos y el proceso se repite,.

Es decir que iones negativos tales como sulfatos y cloruros que forman compuestos muy solubles tienden a concentrar sales de hierro junto a la superficie metálica y entonces la corrosión se produciría con desprendimiento de hidrógeno aún cuando la solución adyacente tenga oxígeno disuelto.

Según esta teoría la pérdida de oxígeno disuelto

fallaría para dar una medida de la corrosión.

En oposición a esto tenemos a Whitney W.R. en el trabajo "La corrosión del hierro" Journal American Chemical Society 25, (1903) 394-406 y posteriormente Whitman W.G., R.F. Russell y V.J. Altieri en el trabajo "Efecto del pH de la corrosión del acero sumergido" Industrial And Engineering Chemistry 16 (1924) 665-670 y Mc Kay R.J. en "La corrosión por células de concentración" Industrial And Engineering Chemistry 17 (1925) 23-24. También Wilson, Robert E. trata el mismo asunto en "El mecanismo de la corrosión del hierro y acero en aguas naturales y el cálculo de los valores específicos de la corrosión" Industrial And Engineering Chemistry 15 (1923) 127-133.

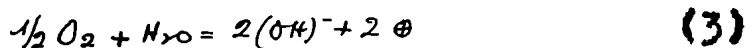
Whitney fué quien planteó mejor la teoría de la corrosión al tomar como reacción inicial



es decir en el ánodo el metal daría a la solución iones ferrosos. La correspondiente reducción sucede en el cátodo con desprendimiento de hidrógeno o formación de agua. Hay sin embargo un gran número de reacciones posibles -reacciones de reducción bajo condiciones especiales-. La reacción en el cátodo puede ser expresada con



y en presencia de oxígeno

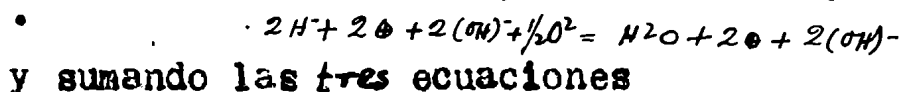


el efecto del oxígeno sería una oxidación (despolarizante)

del hidrógeno formado en la reacción (2) y Wilson da al proceso la siguiente forma.



si estas reacciones se escriben en conjunto tomarían la forma



que es idéntica a la reacción (3).

Los trabajos de la National Tube Company demostraron que la cantidad de hidrógeno desprendida como gas por el proceso de corrosión del hierro en aguas naturales es despreciable por debajo de 93° C. comparado con el oxígeno consumido, excepción hecha de las aguas que son prácticamente exentas de oxígeno y en las cuales la corrosión del hierro es prácticamente despreciable.

En aguas neutras y alcalinas se presenta la reacción de oxidación al pasar el hierro del hidróxido ferroso a hidróxido férrico pero que prácticamente no tiene influencia en la corrosión aunque afecta las características del precipitado como se verá más adelante.

La magnitud de la corrosión está entonces determinada por dos factores: el total de reducción en el catodo (que en el caso de aguas con oxígeno está limitado por la velocidad de difusión del oxígeno y segundo la formación

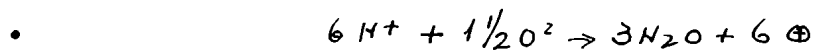
de films protectores. Los films protectores tienen importancia al evitar el contacto entre el metal y el agente corrosivo y su grado de protección varía con las condiciones a las cuales se forma.

En particular estos films son afectados por el pH de la solución, porque al corroerse el hierro se forman primero iones ferrosos que son precipitados como hidróxido ferroso. Desde que el carácter de este film varía con la solubilidad y la rapidez con la cual se ha producido se comprende el efecto importante del pH.

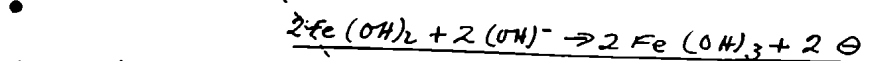
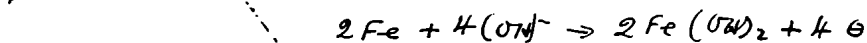
Un proceso de corrosión sería primero la formación de hidróxido ferroso adyacente a la superficie metálica. Este hidróxido ferroso tendería a mantener la solución saturada en este sitio con un valor del pH de 9,5 pero, por difusión se tendería a cambiar ese valor del pH y se produciría nuevo hidróxido ferroso y así continuaría, es decir que siempre nos encontraríamos con distinto pH del líquido central respecto al líquido adyacente al metal.

Una vez formado el hidróxido ferroso se oxidaría a férrico y el factor mas dominante sería la velocidad de difusión del oxígeno de la solución principal a la zona adyacente al metal.

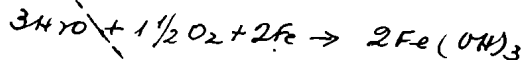
Entonces la reacción podría escribirse: en el catodo



y en el anodo:



el total es



sumamos las tres ecuaciones

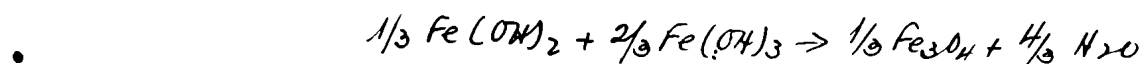
esta reacción entonces nos permite explicar con relación al hierro la reacción del oxígeno disuelto en el agua con el hidrógen-ion de la misma y la corrosión ~~en~~ desprendimiento del hidrógeno gas.

Este mecanismo por otra parte es perfectamente adaptable como veremos mas adelante al caso de la corrosiones localizadas.

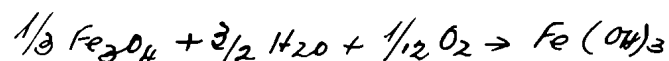
Por otra parte en base a esto Wilson sugiere como valor específico de la corrosión del hierro en aguas naturales a la pérdida de peso en miligramos por centímetro cuadrado por año por centímetro cúbico de oxígeno en un litro de solución, que será la unidad que nosotros emplearemos.

En el fondo esta teoría está en completo acuerdo con los cálculos termodinámicos. Sabemos que termodinamicamente la estabilidad de una substancia está medida por su energía libre, cuanto menor es, tanto mas estable resulta. Por eso el mejor índice de como ha de producirse una reacción es el decrecimiento en energía libre que la acompaña.

En este sentido el hidróxido férrico es el cuerpo mas estable formado. Sin embargo bajo ciertas condiciones es termodinamicamente posible que reaccione con el hidróxido ferroso para formar óxido magnético de hierro. La reacción sería:



y posteriormente se oxidaría este óxido magnético a hidróxido férrico.



Todo dentro de los decrecimientos de energía libre.

ESTUDIO DE LAS FORMAS DE CORROSION DE ACUERDO A LA TEORIA ELECTROLITICA

Si se examina una pieza metálica después que ha sufrido corrosión puede casi siempre deducirse el proceso de la misma y quizás la forma de disminuirla. Así podrá decirse si la corrosión se ha producido por acción química directa, por picadura que es acción localizada, por célula o pila de concentración que también es localizada, por dezincificación, por fallas en el material o por "fatiga".

A veces varios de los tipos se reúnen y entonces el estudio es mas completo.

La corrosión por acción química directa es el proceso más simple. Cuando se pone un metal en contacto con un ácido la reacción es uniforme en todas las zonas de contacto. La apariencia del metal luego del ataque será la que tendría si hubiera sido sometido a un chorro muy fino de arena. El color de la superficie será el mismo que el que presente el metal por corte. El progreso de la corrosión estará fijado por la pérdida de peso por unidad de superficie en la unidad de tiempo. Existiendo agentes oxidantes como sería el caso de las soluciones ácidas saturadas de aire, la corrosión será mucho mas activa pero siempre dentro del tipo de ataque homogéneo.

El ataque homogéneo se explica fácilmente si se tiene

en cuenta que la capa de óxido del metal formada, es rápidamente destruida y que los productos de reacción son solubles en ácido.-

La variación de la intensidad de la corrosión está fijada como ya indiqué mas arriba en el caso del Metal Monel por la cantidad de oxígeno disuelto y por el movimiento de la solución.

Whitman W.G. y R.P. Russell en el trabajo "La corrosión de los metales por ácido" Industrial And Engineering Chemistry 17 (1925) 348-354 dan para el hierro los siguientes datos:

	mgr x dm^2	por día
En ácido sulfúrico al 6 %	180	2.100
En ácido acético al 6 %	37	3.200
	sat. de H^2	sat. de O^2

donde puede apreciarse la notable influencia de la presencia de oxígeno disuelto.

En cambio los ácidos nítrico y crómico siendo oxidantes activos mantienen una capa protectora de óxido de hierro en la superficie. Evans U.R. "La pasividad de los metales - Influencia de los ácidos en la pasividad y corrosión de los metales" Journal Chemical Society (1930) 478-492.

La capa de óxido tiende a ser disuelta por el ácido pero mantenida por la reacción oxidante; mientras la capacidad oxidante sea mayor a la acción ácida, se produce la pasividad. En cambio con concentraciones intermedias o diluidas, es la reacción ácida la que predomina y el metal es fuertemente corroído. En ácido crómico debido a su débil ionización y alto poder oxidante pueden usarse elementos de

hierro hasta concentraciones de aproximadamente 25 % (Evans).

En cambio la presencia de suficiente ácido sulfúrico anula la pasividad debida al ácido crómico.

El ácido sulfúrico tiene poca acción sobre el hierro a la temperatura ordinaria mientras esté exento de oxígeno disuelto. A la ebullición, soluciones diluidas de ácido atacan el hierro fundido, pero el ataque disminuye con la concentración y es así que ácido a 98 % apenas si tiene acción corrosiva.

El movimiento del ácido tiene acción aceleradora de la corrosión quizás debido a que se arrastra la capa de sulfato de hierro que actuaría como protectora. Whitman y Russell en el trabajo indicado más arriba encuentran que las muestras de acero se corroen con mayor facilidad cuando son rayadas con una varilla de vidrio en forma de romper el film de sulfato formado.

También pueden actuar como inhibidores de la corrosión otras sustancias en muy pequeña cantidad. Llamo la atención en este sentido el caso del ácido fosfórico puro que tanto diluido como concentrado es muy corrosivo para el hierro. El ácido fosfórico comercial concentrado, en cambio, es bien resistido por el hierro. Se supone que pequeñas cantidades de arsénico actúan en este caso como inhibidoras. Kisting R. y Conrad Heins, "Corrosión de los metales por ácido fosfórico" Industrial And Engineering Chemistry 23 (1931) 140-150.

CORROSIONES LOCALIZADAS - PICADURAS

Al observar una superficie que ha sufrido corrosión llama la atención que siempre que hay actuado sobre ella líquidos neutros su aspecto sea rugoso. Esto se explica porque la corrosión, excepción hecha de la por acción química, tiende casi siempre a localizarse y a acelerarse por fenómenos electrolíticos. Estos fenómenos electrolíticos pueden producirse por distantes causas pero el resultado es siempre una picadura o corrosión localizada.

La característica de la picadura es que su superficie es siempre muy pequeña en relación con la superficie total del metal expuesto y que siempre es mas peligrosa que la corrosión extendida porque teniendo un límite bien definido, la corrosión es profunda.

Se reconoce facilmente este tipo de corrosión en una superficie metálica, porque al limpiarla se presentan una cantidad de cavidades pequeñas correspondientes cada una a una pila de concentración.

Muchas veces antes de limpiar la superficie a observar, de los productos de corrosión, ya puede tenerse una idea del tipo de corrosión. Si la superficie es irregular, con puntas sobresalientes podemos casi sin duda hablar de picadura. Otras veces se presenta una apariencia uniforme, pero ello es debido solamente a que las cavidades están llenas por los productos de corrosión.

Este tipo de corrosión puede provenir de diversos

agentes. Así tenemos el caso que la superficie esté cubierta por los productos de corrosión solo en partes es decir, que ciertas zonas quedarían mas expuestas al líquido corroyente. Otras veces pueden producirse picaduras debido a falta de homogeneidad de los metales o por que haya inclusiones mas facilmente corroibles. Si en cambio son menos corroibles o sea, puedan actuar como catodo la corrosión se produce en la zona adyacente.

La forma mas grave de la picadura es aquella producida por el depósito sobre la superficie metálica de cuerpos permeables a la humedad, en forma tal que en ellos la composición de la solución es distinta a la composición de líquido madre. En este caso se formaría la célula de concentración - es el caso típico observado en el hierro y producido por el precipitado de hidróxido férrico y hierro magnético cuyas características describo mas adelante.

También suelen producirse picaduras por heterogeneidad física del metal, como sería cuando se presentan ciertas tensiones o ciertas segregaciones granulares de los constituyentes.

Siendo la forma de la corrosión localizada por profundidad, el método de medir la corrosión por la pérdida de peso en miligramos por unidad de superficie por unidad de tiempo usado en el caso de la corrosión homogenea, llevaría a error porque mientras la pérdida de peso puede ser pequeña el mal puede ser incomparablemente mayor por la profundidad

de una sola picadura. Usase en estos casos un micrómetro o mejor aún un microscopio de foco calibrado en forma de poder medir la profundidad.

Se puede decir con Mc Kay que siendo la mas destructiva de las formas de corrosión es también la de valoración mas difícil.

Primer tipo de corrosión por picadura.

PILA GALVANICA : Por definición sabemos que cuando dos metales diferentes se sumergen en una solución salina y sus extremos se unen, un galvanómetro interpuesto entre ellos acusa el paso de una corriente eléctrica. Esta corriente medida en voltios da una medida de la corrosión de los dos metales.

En efecto, cada metal tiene una cierta tendencia o tensión de disolución con formación de iones. Este potencial de disolución es el que inicia y mantiene la corrosión. La forma más fácil de medir la tensión de disolución es originando un potencial eléctrico en sentido contrario, es decir, en forma tal que compense la tensión de disolución del metal. Por medio de tal medición los metales se han distribuido de acuerdo a la serie electro-química tan conocida.

Esta es: Mg - Al - Zn - Cd - Fe - Cr - Sn - Pb - Ni - bronce Cu - Ag - Au - Pt -. El principio es el anodo o extremo corroible el final es el catodo o extremo no corroído. Es decir siempre que se unan dos metales, el que se encuentre a la izquierda en esta serie se corroerá.

Ahora que referida a la corrosión esta lista tiene que ser usada con cuidado porque indicando solo la tendencia del metal puro a disolverse deja sin considerar otros factores que puedan influenciarla como son la temperatura y la naturaleza de la solución.

Comunmente el ion mas catódico presente en las soluciones es el hidrógeno.

El hierro teóricamente puede reemplazar al hidrogenion de la solución aún cuando esté presente a muy baja concentración y es justamente esta tendencia la que da lugar a la corrosión del hierro en agua, sobre todo para grandes valores de la concentración de hidrógeno como sucede en las soluciones ácidas.

El potencial de disolución del hierro disminuye al aumentar la concentración del ion metálico en la solución.

En esta forma el posible aumento en la concentración de iones ferrosos está limitado en aguas neutras o alcalinas por la solubilidad e ionización del hidróxido ferroso.

Al corroerse el metal envía iones a la solución de acuerdo a su tensión de disolución, pero estos iones una vez en solución desarrollan una presión osmótica que es proporcional a su concentración y que se opone a la solubilización de mas iones metálicos. Una solución saturada de iones ferrosos es una solución en la cual la presión osmótica de los iones ferrosos es igual a la presión de disolución del metal. Bajo estas condiciones no puede haber corrosión a menos que se eliminen iones ferrosos de la solución.

Esto teóricamente, ahora prácticamente para que pueda entrar realmente en el orden de la corrosión se necesitan ciertas condiciones:

1°- La conductividad: El circuito debe ser completo entre los metales y la solución, siendo los metales buenos conductores, la resistencia solo puede provenir de la ausencia de sales en la solución como sería el caso del agua destilada en la cual no pueden producirse, corrosiones de este tipo.

Superficies de contacto: los productos de corrosión (hidrógeno y otros) si son insolubles en la solución pueden depositarse e impedir un libre contacto entre la solución y el metal . Un movimiento rápido de la solución o otra acción que destruya esta falta de contacto, automáticamente aumenta la corrosión.

Para que puede hablarse de corrosión, las superficies metálicas deben estar en íntimo contacto.

Y por último gran caída de potencial o sea distancias extremas de la serie.

Este caso puede presentarse en aleaciones, metales unidos por soldaduras o caños unidos por entroncesas de otro metal.

Cuando se trata de un metal único, homogéneo, entonces el efecto productor de la corrosión siendo también electrolítico tiene otra explicación.

CORROSION POR DIFERENCIA DE CONCENTRACION

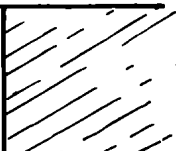
La corrosión por diferencias de concentración es el tipo de corrosión mas aceptado en estos últimos años como vimos más arriba. Cuando una solución entra en contacto con un metal corroible pueden presentarse dos fenómenos: que el metal sea directamente atacado o disuelto por la solución y sería el caso de corrosión por reacción química directa o que se separen regiones anódicas y catódicas y entonces teniendo el tipo de corrosión electrolítica. Descripta la pila galvánica, la otra causa que puede dar lugar a la separación en regiones anódicas y catodicas sería la formación de productos de reacción insolubles en el líquido. Estos productos precipitando en forma irregular sobre la superficie metálica dan lugar a zonas de distinto contacto entre el metal y el líquido produciéndose entonces la pila de concentración.

La Teoría electrolítica de la corrosión enunciada por Whitney y que desarrollé mas arriba se aplica principalmente a este tipo de corrosión.

La importancia del oxígeno en estos casos es porque actua como despolarizante o uniéndose con el hidrógeno en el catodo y también porque frente a altas concentraciones de oxígeno el hierro pasa a ser catodo y corroerse como anodo en la zona de baja concentración de oxígeno.

Mc Kay y R. Worthington dan el siguiente dibujo descriptivo de como se produce este tipo de corrosión considerada

como la mas destructora.

catodo	Solucion catódica	Solucion anódica	anodo
	$H^+ \quad Cl^-$ $H^+ \quad Cl^-$	HCl HCl	
Cu metal	como en una solue de HCl	la misma sin O	Cu metal

La energía química necesaria para la reducción del oxígeno da lugar a las siguientes reacciones:

Recibe carga positiva del hidrógeno del ácido que reacciona con el oxígeno (reducción)	El ácido reacciona con el oxígeno dando agua y entrega cargas $+$ al catodo.	Recibe cobre del anodo	El cobre se disuelve dejando cargas negativas
--	--	------------------------	---

Esto es exactamente lo mismo que pasa con el hierro aunque en una forma mas compleja por la cantidad de reacciones secundarias posibles ya enunciadas por Baylis.

En líquidos neutros la tendencia a localizarse es mayor aún. Los productos de corrosión siendo insolubles precipitan y evitan el libre contacto entre el metal y la solución original.

El efecto es aumentado por migración del hidrogenion y hidroxilión por efecto de la corriente (Baylis) lo que ayuda a la producción de sales básicas próximas al anodo y por lo tanto corros.

La zona catódica queda limpia y ahí el líquido reactivo se renueva constantemente por convección y difusión sin que haya corrosión; es decir que cualquier causa que accidentalmente produjera una falta de contacto entre el líquido y una zona metálica viene a ser automaticamente aumentada por el mismo precipitado. El pasaje de corriente

se realiza del catodo al anodo, es decir de la zona de buen contacto a la zona de contacto deficiente entre líquido y metal.

La célula de concentración de oxígeno es la única que actualmente explica la corrosión del hierro.

CASO PARTICULAR: Cuando el hierro se pone en contacto con un líquido que contenga oxígeno en disolución reacciona con el oxígeno y el agua dando hidróxido ferroso y férrico. Las reacciones son las que he discutido mas arriba.

El Hidróxido férrico siendo insoluble en el agua tiende a precipitar pudiendo reunirse en ciertos puntos a ser distribuido por el movimiento del líquido. Donde el precipitado toca el hierro el oxígeno de la solución en los poros del precipitado próximo del hierro inmediatamente desaparece reaccionando con el metal.

En cambio en la región adyacente al precipitado el contenido de oxígeno se renueva por convección y difusión y queda en esta forma establecida una célula de concentración con baja concentración de oxígeno en el seno del precipitado y alta concentración en las regiones adyacentes.

El metal que está en contacto con la alta concentración es el catodo y el en contacto con la baja concentración es el anodo o sea el que se corroe. Esta explicación es dada por Robert J. McKay y Robert Worthington en Resistencia a la corrosión de metales y aleaciones. (Reinhold Publishing Corporation, 1936) ACS.; Baylis J.R. en "Otros factores que el oxígeno que influyen en la corrosión del hierro" Industrial And Engineering Chemistry 18 (1926) 370- 380 dice que:

Cuando una superficie limpia de hierro se expone al agua, inmediatamente se inicia la corrosión. El oxígeno disuelto en una cierta zona próxima a la superficie metálica, se combina rápidamente y se forma entonces el precipitado de hidróxido férrico o ciertos hidróxidos de hierro menos oxidados. Cuando el precipitado se ha formado, parte se "pega" a la superficie metálica dando lugar a la formación de la capa fundamental y mientras el hidróxido ferroso que sigue formándose puede difundirse a través de los poros de esta capa y ser oxidado en el líquido exterior, el precipitado entonces crece por la parte de afuera. En otros términos: el hierro se disuelve en la superficie metálica, y difunde a través de la capa de óxido hacia la zona de oxígeno donde es precipitado como hidróxido y depositado sobre el precipitado anterior. En esta forma el tubérculo formado es fibroso. A medida que este proceso continúa, como la membrana va siendo más gruesa, la difusión es más lenta y por lo tanto el hidróxido ferroso llega a oxidarse dentro mismo de los poros de la membrana, provocando por lo tanto una mayor impermeabilidad. En este momento la corrosión es mínima. Ahora bien, como mientras esto sucede, en la zona próxima al hierro e interior de la membrana se produce una concentración de iones electonegativos como cloro y sulfato y el pH llega en ciertos casos a 6, en estas condiciones la solubilización del hierro es grande, y entonces por un fenómeno aun no explicado se produce la rotura de la membrana con iniciación de un nuevo período.

Mc Kay , Industrial And Engineering Chemistry 17 (1925) 23-24 en "La corrosión por células de concentración electrolítica" agrega que: El hierro se solubiliza bajo el precipitado por acción autocatalítica, una picadura se forma y profundiza indefinidamente. En las últimas capas la precipitación se produce como hidróxido ferroso y siempre queda una capa de hidróxido ferroso en contacto con el metal.

A ese respecto H.O. Forrest, B.S. Roetheli y R.H. Brown en su trabajo "Productos de corrosión del acero" Industrial And Engineering Chemistry, 23 (1931) 650-653 dicen que el precipitado de hidróxido férrico (pH 7,9 a 8) reacciona con los iones ferrosos presentes para dar un precipitado granular de óxido magnético de hierro. En ciertas condiciones de agitación tales que el pH en el film líquido adyacente al metal esté debajo del pH necesario para precipitar hidróxido ferroso se forma hidróxido férrico -el característico precipitado gelatinoso rojo que reduce la corrosión. Ahora continuando la corrosión el pH aumenta a causa de la poca difusión de los iones hidroxilo formados, a través del precipitado, se forma hidróxido ferroso y el precipitado pasa a óxido magnético - que es muy poco protector de la superficie-, y entonces la corrosión aumenta nuevamente.

A conclusiones mas o menos semejantes llegaron R.E. Roetheli y R.H. Brown en su trabajo "Corrosión del acero y composición de los productos de corrosión formados en agua saturada de oxígeno y sus modificaciones por la velocidad"

Industrial And Engineering Chemistry 23 (1931) 1010-1012, en el que comprobaron la influencia del movimiento: a mayores velocidades la corrosión decrece porque si bien por una parte aumenta la difusión de oxígeno en el film líquido adyacente, por la otra el precipitado de hidróxido férrico formado aumenta la resistencia a la difusión del oxígeno hasta la superficie metálica.

DEFINICIÓN:

Se da este nombre a un tipo de corrosión bastante corriente que se produce en los broncees comunes y broncees de aluminio y se caracteriza por la corrosión "in situ" de uno de los metales, en este caso el zinc dejando el otro en un estado o condición mecánica muy débil. Su efecto destructivo es extraordinario. Las condiciones mas favorables para que suceda son una solución buena conductora como sería agua salada o un ácido débil y la presencia de oxígeno. El mecanismo de la corrosión ha sido explicado como sigue por Mc Kay y Northington: Debido a una variación accidental de la solución corrosiva o del metal, se produce una célula de concentración o una célula galvánica y una zona de la superficie metálica es corroída en forma más rápida que la zona adyacente. La zona mas corroída tiene entonces en la solución adyacente una concentración en cobre mayor que la zona mas corroída formándose entonces una célula de metal -ion concentración que deposita el cobre en una zona muy cercana al sitio donde

ha sido disuelto. La célula de concentración original continua actuando siendo acelerada por la formación de productos de corrosión insolubles. Como el Cu de cobre queda en solución, la célula de metal - ion original es restablecida y actúa continuamente sumando sus efectos a los de la célula de concentración original disolviendo mas metal en la zona anódica bajo los productos de corrosión. Como la corrosión sigue la solución próxima al anodo es lo suficientemente ácida como para disolver Zn que pasando por convección o difusión a una zona de menor acidez, como es el líquido original precipita. En esta forma se ha eliminado el zinc de la aleación de, ahí el nombre de dezincificación.

CORROSIÓN POR FATIGA - GRIETAS

Cuando un metal se somete a un trabajo que pueda producir tensiones y al mismo tiempo a una atmósfera corrosiva la destrucción del metal es mucho mas rápida que si hubiera sido solamente sometido a uno de los dos efectos por separado. Puede decirse que el metal corroído disminuye grandemente su resistencia a la fatiga y viceversa que un metal de límite de fatiga es mas facilmente atacable.

La característica de la corrosión en estos casos es que debido a la presencia de tensiones, en los puntos que ellos existen la corrosión se hace profunda provocando rajaduras.

Los ensayos de los metales a la resistencia a la

fatiga realizados corrientemente en el aire dan resultados mas bajos que los realizados en vacio parcial o cubriendo el metal con una capa de aceite. Esto es una prueba del efecto del oxígeno en la resistencia de los metales. Si esos ensayos se llevan a cabo en agua aerada, las diferencias son mas notables- (Gonghi y Sopwith; algunas pruebas comparadas de fatiga y corrosión empleando dos tipos de tensiones. J. Iron y Steel Inst. 127, (1932) 301-332.) Esto tomado de Mc Kay.

Característica de la corrosión por fatiga es la de producir rajaduras profundas, se supone que en estos casos la corrosión no actúa mas que iniciando tales rajaduras o por lo menos volviendo el metal mas débil en la zona de grandes tensiones.

Puede entrar dentro de los tipos de corrosión explicados mas atrás si supones que en esas regiones donde debido a una tensión grande se inicia una grieta, en ese punto el film de óxido que podria actuar como protector se rompe iniciándose una corrosión en zonas mas profundas en las que el oxígeno tiene mas difícil acceso, entonces se produce la ya explicada pila de concentración en la que la zona con bajo tenor en oxígeno viene a ser el anodo, corroyéndose mas intensamente.

Fuera de los esfuerzos de orden mecánico producido durante el trabajo, también obran como aceleradoras de la corrosión las tensiones producidas en los metales trabajados en caliente y que luego no han sido recedidos.

Otro tipo es la corrosión intercrystalina de los metales estudiada bajo ese título por Rawdon Henry S. Industrial And Engineering Chemistry 19, (1927) 613-619, observada en bronce, estaño, zinc, plomo y duraluminio y por efecto de la cual se vuelven quebradizos.

Quedan en esta forma descriptas las distintas formas de corrosión y las explicaciones mas o menos comprobadas que se ha dado de la forma de producirse cada una de ellas.

MEDIOS CORROSIVOS

Bajo este título ~~incluyo~~ tolos los ambientes mas comunes a los cuales puede estar expuesto el hierro y el tipo de corrosión que podrá producirse de acuerdo a los conceptos delineados mas arriba, sigo en esta clasificación a Mc Kay y Wortington que agrupan los medios corrosivos de acuerdo a la analogía de sus reacciones de corrosión.

En esta forma tenemos los siguientes tipos de medios corrosivos:

Aire Atmosferico

Suelos

Acidos

Agentes oxidantes

Agua naturales

Soluciones salinas

Compuestos orgánicos

Oxidación por altas temperaturas

Compuestos de Azufre

Alcalis

CORROSION EN LA ATMOSFERA:

La corrosión en la atmosfera está determinada por la presencia en ella de oxígeno, agua y anhídrido carbónico y las variaciones por la variación de cualquiera de esos tres constituyentes de los cuales el de variaciones mas notables es el agua. El oxígeno puede considerarse constante y las variaciones del anhídrido carbónico si bien son relativamente

grandes, su cantidad en la atmósfera es pequeña, por lo que estas pierden importancia.

En la consideración de la corrosión en la atmósfera hay otro factor que tener en cuenta su uniformidad.

El factor humedad tiene las variaciones conocidas desde el 4 % en día seco hasta los días de niebla o lluvia.

Ahora que no hay que olvidar la presencia en la atmósfera de los compuestos de cloro y de azufre que son quizás los corrosivos de mayor importancia de la atmósfera.

Los compuestos del cloro tienen especial importancia a lo largo de las costas de mar y su acción disminuye a medida que se aleja de la costa hasta un kilómetro de ella. De cinco a 10 kilómetros en el interior su acción es prácticamente despreciable. Estas distancias están influenciadas por la velocidad y dirección del viento.

Los compuestos de azufre presentes en la atmósfera provienen principalmente de la combustión del petróleo o carbón, son por lo tanto importantes en las zonas fabriles.

En estas condiciones la corrosión está provocada por la presencia de los tres constituyentes: agua, oxígeno y compuestos capaces de dar iones electronegativos corrosivos. La falta de cualquiera de los tres o la disminución muy grande hace a la corrosión extraordinariamente mas pequeña, se nota esto facilmente en zonas como Comodoro Rivadavia que a pesar de tener en el ambiente compuestos sulfurados (combustión del petróleo) y compuestos de cloro (agua de mar) debido a la baja humedad atmosférica 25 % el problema de la corrosión no tiene

importancia para los pobladores. En cambio en Buenos Aires ausente de agua de mar pero en cambio con compuestos de azufre en la atmósfera -zona de Parque Patricios, el problema de la corrosión tiene aspectos realmente impresionantes. En la Cristalería Piccardo por ejemplo en 9 años las chapas de hierro galvanizado de los techos fueron completamente perforadas por la corrosión siendo necesario cambiarlas por fibro-cemento- (Influye la proximidad de la Usina de la Cía. Primitiva de Gas).

También la presencia de partículas en el aire tiene importancia porque al depositarse vienen a ser centros de condensación de los corrosivos y de transferencia luego a la superficie metálica. Al depositarse producen las llamadas pilas de concentración por dos razones: por impedir el libre contacto de la superficie que cubren con la atmósfera y por aumentar la concentración de humedad en esa misma zona.

Otro factor que favorece la corrosión en la atmósfera es la dificultad de eliminar el film de óxido producido, ni aún por fuertes lluvias. Este film de óxido actúa como superficie condensadora de humedad ya que debido a sus características de gel es capaz de absorber humedad en atmósferas de menos del 100 %. Esto se nota con solo probar el film de óxido en día seco se verá que el fondo siempre es algo húmedo. De estas consideraciones se comprende la importancia que tiene la humedad relativa de la atmósfera: mientras debajo de un cierto % la corrosión es muy baja por sobre él aumenta considerablemente. Este valor crítico de la humedad es aproximadamente 65 % para el hierro.

La influencia de los vientos y estado ambiente tiene importancia porque se uniforman mas rapidamente las concentraciones en la superficie y porque con el movimiento de las capas de aire la humedad en la superficie disminuye. Las horas tienen influencia desde que por la noche la humedad ambiente es mayor que en el día - En invierno la corrosión por la misma razón es mayor que en verano.

La influencia de los vientos está limitada por el tipo de viento porque un viento que venga del mar trae mayor cantidad de cloruros aumentando por lo tanto la corrosión.

Lo mismo sucede si hubiera zonas de producción de compuestos de azufre.

La mayor o menor extensión de las zonas contaminadas por humos de fábricas o por casos especiales como la Usina de la Cía. Primitiva de Gas es variable, dependiendo de la presencia de objetos de condensación. En Buenos Aires por ejemplo el efecto de esta Cía. deja de sentirse a unas 20 cuadras de distancia, debido simplemente a que sus productos son absorbidos por las superficies vecinas, parte al estado de compuestos reducidos (Acido sulfhídrico, anhídrido sulfuroso) y parte ya oxidados como anhídrido sulfúrico o sea ácido sulfúrico por efecto del sol y de la humedad ambiente.

El viento proveniente del mar arrastra siempre pequeñas gotas de agua salada que dejan en la superficie que se depositan una cantidad de sal cristalizada que si bien es pequeníssima, sin embargo va a formar un punto de corrosión especial.

CORROSION EN SUELOS

Los análisis de los suelos con el fin de determinar las condiciones de fertilidad han permitido deducir algunas de las características de la corrosión que en ellos se produce.

En efecto varios de los factores que tienen influencia en el crecimiento de las plantas y de el desarrollo bacteriano como ser pH, agentes oxidantes, temperatura, humedad, porosidad afectan la corrosión en forma tal, que hay una relación directa entre la corrosión y el desarrollo bacteriano.

El National Bureau of Standards de U.S.A. es quien llevó a cabo los trabajos de corrosión en suelos.

Holler H.D. en su trabajo "Corrosión de los suelos con respecto al hierro y al acero" considera como factores de importancia en la corrosión del hierro por suelos los siguientes:

- 1) Acidez que reúne ambas, la concentración de iones hidrógeno y la acidez total titulable.
- 2) Aire
- 3) Sales que pueden acelerar o retardar la corrosión dependiendo esto de su naturaleza y concentración.
- 4) Materias orgánicas
- 5) Humedad y condiciones de retención de la humedad incluye esto las lluvias, las características de la superficie y subsuelo, para el drenaje
- 6) Tamaño de las partículas y características del terreno- (porosidad, etc.).

I.A. Denison, Bureau of Standard; Research paper 363; 7 (1931) y posteriormente en

I.A. Denison y R.B. Hobbs; Bureau of Standard; Research paper 696; 13 (1934) 125-143- en el trabajo "Corrosión de cañerías de hierro en suelos ácidos" llegan a una conclusión semejante.

que la corrosión está influenciada por la acidez, que hay relación entre el valor total de la corrosión y la acidez total.

Atribuyen el efecto de los suelos ácidos, a la destrucción de las capas protectores de hidróxidos ferroso y férrico.

En cuanto a la porosidad concluyen que cuanto mas permeable es un suelo, exclusión hecha de las arenas, mayor es la tendencia a correrse por picadura. Ciertos suelos pueden ser tan impermeables que la corrosión en ellos sea muy baja.

La acidez es relativamente pequeña comparada con la que se tiene en la práctica industrial. Suelos ácidos se encuentran en los casos de pantanos o suelos con sustancias en putrefacción, en cambio en suelos flojos y bien drenados el pH corresponde a neutro o muy poco ácido.

La presencia de sales tiene influencia variable según su composición; mientras por un lado aumentan la corrosión y sobre todo la localizan por aumentar la conductividad del medio o por reaccionar ellas mismas, por otro pueden dar lugar a pH mas alcalinos. La acción de la temperatura es común en estos casos, aumenta la corrosión siempre que los otros factores que a veces modifica no actúan en

sentido contrario. La humedad del suelo también tiene un porcentaje crítico porque mientras suelos muy secos dan corrosiones muy pequeñas, el aumento de la cantidad de humedad no aumenta la corrosión. Al principio una afluencia grande de agua puede dar lugar a un aumento de concentración de sustancias corrosivas junto al metal al mismo tiempo que a una disminución de resistencia eléctrica facilitando por lo tanto la corrosión por picadura o células de concentración, pero una vez agotados los agentes corrosivos la corrosión se detendrá. Por eso el drenaje de los suelos al eliminar aguas estancadas aumenta la corrosión. Por otra parte exceso de agua impide la llegada del oxígeno en contacto con el metal, y la corrosión también disminuye. En el caso de los pantanos si bien hay menos cantidad de oxígeno, en cambio hay compuestos sulfurados ácidos por lo que la corrosión es de otro tipo, aunque mucho menos, suelen presentarse picaduras.

En cuanto a la cantidad de oxígeno y la profundidad puede decirse que es función de la porosidad del suelo. Por otra parte su presencia está ligada a los crecimientos bacterianos y vegetales porque si bien hay ciertas bacterias productoras de oxígeno, todos lo consumen lo mismo que los vegetales para su crecimiento.

La putrefacción de los vegetales caídos sobre el terreno consume oxígeno y la corrosión disminuye, en cambio en suelos porosos se encuentra oxígeno aún a bastante profundidad siendo por lo tanto corrosivos. El efecto del oxígeno como está determinado por el tamaño de las partículas que tocan la superficie metálica es el de formar células de

concentración. El tamaño de las partículas tiene influencia por determinar la superficie libre y la superficie en contacto con el oxígeno, determina por lo tanto el tamaño de las picaduras. Cuando mas permeable es el suelo tanto mas fáciles son las corrosiones por picadura.

En la región cubierta por la partícula de terreno se produce la corrosión porque se encuentra en ausencia de oxígeno ya que el poco que llevaba la partícula es consumido de inmediato y ésta impide la entrada de mas cantidad. Por otra parte la humedad lleva suficientes sales disueltas como para ser un buen electrolito y en suelos permeables la cantidad de oxígeno que llega a los espacios libres es suficientemente grande. Ahora que cuando el número de partículas aumenta en forma demasiado grande y el suelo se hace demasiado poroso como es el caso de las arenas, la corrosión disminuye.

Burns R.M. y D.J. Salley en "Tamaño de las partículas como un factor de corrosión del plomo por suelos" Industrial And Engineering Chemistry 22 (1930 293-297) realizaron ensayos en arenas de diferentes tamaños y mantenidos por períodos entre 8 días y 5 meses a 40° C. en un sistema cerrado donde controlaban la composición y la humedad de la atmósfera. Comprobaron que el plomo se corroe en contacto con arena húmeda. Cuando está en presencia de aire y que el tamaño de las partículas influye lo mismo que el contenido de humedad de la arena y el % de oxígeno en la atmósfera. La corrosión es del tipo de células de concentración de oxígeno con anodo en los puntos

donde las partículas de arena tocaban el metal. El tamaño de las partículas también influye determinando la extensión de esas áreas. La corrosión aumenta rápidamente para tamaños hasta 0,4 milímetros y luego lètamente para mayores tamaños hasta 1,4 milímetros.

A veces se presentan casos de terrenos que ofreciendo distinta composición a distancias relativamente grandes dan sin embargo lugar a picaduras. Shepard, E.R. en su trabajo "Corrientes en cañerías y resistencias de los suelos como indicadores de superficies de suelos corrosivos", Bureau of Standards, J. Research (dato de Mc. Kay), dice haber encontrado corrientes de varios amperes y voltajes hasta 1/2 voltio. Todos estos datos como se comprenderá se refieren a suelos normales.

Por su parte Kuhn R.J. en "Corrosión galvánica de los caños de hierro fundido", Industrial And Engineering Chemistry 22 (1930) 335-341, habla de la influencia de corrientes vagabundas. Los estudios los efectuó en Nueva Orleans determinando la densidad de la corriente en la picadura, encontrando valores de aproximadamente 0,06 miliamperes por cm^2 y el producto de corrosión encontrado en las picaduras era semejante al residuo grafitico negro encontrado en los caños corroidos por electrólisis. Este residuo es conductor de la electricidad, poroso y muy húmedo, todas condiciones ideales para el progreso de la corrosión. En casos de suelos contaminados por líquidos residuos corrosivos de fábricas, etc., entonces

la corrosión puede tener otras características.

CORROSION POR ACIDOS

Cuando un metal se pone en contacto con un ácido inmediatamente se inicia un proceso de corrosión que es característico según el ácido que se ponga en contacto y los otros factores. Los ácidos pueden dividirse en fuertes, débiles y ácidos oxidantes. Con los ácidos fuertes puede producirse reacción química con desprendimiento de H_2 en estas condiciones los metales no pueden usarse como recipientes para contener ácidos. La velocidad de reacción es función del pH. Por eso mientras no obren otros factores los ácidos débiles corroen menos los metales. Uno de esos factores que afectan la velocidad de reacción es el desprendimiento de hidrógeno.

A medida que avanza la corrosión se forma un film de hidrógeno atómico sobre la superficie metálica que polariza el metal y disminuye el progreso de la corrosión retardando la disolución del hierro. La proporción de renovación del hidrógeno atómico es la que marca la proporción de la corrosión. Todo oxidante como lo es el oxígeno disuelto que se combina con el hidrógeno de este film para dar agua aumenta la cantidad de iones metálicos que pasan a la solución.

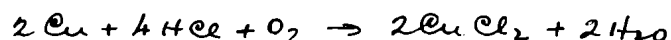
El hidrógeno que se forma en contacto con la superficie metálica siendo poco conductor de la corriente y siendo voluminoso con respecto a las materias reaccionantes

ofrecen una resistencia a la reacción por evitar el libre flujo de la corriente y cortando el contacto entre el líquido corrosivo y el metal. Este efecto es lo que se llama polarización.

Hay otro factor: la pasividad de los metales, pero no la comunicada por el oxígeno sino esa que se encuentra al iniciarse el ataque de un metal por ácido. Pero a poco de iniciada la corrosión, es continua. Esta pasividad se ha supuesto debido a la homogeneidad inicial de la superficie metálica que no da lugar a la formación de células de concentración.

Una vez iniciada la corrosión entran en juego los otros factores y entonces ya progresa regularmente.

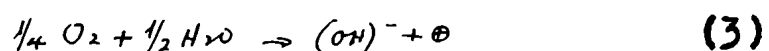
El factor mas importante en este caso es la influencia del oxígeno disuelto. Por ejemplo la corrosión del cobre en soluciones ácidas puede ser escrita en la siguiente forma:



o sino



esto sucedería en el anodo e iones metálicos pasan a la solución. En el catodo la reacción sería en cambio una reacción por reducción que podría escribirse:



Esta reacción se aplica a cualquier oxidante. Si el proceso corrosivo se efectúa según (2) el hidrógeno se desprende en burbujas como es el caso de la reacción entre zinc y ácido clorhídrico o hierro y ácido sulfúrico

o clorhídrico (ausencia de oxidante). En presencia de un oxidante la reacción sería la N° 2 y 3 y la corrosión será igual a la suma de las dos acciones.

Las influencias que actúan son a: tendencia del metal a oxidarse (aumento de valencia) b: la combinación del oxígeno para formar agua; c: la reacción entre ácido y metal. b y c a veces no se producen por sí solas a temperaturas ordinaria y a sucede pero solo lentamente. En cambio las tres en conjunto actúan tan rápidamente que la corrosión en esta forma es una de las más destructoras.

Ahora en cuanto al camino seguido por la reacción, puede realizarse como reacción entre el metal y el ácido primero con liberación del H que luego se combina con el oxígeno para dar agua o sino como una primera oxidación del metal que con el ácido da agua y la sal del metal.

En ambos casos el resultado final es el mismo.

En este caso como en todos los otros estudiados, el aumento de temperatura aumenta la corrosión. Aumenta también con el pH pero el efecto de polarización y sobrevoltaje se evita por la presencia del oxígeno.

Russell R.P. y A. White en su trabajo "Efecto de las concentraciones de Oxígeno en la corrosión de cobre por ácidos oxidantes" Industrial And Engineering Chemistry 19 (1927) 116-118 concluyen que la corrosión del cobre en soluciones diluidas de ácido sulfúrico, acético y clorhídrico, depende de la presencia de oxígeno u otro agente oxidante.

Que esta corrosión en ácido sulfúrico y acético,

es directamente proporcional a la concentración de oxígeno disuelto como sucede con el hierro y acero y que en soluciones libres de oxígeno el cobre no es corroído por ácidos sulfúrico y acético diluido.

En cuanto a la corrosión por ácido clorhídrico es algo mayor, y suponen que es debido a la presencia del cloruro cúprico.

Whitman y R.P. Russell en "La corrosión de los metales por ácidos" 17: 348-354 (1925) Industrial And Engineering Chemistry, también llegaron a la conclusión que:

- 1°- La presencia de oxígeno aumenta la corrosión de los metales por ácidos.

- 2°- El efecto del oxígeno disuelto no es importante con ácidos oxidantes porque su acción oxidante es superada por la del ácido oxidante.

- 3°- En ciertos metales como el aluminio y aceros cromados que adquieren pasividad por oxidación, la presencia de oxígeno disminuye la corrosión.

- 4°- La corrosión debida al oxígeno disuelto es mas importante a medida que la corrosión debida a otras causas disminuye así:

- a)- En el caso de metales anódicos como el hierro se desprende hidrógeno de ácidos, el efecto del oxígeno es mas importante en ácidos débiles donde el desprendimiento de hidrógeno es menor.

- b)- Los metales catódicos como el cobre y níquel que no desprenden hidrógeno de ácidos son bastante resistentes a los ácidos no oxidantes en ausencia de oxígeno, pero se

corroen facilmente cuando hay oxígeno disuelto.

Y por otro lado concluyen que:

La corrosión del cobre en ácido clorhídrico con aire disuelto aumenta rapidamente con la velocidad y parece que la difusión del oxígeno y de los iones cuprosos controla esta reacción. El aumento en ácido acético por la velocidad es algo menor.

La influencia del movimiento sigue en orden a la del oxígeno ya que siendo poco soluble en agua el oxígeno, la cantidad en contacto con el metal es rapidamente consumida y para que la corrosión continúe por difusión tienen que ponerse en contacto con el metal nuevas cantidades de oxígeno. En el caso de líquidos en movimiento como se comprenderá el factor difusión está complementado por el movimiento.

Por otra parte la velocidad remueve los films protectores de óxido que puedan formar como superficie de contacto y los otros productos de corrosión que pudieran interferir por su concentración iónica también son eliminados.

Un ejemplo de esto con otros metales lo tenemos en el plomo en presencia de ácido sulfúrico.

En contacto con ácido sulfúrico el plomo forma probablemente un sulfato básico de plomo que es insoluble y actúa como protector, si el ácido está en movimiento rápido los productos de corrosión son arrastrados a medida que se forman y la corrosión continúa. Cuando el ácido es concentrado, debido a la baja solubilidad del oxígeno en él, puede ser conducido en recipientes de hierro o acero. En estas condiciones pueden usarse toda una serie de metales, Pero en presencia

de ácido con oxígeno disuelto y en movimiento rápido todos los metales comunes son corroídos.

El ácido clorhídrico es mucho mas activo en este sentido que el sulfúrico. La razón no se conoce en forma definida, influye sin duda en ello que los cloruros son mas solubles y tienen menor tendencia a formar sales básicas que los sulfatos y también por la mayor movilidad del ion cloro, y a la presencia de cloruro cúprico, oxidante adicional. Mc Kay hace notar también la propiedad del ácido clorhídrico de "preptizar" o sea de producir partículas cargadas, móviles de productos como los óxidos que en otra forma serían insolubles. Esta propiedad causa rápida corrosión en sitios donde con ácido sulfúrico el metal estaría totalmente protegido. En la manufactura de ácido clorhídrico es sabido que no pueden usarse otros materiales que los cerámicos.

El ácido fosfórico y el acético son generalmente menos activos que el sulfúrico y el clorhídrico. Como en los anteriores la influencia del oxígeno disuelto es notable. El ácido acético forma muchas veces films protectores. En ausencia de aire como en el caso de la destilación del acético se puede usar sin temor el hierro.

El ácido fosfórico del comercio contiene un cierto porcentaje de sales férricas en presencia de las cuales es muy corrosivo en cambio en presencia de arsénico como dije más arriba la corrosión es inhibida.

Los otros ácidos débiles como los que se presentan en los productos alimenticios son corrosivos en presencia

de oxígeno o agentes oxidantes.

Los ácidos oxidantes como el nítrico, perclórico, nitroso, etc. tienen en conjunto los dos casos: ácido y oxidante y las reacciones son influenciados según predomine una u otra.

Cuando es la oxidante la que predomina como sucede con el ácido nítrico o el crómico y el perclórico, se forman films protectores.

CUERPOS OXIDANTES

La corrosión por sustancias oxidantes es la más importante y está enunciada a cada paso en lo escrito hasta este punto. Tratada como un caso especial hay que dividir a los metales en dos grupos: fácilmente oxidables y difícilmente oxidables y a los ácidos en ácidos oxidantes y ácidos no oxidantes. El oxígeno entra en la categoría de corrosivo por excelencia.

Los óxidos metálicos, son malos conductores de la electricidad y se han producido en un medio en el que son difícilmente solubles como sería el caso de un ácido oxidante, en el que la oxidación es más activa que la reacción ácida actúan como protectores haciendo al metal pasivo.

En cambio cuando la reacción entre el ácido y el óxido metálico de un cuerpo soluble y esta reacción es más rápida que la de oxidación, la corrosión del metal alcanza su valor máximo.

Tenemos entonces que ácido nítrico ^{diluido} y sales férricas son extraordinariamente corrosivos, ácido crómico teniendo mayor acción oxidante da lugar a pasividad del metal. El

trabajo de Ulick R. Evans : "La distribución del oxígeno como un factor en la corrosión de los metales" Industrial And Engineering Chemistry 17 (1925) 363-376- aclara la acción del otro oxidante-: El oxígeno disuelto; con estas palabras: La corrosión de metales tales como el zinc es debida a diferente aereación de los partes expuestas y por tal causa producción de una corriente eléctrica. Siendo las partes menos aereadas el ánodo la corrosión es mayor en esos puntos.

Toma el caso de una grieta o hendidura en el metal y dice; si en ese sitio se agota el contenido de oxígeno antes que en otros puntos en regiones adyacentes de fácil difusión de oxígeno el punto mas pobre en oxígeno pasa a ser anodo. La resistencia a la corrosión de la región catódica es debido a la formación de un film de óxido muy fino que en ciertas circunstancias puede ser visible (colores de interferencia producidos por la incidencia de un rayo de luz). Este film de óxido sería de la misma naturaleza que el formado por el calentamiento del hierro en contacto con el aire.

La presencia de un ácido oxidante y de uno no oxidante de lugar a la mayor corrosión. La proporción de uno y otro en ciertos casos tiene mucha importancia. Por ejemplo con aleaciones de hierro y cromo se pueden hacer mezclas de ácido nítrico y ácido clorhídrico hasta que un pequeño agregado de uno de ellos cambia la corrosión en el doble o el triple.

Fueras de las regiones ácidas oxidantes y volviendo

al trabajo de Evans tenemos al oxígeno como el oxidante mas importante. Todos los estudios de corrosión deben hacerse teniendo en cuenta su solubilidad en los líquidos. Como ya indiqué mas arriba la corrosión pasa a ser casi nula en líquidos neutros donde se haya excedido el oxígeno. En la industria tiene importancia su presencia en los líquidos para fijar el tipo de metal o aleación a usar en un determinado proceso. En estos procesos de corrosión por oxígeno disuelto tiene mucha importancia el movimiento de la solución ya que dada su poca solubilidad en líquidos su concentración en un punto disminuye rapidamente y la agitación de renovar las capas en contacto aumenta la corrosión. Por eso en sistemas de calefacción en ciclo cerrado, la corrosión es pequeña, y puede darse el caso como lo indica Speller de encontrar en los puntos mas elevados pequeñas cantidades de hidrógeno.

En la concentración de oxígeno influyen la presencia en la solución de cuerpos reductores, como ser sustancias orgánicas reductoras o en putrefacción o cuerpos reductores inorgánicos.

Al iniciar este capítulo de oxidantes nombré como sustancias que influyen en la corrosión a las sales férricas 0.001 % de hierro en agua le comunica una capacidad oxidante mayor. En efecto siendo las sales férricas facilmente hidrolizables comunican a la solución ciertas características ácidas que aumenta la corrosión (Mc Kay y Whor-tington) En el mismo sentido influyen las sales de cobre.

Otras sales que influyen son nitratos, cromatos, cloratos, permanganatos, es decir todas sales al máximo de oxidación. Todas son corrosivas en presencia de pequeñas cantidades de ácidos.

El cloro en solución alcalina(blanqueadores) es también un corrosivo energético por oxidación.

Hay ciertos casos en que el estado de máxima oxidación no indica realmente un mayor efecto corrosivo, por ejemplo los nitritos son mas corrosivos que los nitratos.

CORROSION EN AUSENCIA DE OXIGENO

El trabajo mas importante sobre corrosión del hierro en ausencia de oxígeno es el de J. W. Shipley L. R. Mc Haffie y N. C. Clare; Industrial and Engineering Chemistry, 17 (1925) 381-385.- donde concluyen que:

La corrosión del hierro en ausencia de oxígeno es proporcional al potencial hidrógeno de la solución en contacto hasta un valor del pH 9,4; donde la solubilidad del hierro y el desprendimiento de hidrógeno son nulos.

La corrosión del hierro en esas condiciones está determinada por el potencial de hidrógeno de la solución, y la magnitud de su progreso por la acidez

total titulable.

INFLUENCIA DEL POTENCIAL HIDROGENO SOBRE 7

El pH 9,4 indicado mas arriba es el producido por la solubilización del hidróxido ferroso.

La corrosión del hierro en hidrogen-ion concentración mayor que 9,4 no da lugar a la formación de films de hidróxidos. El hidrógeno se desprenderá en las áreas mas electronegativas del metal y la relación de producción estará determinada por la fuerza electromotriz de arrollada, por el sobrevoltaje de hidrógeno y por la conductibilidad del medio.

La corrosión es mas homogénea que en presencia de oxígeno.

Se ha fallado al pretender obtener hidrógeno de soluciones mas alcalinas que 9,4 y esto de acuerdo con el hecho que el hierro puro no se corroe continuamente en presencia de agua exenta de oxígeno. Si se pone hierro en contacto con agua originalmente neutra, es decir a pH 7,0, el agua después de algun tiempo llega a pH 9,4 sin que se vea corrosión aparente. Se ha disuelto hierro hasta que el producto de solubilidad para la formación de hidróxido ferroso se ha alcanzado, pero no se ha producido suficiente hidrógeno para saturar la solución. Si se hace pasar una corriente de agua exenta de oxí-

geno disuelto, sobre hierro, el hierro se corroe continuamente.

Wilson encontró que la corrosión continúa algo mas allá de pH 9,4 , por lo menos en presencia de oxígeno se consume oxígeno. pero este gas o cae rapidamente después de alcanzar pH 9,5. Los cálculos basados en la energía libre del hierro indican que debe cesar de disolverse a pH 9,76. Este valor es muy cercano al indicado arriba.

Segun Eilson la disminución de la energía libre del hierro en una solución alcalina está condicionada por la relación $(H^+)^2:(Fe^{++})$ y que cuando se alcanza el producto de solubilidad para el hidróxido ferroso, posteriores aumentos de $(OH)^-$ deben disminuir el H^+ tan rapidamente como el Fe^{++} manteniendo así la relación constante. Esto es muy cierto y el potencial hidrógeno al cual teóricamente el hierro cesa de corroerse, 9,76 y el pH al cual se forma el hidróxido ferroso, 9,4 son practicamente idénticos.

AGUAS SUBTERRANEAS Y SUPERFICIALES

Las corrientes de agua subterraneeas llevan siempre las características de los suelos que han atravesado, de los que extraen sus productos solubles. El estudio de la corrosión tiene en cuenta la influencia que ejercen estas sales en disolución y el contenido en oxígeno.

En cuanto a su pH pueden ser ácidas o alcalinas

según los suelos atravesados. En otros conceptos pueden ser oxidantes o reductoras. Hay que tener en cuenta también su conductividad eléctrica. Todos estos factores controlan por lo general la posibilidad de formación de films protectores.

Aguas que han atravesado suelos con productos orgánicos en descomposición tiene pH ácido que aunque débil sin embargo influye considerablemente en la corrosión en presencia de oxígeno. En este sentido tiene importancia el hecho de que el agua haya corrido durante largo tiempo bajo tierra, en contacto con sustancias reductoras (capas carbonosas) que eliminan completamente el oxígeno disuelto. En cambio las aguas de ríos y lagos, que están en contacto con la atmósfera están prácticamente saturadas de oxígeno. En los lagos profundos lo mismo que en los mares la concentración de oxígeno disminuye de la superficie hacia el fondo.

Algo que llama la atención es una cierta pasividad que adquiere el hierro sumergido en agua de pH neutro frente a mucho oxígeno. La explicación que da Mc Kay y Worthington es que probablemente esto se deba a la formación de un film de óxido que protege al metal y que debido a la ausencia de toda acidez este film tiene una cierta duración. Tendríamos aquí un caso ya mencionado al tratar el capítulo oxidantes y es: un exceso de oxidante frente a muy poco ácido.

La presencia de anhídrido carbónico llamado agre-

sivo lo sería para actuar como ácido y destruir el film de óxido. También así se explicaría porque eliminando en lo posible el anhídrido carbónico con carbonato de calcio la corrosión disminuye paralelamente. Fuera de esto la posibilidad de formarse un carbonato básico de hierro también influiría.

La presencia de silicatos solubles en el agua también da lugar a una notable protección no solo del hierro sino de otros metales también. Por la presencia de silicato de sodio, el plomo en aguas disminuye en forma notable.

En estos casos la protección es debida probablemente dos razones: la formación de un precipitado de sílice y la formación de un silicato de hierro insoluble ambos precipitados sobre la superficie metálica la protegerían contra ataque posterior.

De los resultados de la parte práctica de este trabajo se puede ver la importancia de esta protección y la duración de la misma.

Por lo demás con agua rigen los mismos otros factores que en la corrosión por ácido, es decir la corrosión es proporcional también al movimiento del líquido. Russell R.P. E.L. Chappell y A. White: "Efecto de la velocidad en la corrosión del acero sumergido en agua" Industrial And Engineering Chemistry 19 (1927) 65-68.

SOLUCIONES SALINAS

Las soluciones salinas reúnen en sí una cantidad de características ya enunciadas porque si consideramos las sales en sí, su poder corrosivo es nulo si no están disueltas en agua o en presencia de cierto grado de humedad. Las sales perfectamente secas no son corrosivas. En cuanto a sus características por su composición química, pueden ser oxidantes o reductoras, ácidas o alcalinos, etc., y entonces la consideración de su comportamiento frente a los metales corresponde a los capítulos anteriores. Las sales hidrolizables pueden tener reacción ácida o alcalina y bajo tal concepto deben ser consideradas.

En cuanto a las soluciones influye en el progreso de la corrosión la buena conductibilidad de las soluciones salinas, lo que da fácilmente lugar a la formación de células de concentración o de corrosión localizada en el caso de un solo metal o corrosión galvánica en el caso de que haya dos metales presentes.

Las características de los productos de reacción tiene influencia según que sean estos solubles o insolubles en la solución porque tiene importancia la posibilidad de formación de ciertos precipitados que si se producen en forma homogénea como son los silicatos protegen contra la corrosión, pero en cambio si se producen en forma irregular dan lugar a la formación de regiones anódicas de mayor corrosión. Los halógenos dan sales solubles y aumentan por lo tanto la corrosión. En ciertos casos como sería

por ejemplo el cloruro de sodio no hay producción por hidrólisis ni de compuestos ácidos ni alcalinos, en cambio tenemos en la solución de cloruro de sodio un buen conductor de la electricidad es decir condiciones inmejorables para la producción de corrosión por células o pilas de concentración. El corrosivo en este caso sería el oxígeno disuelto. El cloruro de calcio como tiene en sus soluciones menos conductibilidad tendría que dar soluciones menos corrosivas pero debido a la hidrólisis se forma reacción ácida y como además la solubilidad del oxígeno es mayor en las soluciones de cloruro de calcio que en las de cloruro de sodio, las soluciones refrigerantes de cloruro de calcio son mas corrosivas que las de cloruro de sodio.

En cuanto a la corrosión en agua de mar se aplica todo lo dicho mas arriba. La concentración de oxígeno en este caso está influenciada por la vida marina y es así que su concentración disminuye de la superficie hacia el fondo disminuyendo paralelamente la corrosión.

Ciertos invertebrados como el teredo que se fijan en las superficies metálicas sumergidas en el mar dan lugar a una corrosión profunda por formar una célula o pila de concentración. En efecto en su interior la concentración de oxígeno disuelto es menor que en el exterior y entonces se forma una pila de concentración anódica en la región donde se encuentra adherido y catódica

en las regiones circundantes. En la corrosión de los tubos de condensadores interviene otro factor además de la concentración de oxígeno, y es el rápido movimiento del agua salada en su interior.

CORROSIÓN POR COMPUESTOS ORGANICOS

La corrosión de los metales por compuestos orgánicos tiene importancia tanto por la conservación de los aparatos o artículos que están en contacto como por el daño que ocasionan en ciertas sustancias pequeñas cantidades de metal. En los colorantes por ejemplo, pequeñas cantidades de sales metálicas suelen cambiar el tono, y en los alimentos un pequeño aumento de un metal cambia el gusto.

En cuestiones de alimento el medio puede variar desde el debilmente alcalino como es con ciertas verduras cocidas hasta el debilmente ácido como sucede con algunas frutas o con el suero de leche. En cambio otros contienen compuestos sulfurados activos.

Los ácidos contenidos en ciertos frutos como son el málico, tartárico, láctico, cítrico o acético son corrosivos importantes en presencia de oxígeno. En cambio la presencia de coloides orgánicos protege algo contra la corrosión. Se supone que la presencia de otros iones en la solución como sería el caso de la corrosión daría lugar a un precipitado del coloide que

actuaría como protector.

CORROSION POR LOS COMPUESTOS DE AZUFRE

El azufre puede actuar como corrosivo solo bajo forma de compuesto, debido a su insolubilidad en agua. Los compuestos que se encuentran generalmente son hidrógeno sulfurado, anhídrido sulfuroso y anhídrido sulfúrico. El anhídrido sulfúrico actúa como $SO_4^{4-} H^2$ y su acción es la de un ácido fuerte. El mas activo de los otros dos compuestos es el anhídrido sulfuroso que en la atmósfera reacciona con los metales con producción de sulfatos. En solución acuosa produce suficiente acidez como para actuar como agente corrosivo además de la facilidad que tiene de reaccionar con el hidrógeno para dar azufre o hidrógeno sulfurado y agua, es decir de actuar como oxidante. Como por otra parte es mucho mas soluble en agua que el oxígeno, en ciertas condiciones es también mas destructor. En la atmósfera producido por los combustibles se encuentra además en presencia de oxígeno y agua, es decir de los principales agentes de corrosión. Por eso en la proximidad de las fábricas, los productos de corrosión son siempre sulfatos.

El hidrógeno sulfurado se encuentra por lo general en aguas subterráneas y su acción corrosiva aumenta en contacto con el aire por producirse anhídrido sulfuroso.

SOLUCIONES ALCALINAS

Corrosión en soluciones alcalinas, practicamente puede decirse que no existe desde que ha desaparecido uno de los factores de la corrosión: el pH ácido. Por otra parte los óxidos o hidróxidos de los metales son insolubles y tienden a depositarse formando una capa protectora. Los productos de corrosión que pueden obtenerse son del tipo del ferrato y del aluminato sódico en soda cáustica. Este caso se produce en el hierro a alta temperatura como son las concentradores de soda cáustica y la corrosión es bastante rápida con desprendimiento de hidrógeno. El aluminio, a temperatura ordinaria da con soda cáustica aluminato de sodio e hidrógeno.

Hay ciertos casos que por formación de una sal doble la corrosión es bastante rápida como es la del cobre en contacto con amoníaco. La presencia de oxígeno disuelto, en este caso acelera la corrosión.

En cuanto al hierro es mas resistente a la corrosión en soluciones alcalinas que en neutras, su mayor resistencia es entre pH 9 y 10.

El trabajo de Speller F.N. y C.R. Fextor "Efecto de las soluciones alcalinas en la corrosión del acero sumergido en agua" Industrial And Engineering Chemistry 16 (1924) 393-397 que ya nombré anteriormente se refiere a ésta protección del hierro en soda cáustica.

Bancroft W.D. en su trabajo "La corrosión en soluciones acuosas" Industrial And Engineering Chemistry 17 (1925) 336-338 dice que la pasividad en soluciones acuosas alcalinas se debe a una capa muy fina de óxido que actúa como protector.

En cuanto a la corrosión por otras sales alcalinas el efecto es mas o menos semejante. La corrosión en hidróxido de amonio aún concentrado y caliente es muy baja (Sterickland D.M.). "La resistencia del hierro y sus aplicaciones a la industria química" Industrial And Engineering Chemistry 15 (1923) 566-569.

EFEECTO DEL ANHIDRIDO CARBONICO

La influencia del anhídrido carbónico y oxígeno disuelto en agua, sobre la corrosión del hierro fue estudiado por Finnegan Thomas J. Richard C. Corey y David D. Jacobs en su trabajo "Corrosión del acero" Industrial And Engineering Chemistry: 27 (1935) 774-780.

La corrosión fué encontrada proporcional al contenido de anhídrido carbónico y las conclusiones que obtuvieron fueron las siguientes:

- 1°)- El oxígeno y el anhídrido carbónico disueltos influyen mutuamente la corrosión. 20 partes de anhídrido carbónico tienen el mismo efecto que una parte de oxígeno.
- 2°)- Con un contenido constante de oxígeno la corrosión varía linealmente con la cantidad de anhídrido carbónico

libre en las soluciones y a contenido constante de anhídrido carbónico la corrosión varía linealmente con el oxígeno excepto cuando el contenido de oxígeno sea menor que 0,5 parte por millón.

3°)- Un ^{valor}cero de ambos gases la corrosión no es cero sino que tiene un pequeño valor dependiente de los otros gases disueltos (los ensayos fueron llevados a cabo con agua destilada).

F.H. Rhodes y John M. Clark en su trabajo "Corrosión de los metales por agua y anhídrido carbónico bajo presión" Industrial And Engineering Chemistry 28 (1936) 1078-1079- realizan ensayos con presiones hasta 30 atmósferas y concluyen que la corrosión frente al anhídrido carbónico aumenta con la presión (no indican si este aumento es proporcional al aumento de anhídrido carbónico disuelto.

CARACTERISTICAS DE LOS METALES CORROSIONABLES

Ya en el estudio de los diversos tipos de corrosivos se enunciado las características de los metales frente a una determinada solución.

Entre los puntos enunciados llama la atención la pasividad de los metales frente a determinados oxidantes. Por ejemplo la pasividad del aluminio y del cromo frente al oxígeno. Se supone que existe una capa finísima de óxido que por su poca solubilidad y baja conductibilidad eléctrica actuaría como protectora. Algunos investigadores suponen la existencia de una capa de oxígeno adsorbida

por la misma capa de óxido. Frente a los ácidos oxidantes sucedería lo mismo, y así se explicaría que el hierro sea pasivo frente al ácido nítrico, y en cambio corroído por el ácido nitroso.

PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION

Los productos de corrosión influyen en el progreso de la misma desde que tiene importancia el hecho de que sean solubles o insolubles en el medio corrosivo y en el segundo caso, según la forma de depositarse como ya vimos al tratar las células de concentración. El caso mas típico sería el del hierro que en medio ácido siendo el hidróxido formado, soluble, la corrosión es muy grande, en medio neutro cuando la precipitación del hidróxido es irregular se producen las picaduras o corrosiones localizadas: en cambio en medio alcalino a pH 9 la corrosión es mínima siendo este pH el de insolubilidad del hidróxido ferrico, como vimos mas arriba.

Con el zinc como las características del producto de corrosión cambian con la temperatura, la corrosión en agua destilada saturada de oxígeno está influenciada por la misma, mas de lo que pudiera esperarse de acuerdo a su acción sobre la difusión del oxígeno, etc. o aceleración de la reacción que es en la forma en que actúa sobre los otros metales. El máximo de corrosión en el zinc es a 65 ° C.

G.L. Cox "Efecto de la temperatura en la corrosión del zinc" Industrial And Engineering Chemistry 23 (1931) 902-904.

HETEROGENEIDAD - ALEACIONES

Otra de las causas de la corrosión hay que buscarla en una falta de homogeneidad química del metal atacado, la que daría lugar a la formación de una corriente galvánica. Al tratar de la corrosión por corrientes galvánicas hice notar la influencia que tiene el unir dos metales distintos, ya sea bajo forma de soldadura o por simple contacto. Hay además otra causa y son las modificaciones físicas que se producen por ciertos calentamientos y soldadura, o forjado, que dan lugar a heterogeneidad física en el mismo metal y por lo tanto una mayor facilidad de corrosión. Las llamadas tensiones dan lugar a corrosiones localizadas. Lo mismo las características de la superficie. Las superficies rugosas dan lugar a la formación de depósitos y por lo tanto a la formación de zonas de contacto defectuoso con la solución o sea zonas anódicas corroibles. Las zonas circundantes actuarían como catodo.

Un caso particular de heterogeneidad sería el de las aleaciones como es la corrosión de los broncees conocidos bajo el nombre de dezincificación pero necesita tres condiciones para producirse y son: Alta concentración de iones cobre, alto contenido en zinc

de la aleación (mas del 40 %) y baja aereación. Este ultimo esta asociado con la concentración de iones cobre, desde que la presencia de oxígeno junto a la superficie metálica da lugar a la precipitación de un compuesto de cobre. En consecuencia la concentración de ion cobre en la solución disminuye, es decir la primera condición, queda anulada. La explicación del proceso la he dado al tratar al tratar este tipo de corrosión en particular. La presencia de 1 % de hierro o manganeso favorecen la desincrustación, 1% de Estaño aumenta la resistencia.

En cambio la presencia de 0.25 % de cobre en el acero expuesto a la corrosión atmosférica prolonga su duración de 3 a 5 veces (Kendall V.V. y F.N. Speller) "Recientes trabajos sobre prevención de la corrosión de metales del grupo hierro" Industrial And Engineering Chemistry 23 (1931) 7359742.

FILMS PROTECTORES

De todo lo escrito se deduce que:

El medio mas eficaz para prevenir la corrosión sería aquel que eliminara el contacto del aire con el metal.

Hay ciertas sustancias que entran en la categoría de inhibidores (F.N. Speller) "Corrosión, el problema de las capas protectores" Industrial And Engineering Chemistry 21 (1929) 506-510) reduciendo la solubilidad

del metal en soluciones acidas. Se ha demostrado que este efecto es debido a un aumento del sobrevoltaje de hidrógeno que se supone debido a la formación de un film de sustancias inhibidoras adsorbidas en el área catódica. La teoría ha sido enunciada por Chappell, Roetheli y McCarthy, Industrial And Engineering Chemistry, 20 (1928) (586) como sigue: Cuando se sumerge hierro en un ácido, pasa en solución en el anodo, formando iones y descargando iones hidrógeno en el catodo.

Los inhibidores son bases como quinolina o coloides positivamente cargados y cuando están en la solución, se orientan hacia el catodo, con el hidrógeno. Cuando estas partículas se descargan quedan adsorbidas en la superficie formando una capa protectora.

La protección que confieren los álcalis en solución se explicaría por la menor solubilidad del hidróxido ferroso o por la formación de una film de óxido protector.

Rhodes F.N. y F.W. Berner en "Efecto de la adicción de agentes sobre la corrosión del aluminio por álcalis" Industrial And Engineering Chemistry 25 (1933) 1336-1337 estudian el efecto de diversas sales entre otras el metasilicato de sodio, y diversos alcoholes como protectores del aluminio frente a los hidróxidos de sodio y potasio.

También el cromato de sodio en la proporción

de 200 partes por millón actúa como protector. En todos estos casos los films formados son tan finos que no llegan a verse. Puede suceder también que la pasividad, como he indicado mas arriba se deba a una capa de oxígeno adsorbida por el metal.

Es decir que todas las protecciones obtenidas son mas o menos pasajeras y cesan en cuanto deja de actuar la solución que las ha producido.

CALCULO DE LA CORROSION EN AGUAS NATURALES

El cálculo de la corrosión en aguas naturales a temperaturas menores que 200° F (94° C.) es decir en la zona donde no hay desprendimiento de hidrógeno fue dado por Wilson Robert E. en su trabajo "El mecanismo de la corrosión del hierro y del acero en aguas naturales y el cálculo del valor específico de la corrosión" Industrial And Engineering Chemistry 15 (1923) 127-133.

Ha considerado en la fórmula dada todos los factores que pueden influir en la corrosión: área expuesta, tiempo (velocidad del líquido) y concentración de oxígeno.

La unidad que considera como valor de la corrosión a la pérdida de peso por unidad de área en la unidad de tiempo dejaba sin considerar uno de los factores que mas valor tienen para la corrosión: el contenido de oxígeno disuelto en el agua, al que es directamente proporcional la corrosión.

La unidad se modifica entonces a la pérdida de peso por unidad de área en la ~~unidad~~ de tiempo por unidad de concentración de oxígeno. En otras palabras el valor anterior de la corrosión debe ser dividido por la concentración promedio de oxígeno con el fin de dar el valor específico de la corrosión. r

Las unidades se expresan:

k) valor específico de la corrosión; es expresado como:

miligramos perdidos por cm^2 por año por centímetro cúbico de oxígeno en un litro de agua. Los valores obtenidos son siempre de magnitud perfectamente valorable.

Cuando la corrosión se mide en tubos muy largos o con recorridos largos y el contenido de oxígeno disuelto en el agua a la salida es muy diferente del contenido a la entrada se puede demostrar fácilmente que el promedio efectivo de oxígeno no es la media aritmética de los valores iniciales y finales porque la caída de concentración es mas rápida al principio y el resto del tubo o superficie a corroer está sometido a concentraciones menores que la media aritmética. Para estos casos la logarítmica es la forma correcta que debe usarse. El valor de la concentración media de oxígeno disuelto en agua media será entonces:

$$\text{logaritmo de la conc. media} = \frac{\text{conc. inicial} - \text{conc. final}}{2,303 \log. \frac{\text{inicial}}{\text{final}}}$$

Para calcular k en las unidades dadas mas arriba con datos de la profundidad de corrosión del hierro y del acero, como 1 cm. de profundidad equivale a mas o menos

7800 miligramos por cm^2 , la fórmula se transforma en

$$k = \frac{7800 \times \text{media de la profundidad en cm.}}{\text{tiempo en años} \times \text{cm}^2 \text{ de oxígeno por litro}}$$

En los casos donde el valor de la corrosión es estudiado midiendo la disminución del contenido de oxígeno disuelto por pasaje a través de un tubo de hierro o de

una caja de placas de hierro como se ha hecho en este trabajo es necesario solamente hacer uso de la relación de cm^3 de oxígeno a miligramos de hierro en óxido de hierro (Fe^2O^3) que es 1: 3,32; desde que 1 cm^3 de oxígeno es igual a 1,429 miligramos y que por cada 48 gramos de oxígeno se oxida 111.6 de hierro a Fe^2O^3 , es decir por cada cm^3 de oxígeno se corroen 3,32 gramos de hierro. Entonces la relación anterior se transforma en:

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{\text{cc } \text{O}^2 \text{ consumidos por año} \times 3,32}{\text{área del hierro en } \text{cm}^2 \times \text{promedio de las conc. de } \text{O}^2} \\
 &= \frac{3,32 (\text{conc. inic. de } \text{O}^2 - \text{conc. fin. } \text{O}^2) \times \text{litos de agua por minuto} \times 1440 \times 365}{\text{Area del hierro en } \text{cm}^2 \times \frac{\text{conc. inic. } \text{O}^2 - \text{conc. fin. } \text{O}^2}{2,303 \log \frac{\text{inicial conc.}}{\text{conc. final}}}} \\
 &= \frac{4.020.000 \times \text{litró de agua} \times \text{minuto} \times \log \frac{\text{conc. inic. } \text{O}^2}{\text{conc. fin. } \text{O}^2}}{\text{área del hierro en } \text{cm}^2}
 \end{aligned}$$

Es interesante notar que el valor específico de la corrosión fijando otros factores, es la logarítmica de la relación oxígeno inicial a concentración de oxígeno al final.

Hay que tomar la fórmula en su valor enunciado proque descuidando cualquiera de los factores los resultados son muy erróneos.

Por ejemplo: bajo un conjunto de condiciones el contenido de oxígeno de un agua que pasa a través de un serpentín baja de un valor inicial de 8 cm³ por litro a un valor final de 1 cm³ por litro, mientras que bajo muy poca diferencia puede caer de 8 cm³ por litro a 0,3 cm³. Si nosotros quisieramos relacionar la corrosión de los dos casos tendríamos.

$$\frac{8 - 0,3}{8 - 1} = 1,1 \text{ o sea en el } 2^{\circ} \text{ caso diríamos que}$$

es 1,1 veces mayor. Mientras que si aplicamos la fórmula que da el valor específico de la corrosión la diferencia es de 1,5 veces.

Por otra parte la fórmula obliga a realizar cuidadosas mediciones en la caída del contenido de oxígeno y los valores tendrán real importancia cuando el $\log \frac{O_2 \text{ inicial}}{O_2 \text{ final}}$ no es demasiado próximo a la unidad o al infinito. Los resultados son mas exactos cuando la cantidad de oxígeno combinada va entre el 25 y el 80 %. Las caídas menores que 10 % y mayores que 96 % no dan ya datos correctos.

De acuerdo a lo puntualizado se ve que en las determinaciones en aguas naturales no tiene importancia la composición del agua, en cambio la tiene el contenido de oxígeno y la tendencia a formar films protectores y que el valor de la velocidad debe ser cuidadosamente tomado en cuenta.

Uno de los detalles que se tuvo en cuenta en el curso del ensayo fue que la concentración de oxígeno disuelto no pasara de 5,5,- 6 cc por litro ya que de acuerdo a los estudios de B. H. Cox y B.E. Roetheli: "Efecto de la concentración de oxígeno en la corrosión del acero y composición de los productos de corrosión formados en agua en presencia de oxígeno" Industrial And Engineering Chemistry 23 (1931) 1012-1016. La corrosión es proporcional al oxígeno disuelto solo cuando esta concentración no pasa de 5,5 cc por litro. A mayores concentraciones parecen suceder cambios en las características físicas del precipitado que dan lugar a mayor resistencia a la difusión.

A bajas concentraciones de oxígeno el precipitado formado se compone principalmente de óxido magnético de hierro, poroso mientras que a altas concentraciones de oxígeno el producto predominante es el precipitado rojo gelatinoso de hidróxido férrico. La presencia de hidróxido férrico se supone debida a que a altas concentraciones de oxígeno todo el hidróxido ferroso formado pasa a férrico sin combinarse antes con el hidróxido férrico para dar lugar al óxido magnético de hierro.

El aumento de la velocidad disminuye el espesor de los films formados y aumenta la difusión de oxígeno el cual a bajas concentraciones está presente en cantidad insuficiente para oxidar los iones ferrosos completamente, con lo que el proceso de corrosión se acelera por formarse

precipitado poroso de óxido magnético]

A altas concentraciones de oxígeno se acelera la oxidación de los iones ferrosos a férricos por presentarse suficiente oxígeno y la corrosión no aumenta en la misma proporción que el aumento de oxígeno por precipitarse entonces el film protector de hidróxido férrico.

PART II

SECTION

P A R T E P R Á C T I C A

Características de las soluciones empleadas:

Este estudio de la corrosión se efectuó con agua corriente de la Ciudad de Buenos Aires entre el 10 de Octubre de 1936 y el 1° de Febrero de 1937 cuyo análisis dado por el Laboratorio Químico de las Obras Sanitarias de la Nación es el siguiente:

Color: incolora

Aspecto en frío: límpido

Aspecto en caliente: límpido

Olor: inodora

Sabor: agradable

pH: 7,2

Residuo por reposo: no deja

Dureza total en ° franceses: 5.5. a 7

" temporaria: 1,5 a 2

" permanente 3 a 5,5

Residuo a 105 ° gr. por litro: 0.17 a 0,23

" al rojo: 0,12 a 0,22

Alcali. (en SO^4H^2 conc.): 0,019 a 0,041

Mat. orgánica en oxígeno: 0,001 a 0,002

Cá: 0.022 a 0,035

SO^3 gr./l. : 0.049 a 0.065

N^2O_3 ;	no
N^2O_5 ;	no a v.
SO^2 ;	0.016 a 0.015
CO^2 de CO^3 N^2 ;	0.0008 a 0.0015
NH^3 ;	no
CaO ;	0.028 a 0.033
MgO ;	0.007 a 0.009
Al^2O_3 ;	0.0008 a 0.0007
Fe^2O_3 ;	0.0001
Na^2O ;	0.055 a 0.057
K^2O ;	0.006 a 0.007
N albuminoideo;	0.00014 a 0.00021

El silicato de sodio empleado es llamado industrialmente "neutro", fabricado por las Cristalerías Piccardo S.A. en su establecimiento de Parque Patricios, donde se llevaron a cabo los ensayos.

Su composición química es la siguiente:

Densidad	1.375
agua	61.89 %
silice	29.15 %
óxido de sodio	8.86 %
óxidos de Fe y Al	0.10 %

Es decir que tiene una relación Na^2O ; 3.4 SiO^2

APARATO:

Los ensayos se llevan a cabo en una caja de

corrosión construida de manera blanca, de espesor 0,029 m de 0,45 m de largo por 0,178 de ancho por 0,16 m de altura, (motinas interiores) dividida en tres secciones de 0,05 m cada una, en las que van colocadas las placas de hierro que deben corroerse.

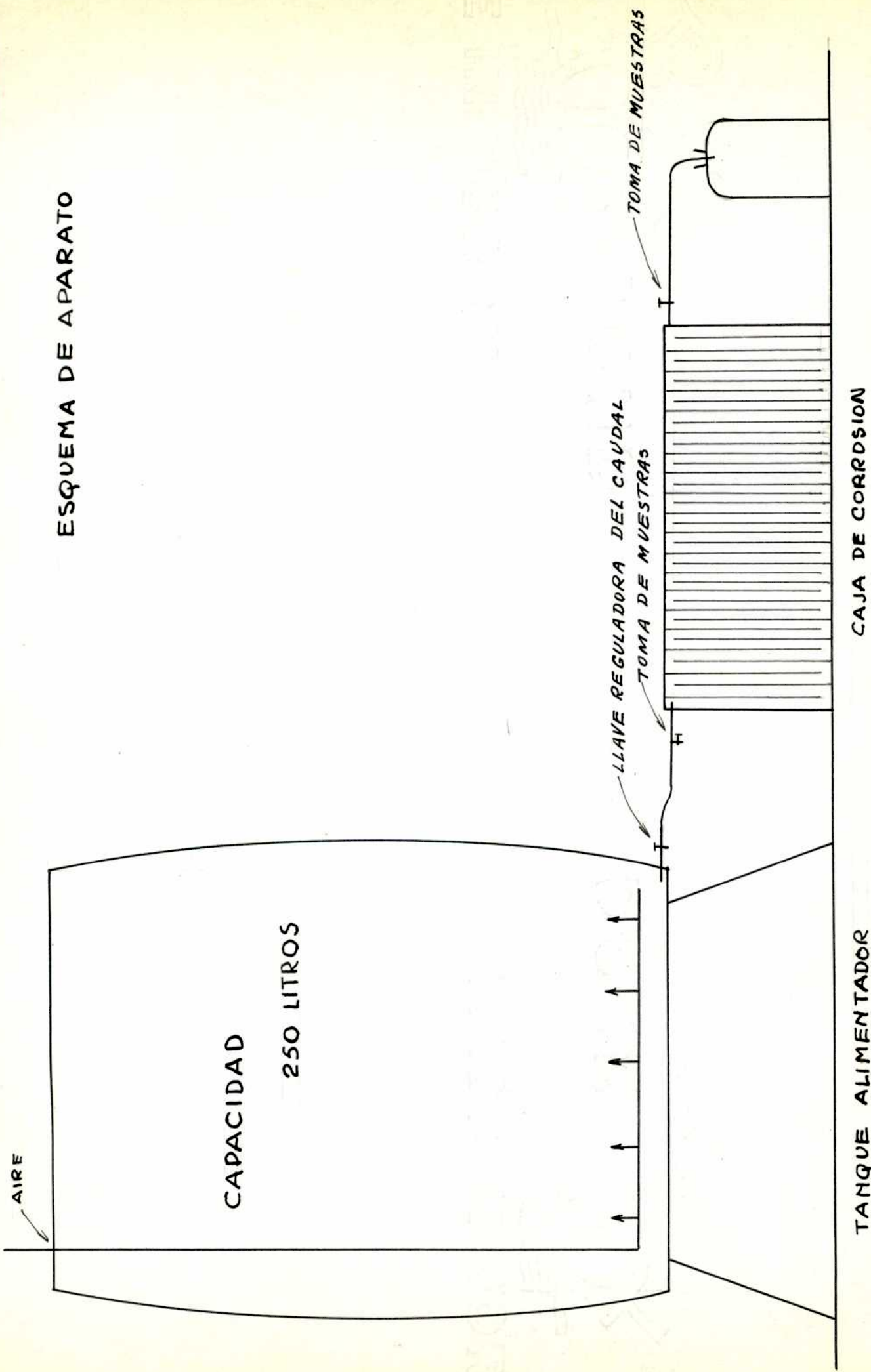
Las placas se colocaron en ranuras de 0,002 m de profundidad y separadas una de otra de 1 cm, de modo que en cada compartimento van colocadas 40 placas de chapas de 0,001 m de espesor y de 0,052 por 0,152 m de superficie activa. Las chapas fueron colocadas en forma tal que obliguen al líquido a recorrerlas totalmente. Las 3 divisiones podían trabajar también independientemente es decir que la superficie de contacto podía modificarse.

En esta forma la superficie expuesta a la corrosión era de 17400 cm².

Las placas se prepararon sometiendo a un choque de arena para eliminar la capa superficial que siempre es algo mas resistente a la corrosión por sus características físicas especiales dadas por el laminado.

El esquema del aparato con el tanque alimentador es el siguiente:

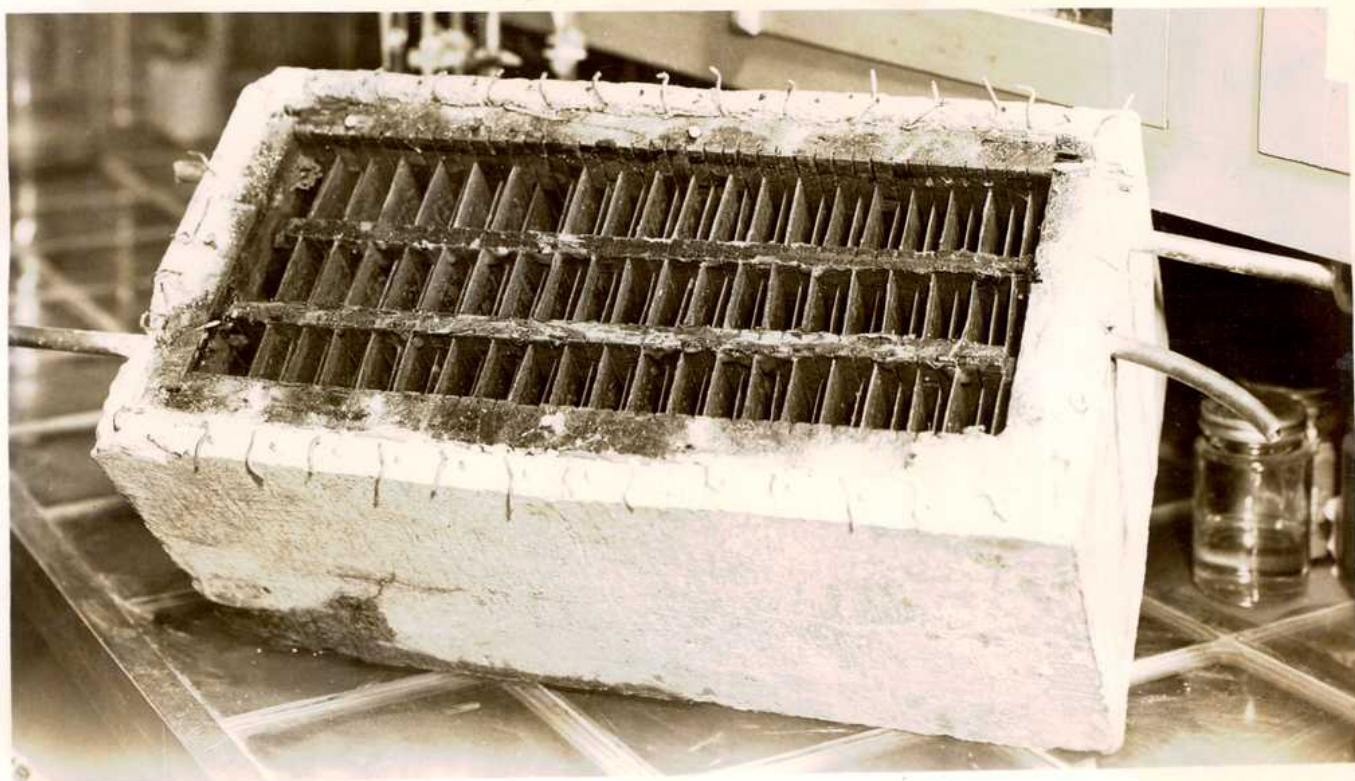
ESQUEMA DE APARATO



CAJA DE CORRDSION

TANQUE ALIMENTADOR

Fotografía de la caja de corrosión abierta para enseñar la forma como están colocadas las placas de hierro.



El revestimiento exterior que presenta la caja es de cemento , colocado con el fin de evitar las variaciones de temperatura. Los caños que se notan son los de entrada y salida de agua.

Se trabajó sobre 250 litros de solución saturada por burbujes de aire durante 5 horas. El caudal se mantenía constante abriendo o cerrando mas la llave de entrada.

El repipiente aumentador era de madera revestido interiormente con asfalto para evitar que se impregnara con las soluciones en estudio y modificara sus características.

Todas las conexiones son hechas con tubos de goma y las llaves para toma de muestra, de vidrio.

El factor temperatura fue eliminado realizándose todas las determinaciones a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

Las tomas de muestras se efectuaron siempre, salvo indicación especial, en el siguiente orden:

1°) Al iniciarse el pasaje - entrada

2°) Al salir

3°) A los 5'

4°, 5-6-7-8 y 9 cada una con 10 minutos de intervalo entre una y otra.

La velocidad de salida fue mantenida constante a razón de 2 litros por minuto.

Las marchas fueron repetidas tres veces en cada caso de modo que los datos tabulados son el promedio de tres determinaciones.

Luego de cada marcha se realizó la correspondiente para determinar la duración de la protección. En estos casos se dejó en contacto con el metal durante 18 horas una cantidad de líquido del ensayo anterior. Al cabo de este tiempo y previa toma de muestra se vacía la caja y se inicia el pasaje de agua sola tomándose las muestras a la entrada, a la salida luego a los 5 minutos y las 4°, 5° 6°, 7° 8° y 9° con 10 minutos de intervalo cada una.

Luego de este pasaje y previo al pasaje de nueva solución de estudio, se procedía al lavado de las chapas de hierro con ácido clorhídrico al 10 % durante 3 minutos, luego agua corriente, luego agua con 0.05 % de carbonato de sodio luego agua corriente por 10 minutos. Recién entonces se vaciaba completamente la caja y se iniciaba el pasaje del líquido.

El valor de la corrosión se determinó por la disminución de oxígeno disuelto en el agua entre la entrada y la salida y el valor específico se determinó con la fórmula indicada mas arriba.

Valor específico =

$$4,020,000 \times 2 \times \log \frac{\text{conc.inici } O^2}{\text{conc.final } O^2}$$

17.400

Las concentraciones usadas fueron:

Agua pura

solución	0.00001	N
"	0.0001	N
"	0.001	N
"	0.01	N

determinándose en cada caso la inercia frente al agua en condiciones iguales a la tipo.

Estas condiciones fueron:

agua saturada y solución saturada por burbujes de aire durante 5 horas.

agua sin saturar y soluciones sin saturar

agua destilada saturada y soluciones en agua destilada saturadas de 25° C.

agua destilada saturada a 60° C.

Los datos tabulados sirvieron para el trazado de los siguientes gráficos:

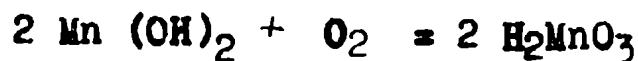
<u>Ordenadas</u>	<u>Absisas</u>	
valor específico	tiempo	para corrosión
" "	"	para inercia

estos gráficos con las varias concentraciones de silicato de sodio por litro y otros con los mismos datos pero referidos a un momento determinado (donde la curva empieza a tomar dirección paralela a las absisas).

Previamente a las marchas se determinó el valor del pH a las distintas concentraciones.

El método usado fue el electrométrico.

Para determinar la disminución de oxígeno se usó el método de Winkler según la técnica indicada por Treadwell F. P. 4a. Edición Italiana sobre la 11a. Edición Alemana Edit. Vallardi 1929. Volumen 2, y que se basa en la absorción del oxígeno con hidróxido manganoso, "Método (pag. 814): Principio.- Tratando un agua, que tiene oxígeno disuelto, en un recipiente cerrado con hidróxido manganoso, este último se oxida a ácido manganoso según la ecuación:



El oxígeno absorbido se puede determinar iodométricamente, tratando el ácido manganoso con ácido clorhídrico e ioduro de potasio y titulando el iodo que se pone en libertad.

Un atomogrammo de iodo corresponde a 8 gramos o sea 5.597,75 cmc de oxígeno a 0° y 760 mm.

Se necesitan:

1°- Una solución de MnCl_2 cerca a cuatro normal que se obtiene disolviendo 400 gramos de cloruro de manganeso en agua y llevando la solución a un litro. El cloruro de manganeso no debe contener hierro.

2°- Soda cáustica: se necesita soda cáustica exenta de nítrito, peso específico 1,35.

En 100 cm^3 de esta soda cáustica se disuelven 10 gramos de ioduro de potasio. La solución que se obtiene acidificada con ácido clorhídrico diluido, no debe azulear

instantaneamente la solución de almidón ni debe contener mucho carbonato.

3°.- Una solución decinormal de tiosulfato de sodio.

Método operatorio.- Un frasco con capacidad aproximada de 250 cm³ con tapón esmerilado y del cual se ha determinado el volumen mediante pesada, se llena con el agua a examinar previo lavado con la misma agua. Mediante una pipeta que llega hasta el fondo del frasco se introduce primero un cm³ de la soda cáustica iodurada, luego un cm³ de la solución de cloruro de manganeso, se tapa cuidando que quede perfectamente lleno de líquido, se agita y se deja en reposo hasta que el precipitado se haya depositado. Entonces con una pipeta larga se agregan unos tres cm³ de ácido clorhídrico puro fumante, se tapa y se agita nuevamente. El precipitado se disuelve fácilmente poniendo en libertad todo el iodo que se titulaba en el modo común con tiosulfato de sodio."

POTENCIAL HIDROGENO DE LAS SOLUCIONES DE SILICATO DE SODIO

De acuerdo al análisis del silicato de sodio empleado su composición corresponde a Na_2O ; 3.4 SiO_2 sea su peso molecular 266 y su equivalente químico 133. La solución normal llevará entonces 133 gramos por litro.

Las soluciones preparadas para estudio fueron las siguientes:

1	normal
0.1	"
0.01	"
0.001	"
0.0001	"
0.00001	"

Los valores del pH se determinaron con el método electrométrico sobre soluciones naturales y sobre soluciones saturadas de Oxígeno por burbujes de aire durante 5 horas.

Los valores obtenidos fueron los siguientes:

POTENCIAL HIDROGENO DE LAS SOLUCIONES

Agua original	6.88	saturada	7.03
0.00001 N	7.48	"	7.53
0.0001 N	8.33	"	8.37
0.001 N	9.21	"	9.23
0.01 N	10.03	"	10.08
0.1 N	10.98	"	10.99
Normal	11.30	"	11.31

En este trabajo el estudio de la corrosión del hierro por silicato de sodio se lleva a cabo entre pH 6,88 y 10,08 o sea entre agua pura y solución 0,01 N de silicato de sodio.

Los datos obtenidos se dividen en 4 series

- 1a. serie.- Corrosión en soluciones saturadas de aire.
- 2a. serie.- Corrosión en soluciones no saturadas de aire.
- 3a. serie.- Corrosión en soluciones en agua destilada saturada de aire a 25°C.
- 4a. serie.- Corrosión en soluciones en agua destilada saturada de aire a 60°C para determinar la influencia de la temperatura.

Cada serie consta de dos partes: Corrosión e inercia provocada por el pasaje de las soluciones en estudio.

Los datos tabulados nos permiten establecer dos tipos de gráficos:

- 1° Influencia del tiempo.
- 2° Influencia de la concentración.

PRIMERA SERIE

Agua corriente

- 1° Corrosión en solución saturada de aire
- 2° Inercia provocada por el pasaje de las soluciones.
- 3° Influencia de la concentración

<u>1°</u>	<u>2°</u>	<u>0 1140.</u> <u>. 114.</u>	<u>3°</u>	<u>4°</u>
1	1.393			
2	1.394	1.51	0,17708	103,27
3	1.395	1.49	0,18017	99,1
4	1.396	1.58	0,18328	,71
5	1.397	1.58	0,18638	99,71
6	1.398	1.59	0,18952	82,...
7	1.397	1.57	0,19271	79,79
8	1.400	1.55	0,19585	75,...
9	1.401	1.56	0,19904	77,92

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

2.- CORROSION EN SOLUCION 0,00001 N
DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O. fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	5.99			
2	3.58	1.67	0,22272	128,51
3	4.34	1.38	0,13988	80,71
4	4.42	1.35	0,13033	75,20
5	4.50	1.33	0,12385	71,43
6	4.52	1.32	0,12057	69,57
7	4.50	1.33	0,12385	71,43
8	4.51	1.32	0,12057	69,57
9	4.64	1.29	0,11059	63,82

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

3.- CORROSION EN SOLUCION 0.0001 N
DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	5,87			
2	3,52	1,67	0,22272	128,51
3	4,39	1,34	0,12710	73,34
4	4,46	1,32	0,12057	69,54
5	4,53	1,29	0,11059	63,81
6	4,62	1,27	0,10380	59,89
7	4,60	1,28	0,10721	61,86
8	4,64	1,26	0,10037	57,91
9	4,64	1,26	0,10037	57,91

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

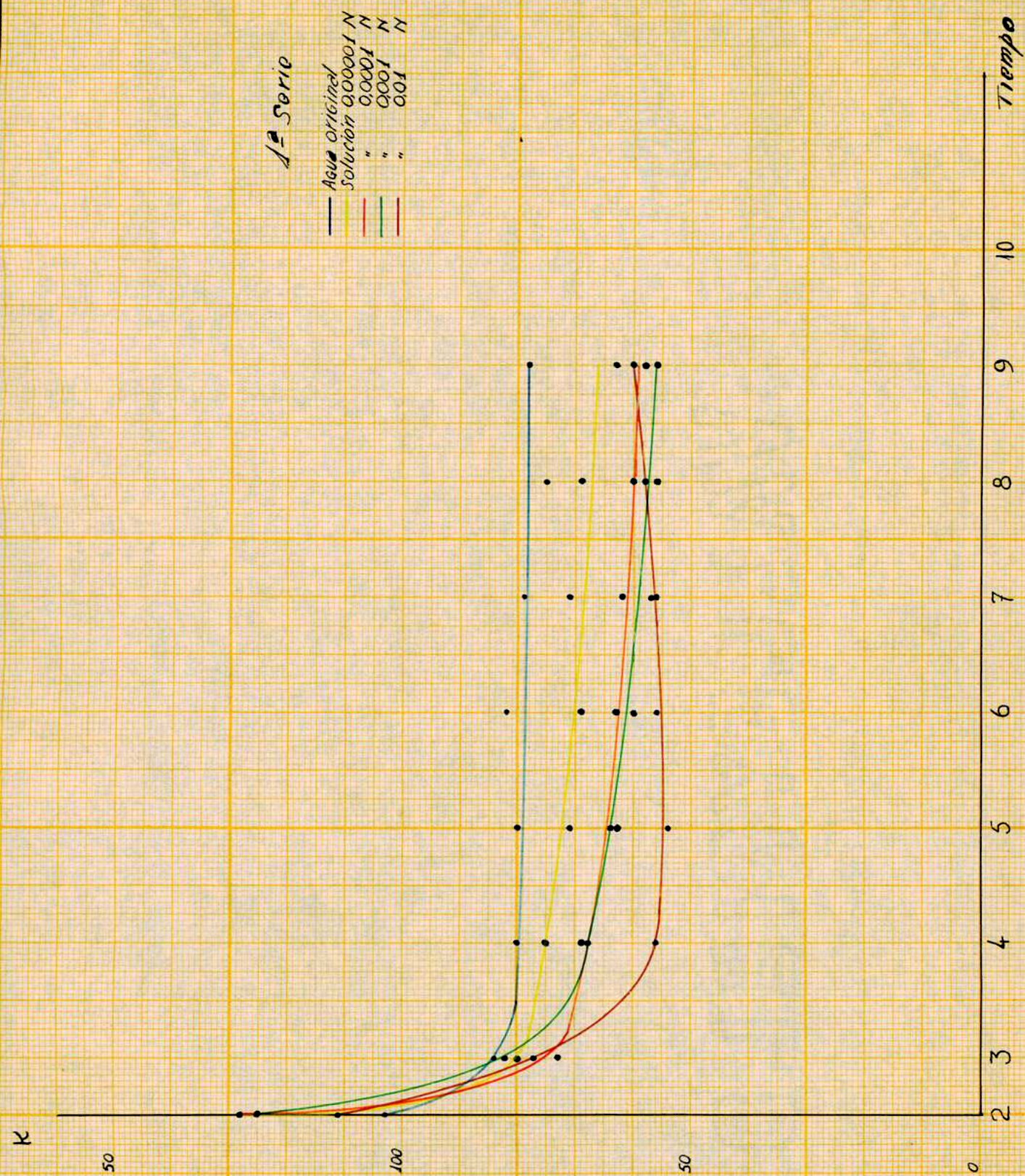
4.- CORROSION EN SOLUCION 0,001 N
DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic</u> <u>O fin</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	5,67			
2	3,43	1,65	0,21748	125,48
3	4,07	1,39	0,14301	82,51
4	4,29	1,32	0,12057	69,56
5	4,39	1,29	0,11058	63,81
6	4,39	1,29	0,11058	63,81
7	4,50	1,26	0,10037	57,91
8	4,53	1,25	0,09691	55,91
9	4,52	1,25	0,09691	55,91

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

5.- CORROSION EN SOLUCION 0.01 N
DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	5.52			
2	3.53	1.56	0.19312	111.43
3	4.05	1.36	0.13354	77.05
4	4.41	1.25	0.09691	55.91
5	4.46	1.24	0.09342	53.90
6	4.42	1.25	0.09691	55.91
7	4.41	1.25	0.09691	55.91
8	4.37	1.27	0.10380	59.89
9	4.37	1.27	0.10380	59.89



MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

2.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

0.00001 M DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O.fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	5,75			
2	0,00			
3	4,14	1,39	0,14301	82,52
4	4,60	1,25	0,09691	55,91
5	4,49	1,28	0,10721	61,86
6	4,39	1,30	0,11394	65,74
7	4,35	1,32	0,12057	69,56
8	4,32	1,33	0,12385	71,46
9	4,35	1,32	0,12057	69,56
10	4,32	1,33	0,12385	71,46

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

2.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

0.0001 N DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	5,67			
2	0,00			
3	4,11	1,38	0,13988	80,71
4	4,65	1,22	0,08636	49,83
5	4,50	1,26	0,10037	57,91
6	4,39	1,29	0,11057	63,81
7	4,36	1,30	0,11394	65,74
8	4,33	1,31	0,11727	67,66
9	4,33	1,31	0,11727	67,66
10	4,33	1,31	0,11727	67,66

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

3.3 INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

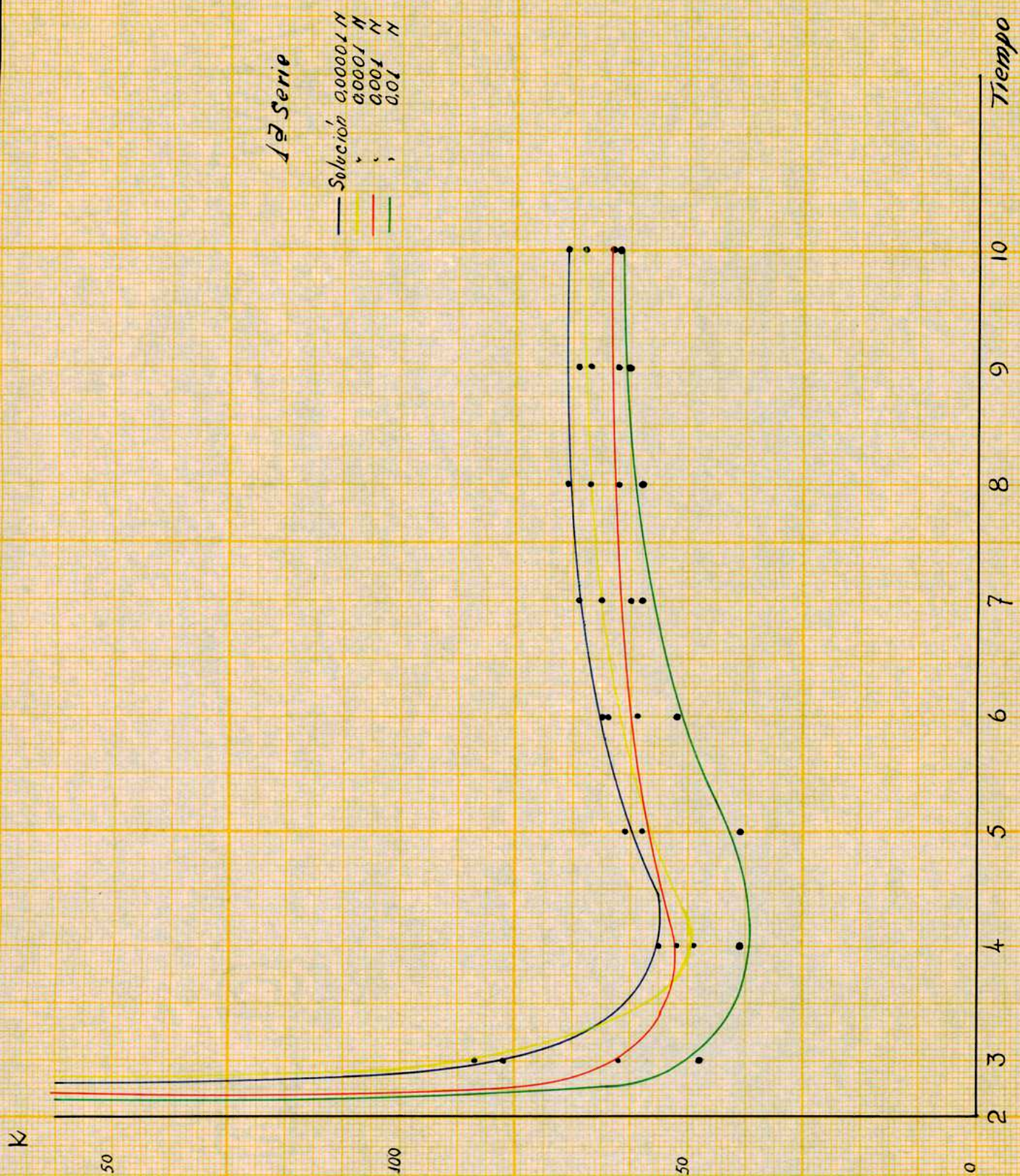
0.001 N DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>σ^2</u>	<u>$\frac{O \text{ inic.}}{O \text{ fin.}}$</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	5.64			
2	0.00			
3	4.40	1.28	0.10721	61.86
4	4.57	1.23	0.08991	51.88
5	4.46	1.26	0.10037	57.91
6	4.45	1.27	0.10380	59.89
7	4.43	1.27	0.10380	59.89
8	4.42	1.28	0.10721	61.86
9	4.41	1.28	0.10721	61.86
10	4.36	1.29	0.11059	63.61

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

4. - INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION
0.00 N DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	5,62			
2	0,00			
3	4,63	1,21	0,08279	47,77
4	4,74	1,18	0,07188	41,47
5	4,75	1,18	0,07188	41,47
6	4,51	1,24	0,09342	51,90
7	4,45	1,26	0,10037	57,91
8	4,44	1,26	0,10037	57,91
9	4,41	1,27	0,10380	59,89
10	4,37	1,28	0,10721	61,86

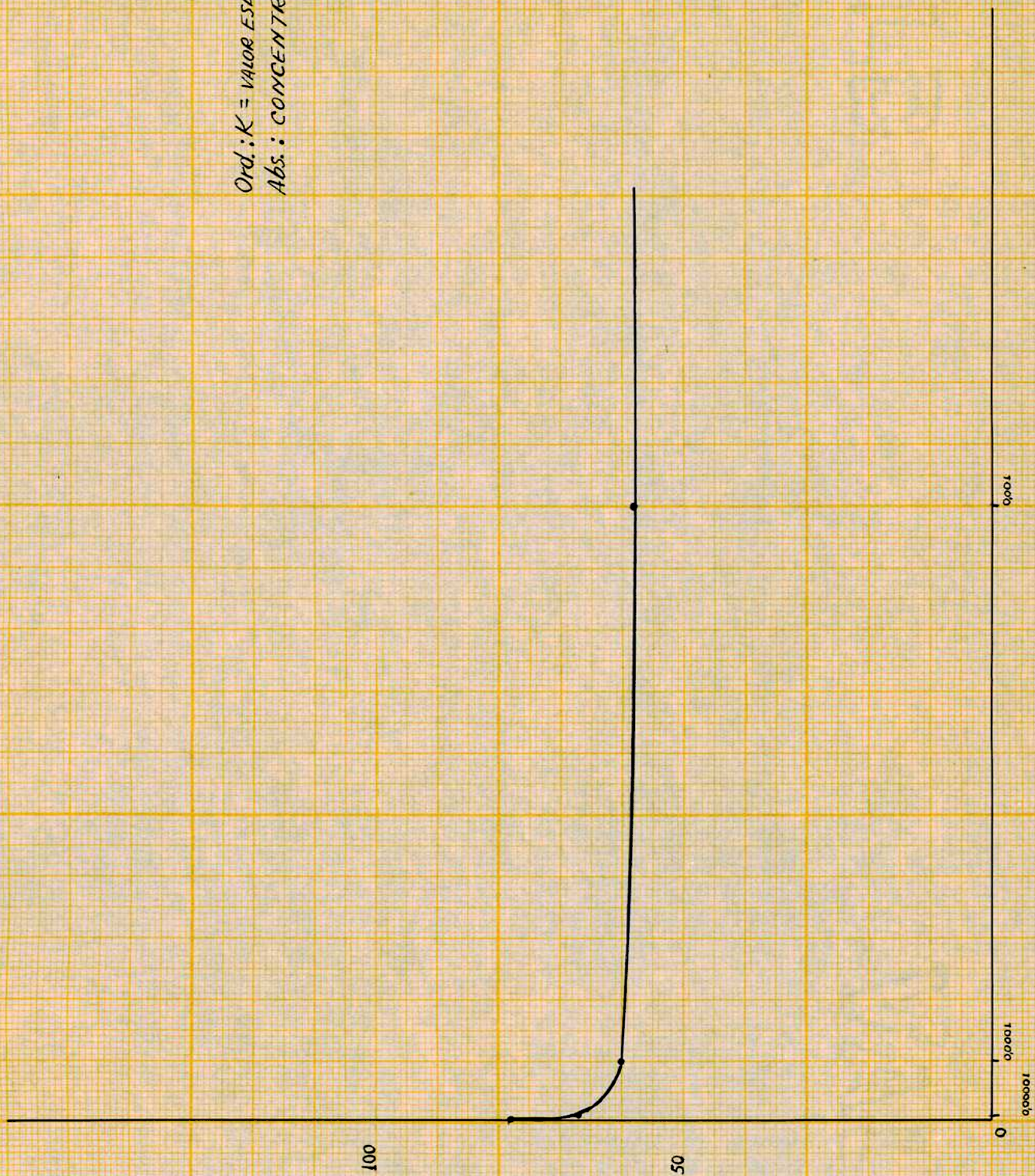


INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION

Valores específicos medios de la corrosión, obtenidos a los 55 minutos de iniciado el pasaje de las soluciones. Estos valores se extraen de los gráficos anteriores.

	<u>K</u>
agua original	78
Solución 0,00001 N	67
" 0,0001 N	60
" 0,001 N	58
" 0,01 N	58

Ord.: K = VALOR ESPECÍFICO
Abs.: CONCENTRACION



SEGUNDA SERIE

Agua corriente

- 1° Corrosión en solución no saturada de aire
- 2° Inercia provocada por el pasaje de las soluciones
- 3° Influencia de la concentración

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

1.- CORROSION EN AGUA ORIGINAL

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,60			
2	2,57	1,79	0,25285	145,89
3	3,03	1,52	0,18184	104,92
4	3,36	1,37	0,13672	78,89
5	3,41	1,35	0,13033	75,20
6	3,41	1,35	0,13033	75,20
7	3,41	1,35	0,13033	75,20
8	3,43	1,34	0,12710	73,33
9	3,43	1,34	0,12710	73,33

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

2.- CORROSION EN SOLUCION 0,00001 N

DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,65			
2	2,31	2,01	0,30320	174,95
3	3,12	1,49	0,17319	99,93
4	3,47	1,34	0,12710	73,33
5	3,55	1,31	0,11727	67,66
6	3,54	1,31	0,11727	67,66
7	3,54	1,31	0,11727	67,66
8	3,57	1,30	0,11394	65,74
9	3,57	1,30	0,11394	65,74

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

3.- CORROSION EN SOLUCION 0,0001 N
DE SILICATO DE SODIO

<u>Nº</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,66			
2	2,79	1,67	0,22272	128,51
3	3,21	1,45	0,16137	93,11
4	3,50	1,33	0,12385	71,46
5	3,58	1,30	0,11394	65,74
6	3,61	1,29	0,11059	63,81
7	3,64	1,28	0,10721	61,86
8	3,64	1,28	0,10721	61,86
9	3,67	1,27	0,10380	59,89

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

4.-

CORROSION EN SOLUCION 0.001 N

DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O₂</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,64			
2	2,74	1,69	0,22789	131,49
3	3,20	1,45	0,16137	93,11
4	3,59	1,29	0,11059	63,81
5	3,65	1,27	0,10380	59,89
6	3,68	1,26	0,10037	57,91
7	3,68	1,26	0,10037	57,91
8	3,65	1,27	0,10380	59,89
9	3,65	1,27	0,10380	59,89

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

B.-

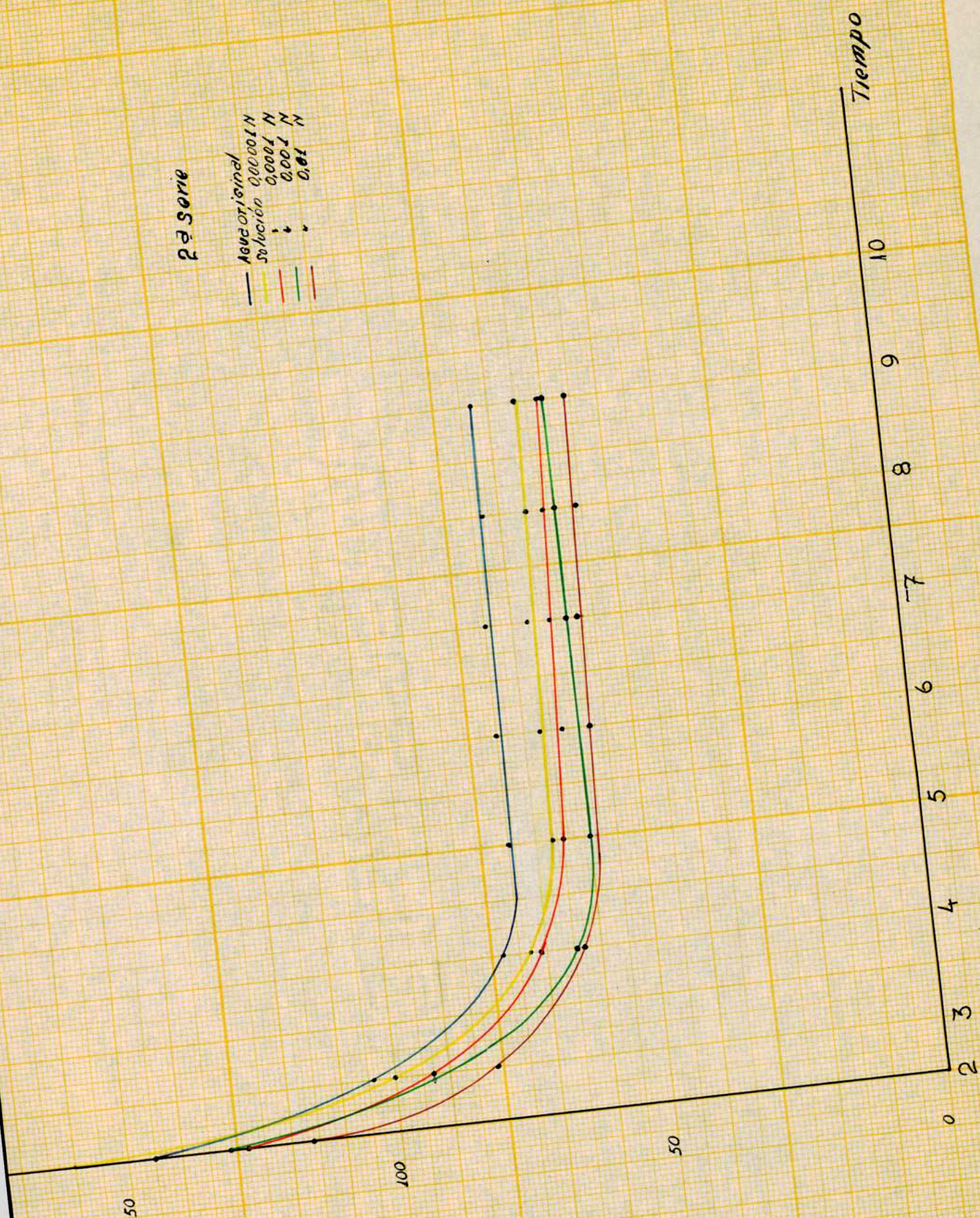
CORROSION EN SOLUCION 0.01 N

DE SILICATO DE SODIO

<u>Nº</u>	<u>0²</u>	<u>0 inic.</u> <u>0 fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,65			
2	2,92	1,59	0,20140	116,21
3	3,37	1,38	0,13988	80,71
4	3,60	1,29	0,11059	63,81
5	3,66	1,27	0,10380	59,89
6	3,69	1,26	0,10037	57,91
7	3,66	1,27	0,10380	59,89
8	3,72	1,25	0,09691	55,91
9	3,72	1,25	0,09691	55,91

2ª serie

Agave original N
 Solución 0.00001 N
 0.0001 N
 0.001 N
 0.01 N



MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

1.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

0.00001 N DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,68			
2	0,00			
3	3,08	1,52	0,18184	104,92
4	3,53	1,32	0,12057	69,57
5	3,59	1,30	0,11394	65,74
6	3,64	1,28	0,10721	61,86
7	3,56	1,31	0,11727	67,63
8	3,52	1,33	0,12385	71,46
9	3,50	1,34	0,12710	73,34
10	3,50	1,34	0,12710	73,34

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

2.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

0,00001 N DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,69			
2	0,00			
3	3,02	1,55	0,19033	109,82
4	3,64	1,29	0,11059	63,81
5	3,67	1,28	0,10721	61,86
6	3,61	1,30	0,11394	65,74
7	3,57	1,31	0,11727	67,63
8	3,54	1,32	0,12057	69,57
9	3,50	1,34	0,12710	73,34
10	3,53	1,32	0,12057	69,57

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

3.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

0.001 N DE SILICATO DE SODIO

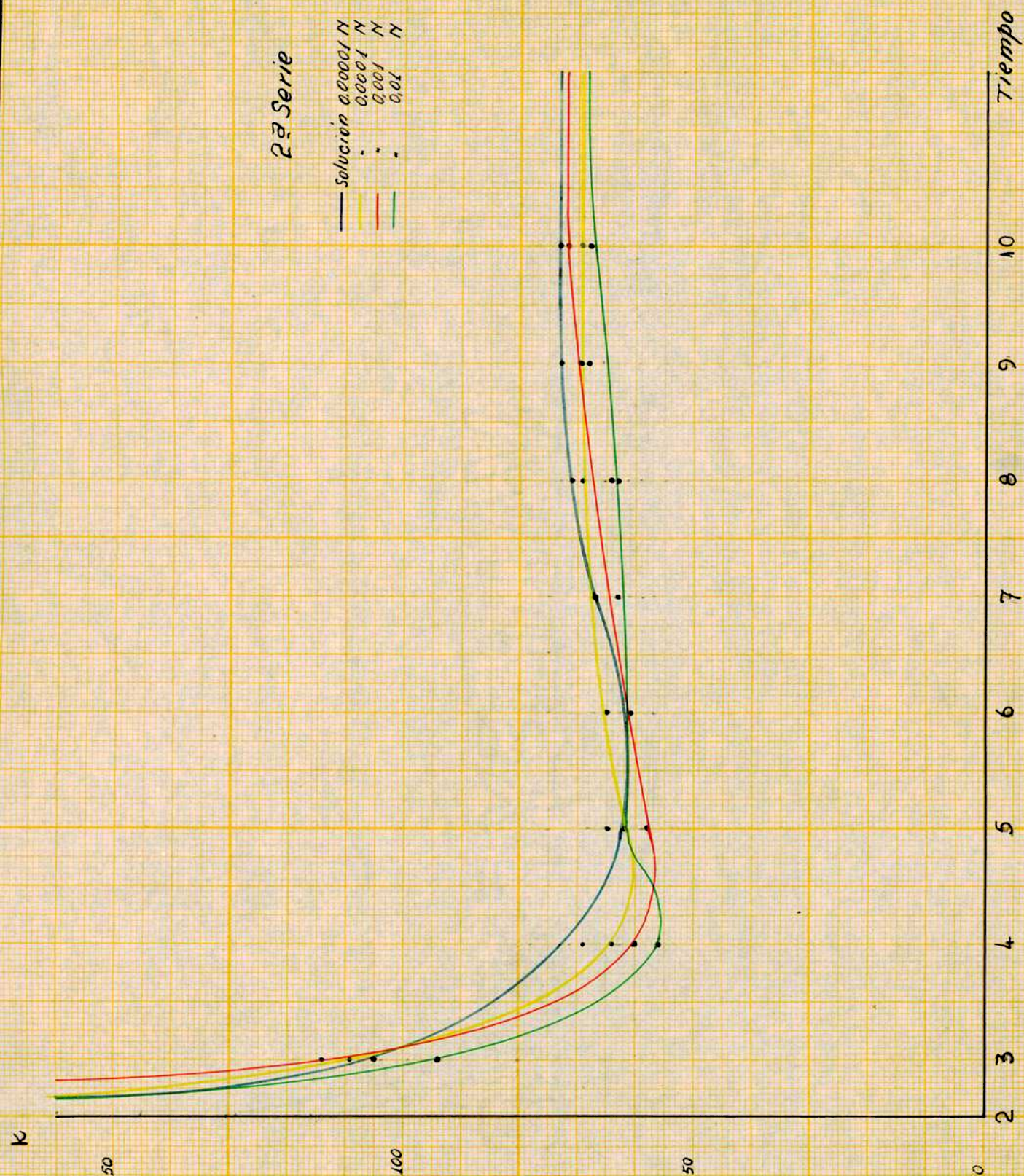
<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,71			
2	0,00			
3	2,98	1,58	0,19866	114,62
4	3,71	1,27	0,10380	59,89
5	3,73	1,26	0,10037	57,91
6	3,67	1,28	0,10721	61,86
7	3,64	1,29	0,11059	63,91
8	3,64	1,29	0,11059	63,81
9	3,56	1,32	0,12057	69,57
10	3,53	1,33	0,12385	71,46

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SIN SATURAR DE AIRE

4.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

0.01 N DE SILICATO DE SODIO

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inicio.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,70			
2	0,00			
3	3,36	1,40	0,14613	84,32
4	3,75	1,25	0,09691	55,91
5	3,68	1,28	0,10721	61,86
6	3,68	1,28	0,10721	61,86
7	3,65	1,29	0,11059	63,81
8	3,62	1,30	0,11394	65,74
9	3,58	1,31	0,11727	67,63
10	3,58	1,31	0,11727	67,63

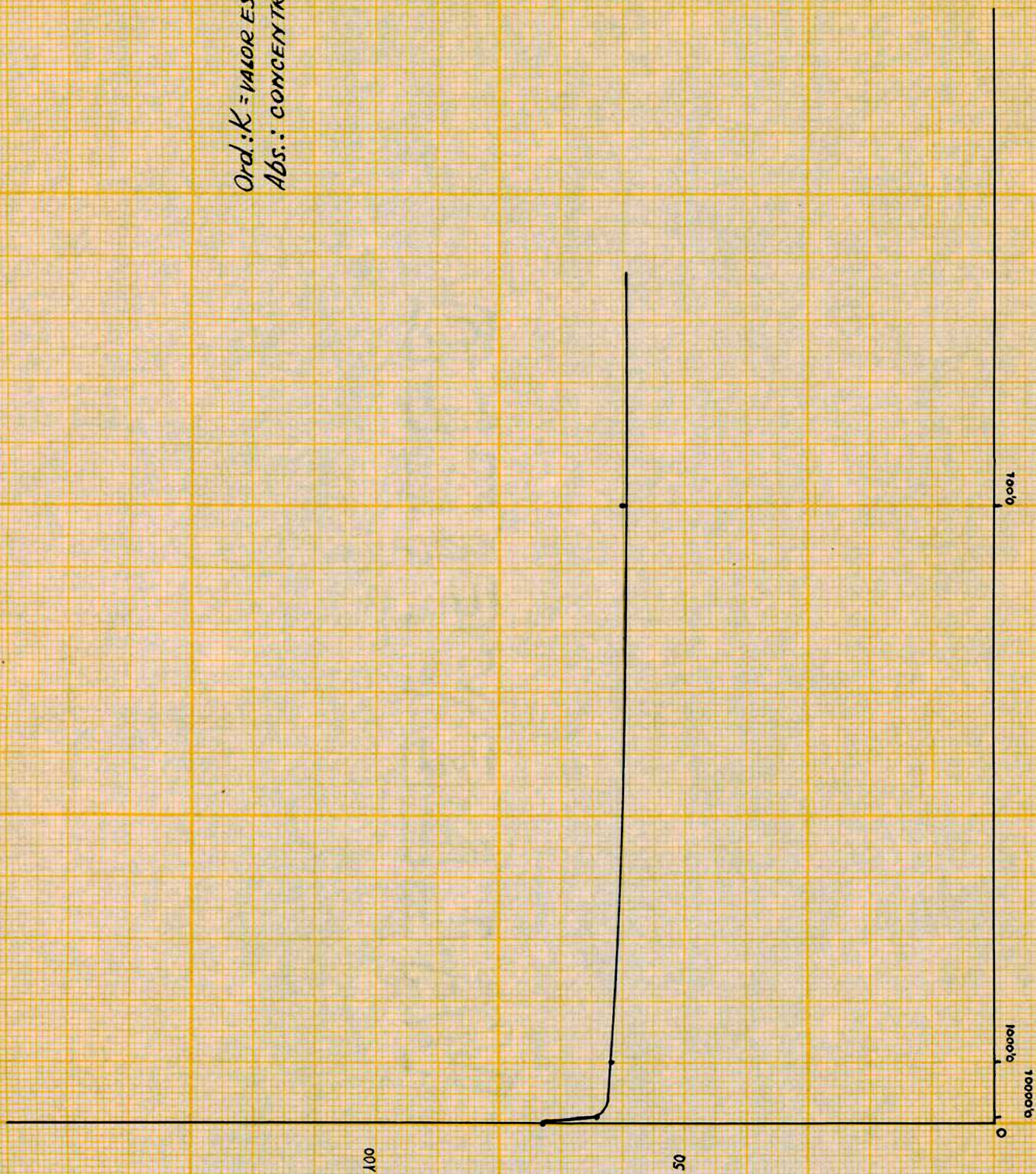


INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION

Valores específicos medios de la corrosión, obtenidos a los 55 minutos de iniciado el pasaje de las soluciones. Estos valores se extraen de las curvas anteriores.

	<u>K</u>
Agua original sin sat.	73
Solución 0,00001 N	64
" 0,0001 N	62
" 0,001 N	60
" 0,01 N	57

Ord.: K = VALOR ESPECIFICO
Abs.: CONCENTRACION



TERCERA SERIE

Agua destilada a 25°C

- 1° Corrosión en solución saturada de aire
- 2° Inercia provocada por el pasaje de las soluciones
- 3° Influencia de la concentración

MARCHE DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

1.- CORROSION EN AGUA DESTILADA A 25° C.

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K.</u>
1	4,45			
2	2,18	2,04	0,30963	178,66
3	2,60	1,71	0,23300	134,44
4	2,61	1,70	0,23045	132,57
5	2,63	1,69	0,22789	131,49
6	2,63	1,69	0,22789	131,49
7	2,66	1,67	0,22272	128,51
8	2,66	1,67	0,22272	128,51
9	2,66	1,67	0,22272	128,51

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

2.- CORROSION EN SOLUCION 0.00001 N DE SILICATO
DE SODIO EN AGUA DESTILADA 25° C.

<u>Nº</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>LOG.</u>	<u>K</u>
1	4,09			
2	2,17	1,88	0,27416	158,19
3	2,51	1,63	0,21219	122,43
4	2,56	1,60	0,20412	117,78
5	2,59	1,58	0,19866	114,62
6	2,57	1,59	0,20140	116,21
7	2,60	1,57	0,19590	113,03
8	2,65	1,54	0,18752	108,20
9	2,69	1,52	0,18184	104,92

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

3.- CORROSION EN SOLUCION 0,0001 N DE SILICATO
DE SODIO EN AGUA DESTILADA 25 ° C.

<u>Nº</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,08			
2	2,24	1,82	0,26007	150,06
3	2,73	1,49	0,17319	99,23
4	2,79	1,46	0,16435	94,83
5	2,81	1,45	0,16137	93,11
6	2,85	1,43	0,15534	89,63
7	2,83	1,44	0,15836	91,37
8	2,87	1,42	0,15229	87,87
9	2,87	1,42	0,15229	87,87

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

4.- CORROSION EN SOLUCION 0,001 N DE SILICATO
DE SODIO EN AGUA DESTILADA 25 ° C

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,23			
2	2,29	1,85	0,26717	154,16
3	2,83	1,49	0,17319	99,93
4	3,06	1,38	0,13988	80,71
5	3,06	1,38	0,13988	80,71
6	3,08	1,37	0,13672	78,89
7	3,11	1,36	0,13354	77,05
8	3,11	1,36	0,13354	77,05
9	3,13	1,35	0,13033	75,20

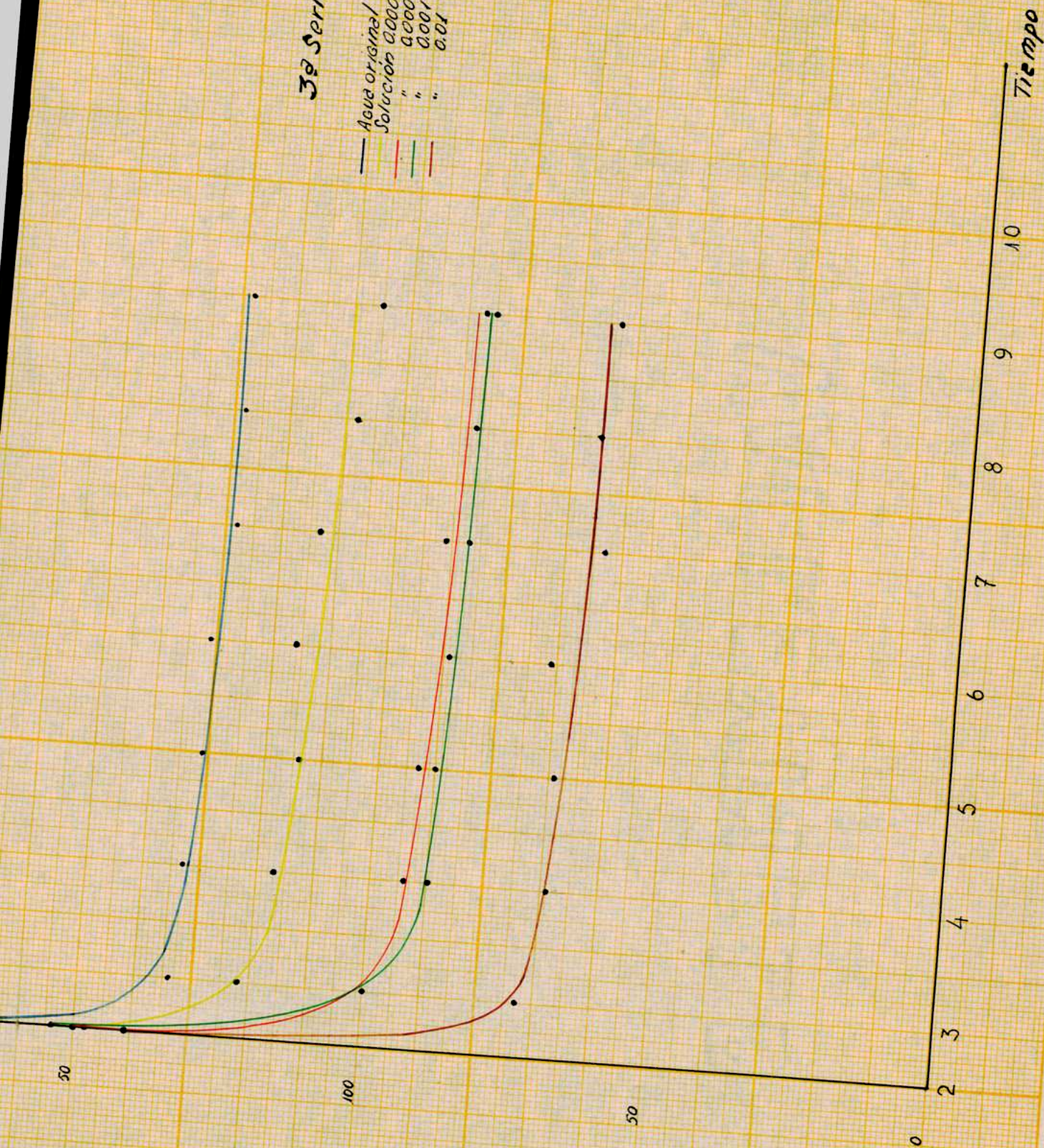
MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

5.- CORROSION EN SOLUCION 0,01 N DE SILICATO
DE SODIO EN AGUA DESTILADA 25° C

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inicio.</u> <u>O fin</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,26			
2	2,42	1,76	0,24551	141,66
3	3,18	1,34	0,12710	73,34
4	3,22	1,32	0,12057	69,57
5	3,22	1,32	0,12057	69,57
6	3,20	1,33	0,12385	71,46
7	3,30	1,29	0,11059	63,81
8	3,27	1,30	0,11394	65,74
9	3,30	1,29	0,11059	63,81

3ª Serie

Aqua original
 Solución 0.0001 N
 " 0.001 N
 " 0.001 N
 " 0.01 N



MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

1.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION
0,00001 N DE SILICATO DE SODIO EN
AGUA DESTILADA A 25° C.

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,69			
2	0,00			
3	3,01	1,56	0,19312	111,43
4	3,11	1,51	0,17898	103,27
5	3,08	1,52	0,18184	104,92
6	2,97	1,58	0,19866	114,62
7	2,94	1,59	0,20140	116,21
8	2,87	1,63	0,21219	122,43
9	2,84	1,65	0,21748	125,48

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

2.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION
0.0001 N DE SILICATO DE SODIO EN
AGUA DESTILADA A 25° C.

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,40			
2	0,00			
3	2,73	1,61	0,20683	119,34
4	3,01	1,46	0,16435	94,83
5	2,97	1,48	0,17026	98,24
6	2,87	1,53	0,18469	106,57
7	2,78	1,59	0,20140	116,21
8	2,71	1,62	0,20952	120,89
9	2,71	1,62	0,20952	120,89

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

3.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

0.001 N DE SILICATO DE SODIO EN

AGUA DESTILADA A 25°C

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic</u> <u>O fin</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,26			
2	0,00			
3	2,91	1,46	0,16435	94,83
4	3,06	1,39	0,14301	82,52
5	2,98	1,43	0,15544	89,63
6	2,78	1,53	0,18469	106,57
7	2,73	1,56	0,19312	111,43
8	2,68	1,58	0,19866	114,62
9	2,66	1,60	0,20412	117,78

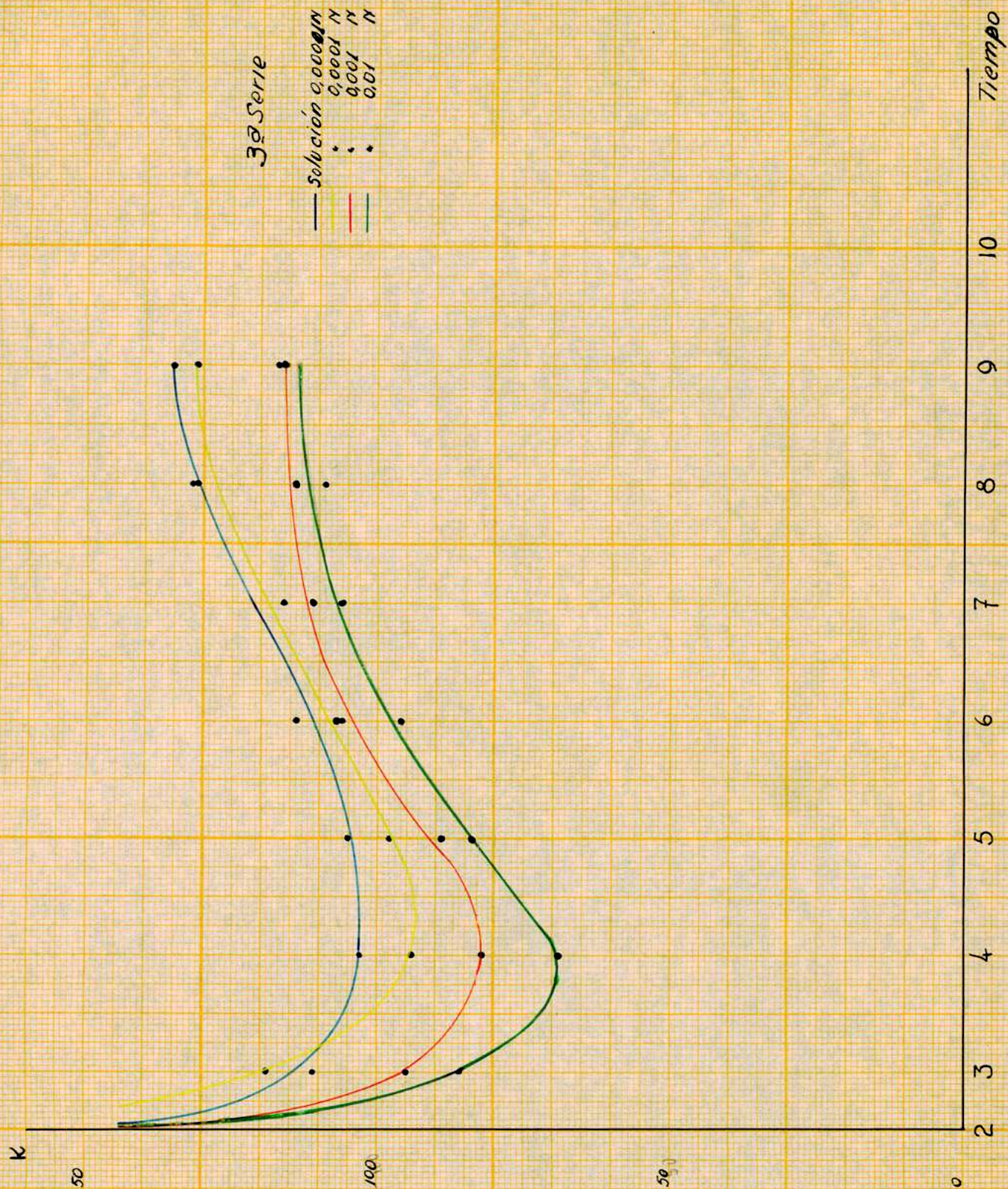
MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

4.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION
0.01 N DE SILICATO DE SODIO EN
AGUA DESTILADA A 25° C.

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O finl</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	4,51			
2	0,00			
3	3,20	1,41	0,14922	86,10
4	3,41	1,32	0,12057	69,57
5	3,22	1,40	0,14613	84,32
6	3,07	1,47	0,16732	96,54
7	2,95	1,53	0,18469	106,57
8	2,91	1,55	0,19033	109,82
9	2,84	1,59	0,20140	116,21

3ª Serie

— solución 0.00001 M
 — 0.0001 M
 — 0.001 M
 — 0.01 M

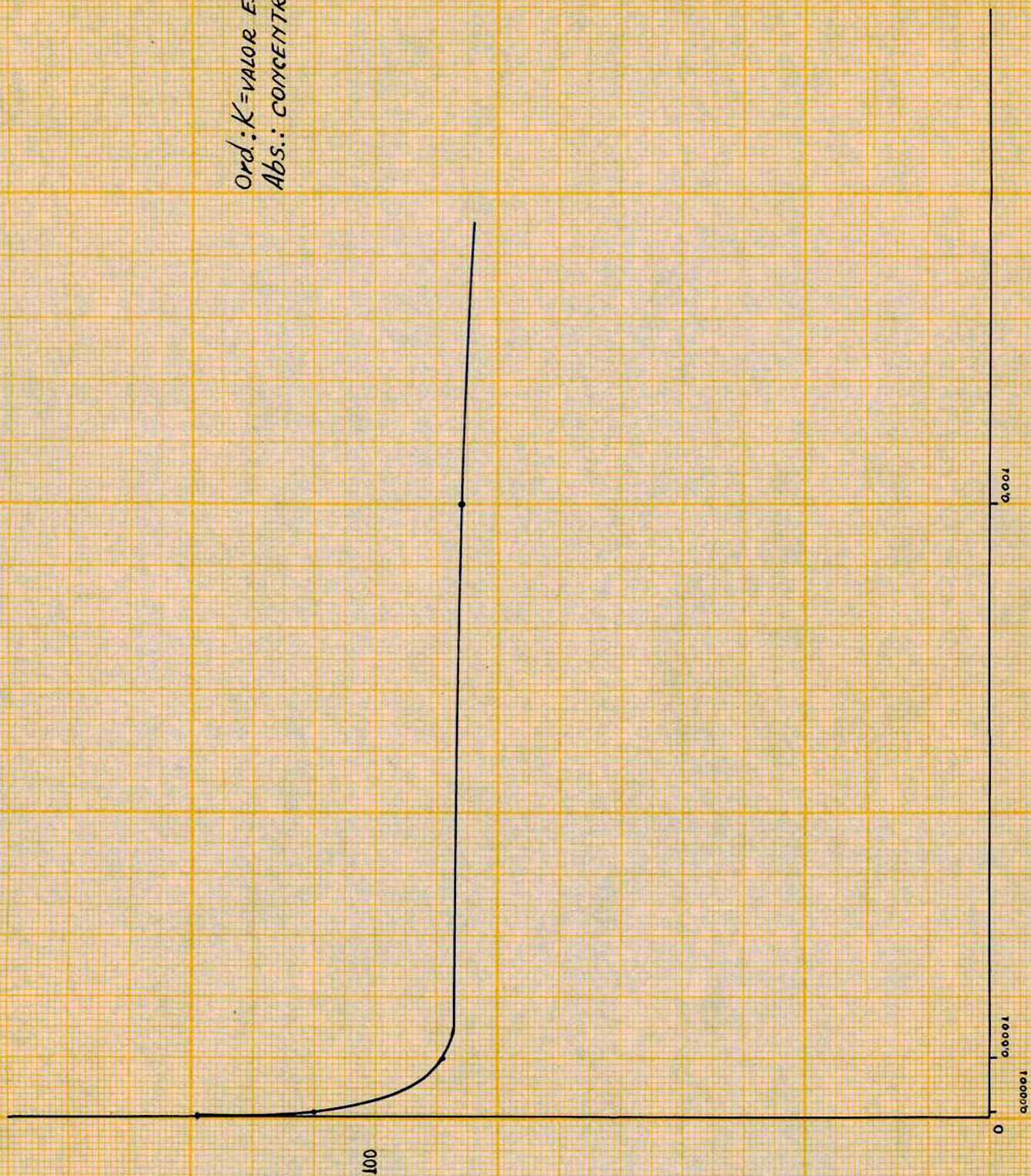


INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION

Valores específicos medios de la corrosión, obtenidos a los 55 minutos de iniciado el pasaje de las soluciones. Estos valores se extraen de las curvas anteriores.

	<u>K</u>
Agua original, destilada a 25°C	129
Solución 0,00001 N	110
" 0,0001 N	89
" 0,001 N	86
" 0,01 N	65

Ord.: $K = \text{VALOR ESPECIFICO}$
Abs.: CONCENTRACION



2010-2011

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

1.- CORROSION EN AGUA DESTILADA A 60° C.

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	2,69			
2	0,94	2,86	0,45637	263,32
3	1,02	2,64	0,42160	243,26
4	1,06	2,54	0,40483	233,59
5	1,08	2,49	0,39620	228,61
6	1,07	2,51	0,39967	230,61
7	1,06	2,54	0,40483	233,59
8	1,07	2,51	0,39967	230,61
9	1,08	2,49	0,39620	228,61

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

2.- CORROSION EN SOLUCION 0.00001 N DE SILICATO
DE SODIO EN AGUA DESTILADA A 60° C.

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O finl.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	2,70			
2	1,01	2,67	0,42651	246,10
3	1,22	2,21	0,34439	198,71
4	1,23	2,20	0,34242	197,58
5	1,23	2,20	0,34242	197,58
6	1,23	2,20	0,34242	197,58
7	1,24	2,18	0,33846	195,29
8	1,24	2,18	0,33846	195,29
9	1,24	2,18	0,33846	195,29

MARCA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA D. AIRE

L.- CORROSION EN SOLUCION 0.0001 N DE SILICATO
DE SODIO EN AGUA DESTILADA A 60°C

<u>Nº</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K.</u>
1	2,65			
2	1,10	2,41	0,38202	220,42
3	1,36	1,95	0,29003	167,35
4	1,39	1,90	0,27875	160,84
5	1,40	1,89	0,27646	159,52
6	1,41	1,88	0,27416	158,19
7	1,42	1,87	0,27184	156,85
8	1,42	1,87	0,27184	156,85
9	1,42	1,87	0,27184	156,85

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

4.- CORROSION EN SOLUCION 0.001 N DE SILICATO

DE SODIO EN AGUA DESTILADA A 60°C

<u>N°</u>	<u>d²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	2,53			
2	1,11	2,28	0,35793	206,52
3	1,39	1,82	0,26007	150,06
4	1,45	1,74	0,24055	138,79
5	1,45	1,74	0,24055	138,79
6	1,46	1,73	0,23805	137,35
7	1,46	1,73	0,23805	137,35
8	1,45	1,74	0,24055	138,79
9	1,46	1,73	0,23805	137,35

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE KINE

5.- CORROSION EN SOLUCION 0.01 N DE SILICATO
DE SODIO EN AGUA DESTILADA A 60°C

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic.</u> <u>O fin.</u>	<u>LOG.</u>	<u>K</u>
1	2,68			
2	1,21	2,21	0,34439	198,71
3	1,62	1,65	0,21748	125,48
4	1,63	1,64	0,21484	123,96
5	1,65	1,62	0,20952	120,89
6	1,66	1,61	0,20683	119,34
7	1,67	1,60	0,20412	117,77
8	1,68	1,59	0,20140	116,21
9	1,67	1,60	0,20412	117,77

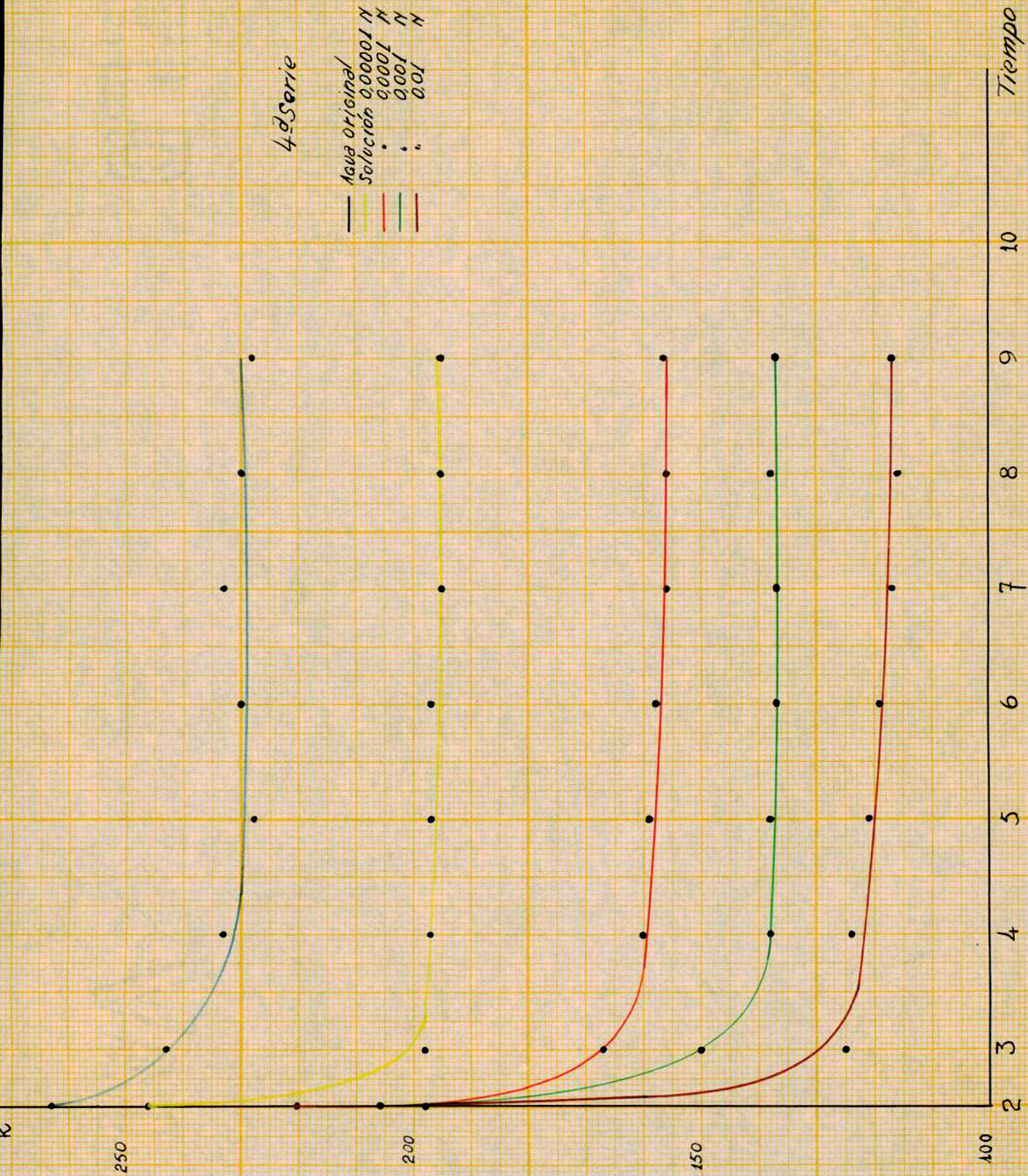


Table 1. - Logarithmic values of the function $f(x)$ for $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$

1. - Logarithmic values of the function $f(x)$ for $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$

2. - Logarithmic values of the function $f(x)$ for $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$

3. - Logarithmic values of the function $f(x)$ for $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$

<u>x</u>	<u>$f(x)$</u>	<u>$\frac{f(x)}{x}$</u>	<u>Log.</u>	<u>f</u>
1	2,70			
2	2,70			
3	1,10	2,24	0,35025	202,00
4	1,21	2,19	0,35244	191,82
5	1,10	2,24	0,35025	202,00
	1,13	2,30	0,35175	204,72
7	1,10	2,30	0,37291	215,17
8	1,09	2,30	0,37397	217,29
9	1,08	2,40	0,37917	224,54

MARCHA DE LA CORROSION EN SOLUCION SATURADA DE AIRE

2.- INERCIA ADQUIRIDA POR PASAJE DE SOLUCION

0,0001 N DE SILICATO DE SODIO EN

AGUA DESTILADA A 60°C

<u>N°</u>	<u>O²</u>	<u>O inic</u> <u>O fin</u>	<u>Log.</u>	<u>K</u>
1	2,56			
2	0,00			
3	1,27	2,01	0,30320	174,95
4	1,29	1,98	0,29667	171,18
5	1,26	2,03	0,30750	177,43
6	1,26	2,03	0,30750	177,43
7	1,22	2,10	0,32222	185,92
8	1,18	2,17	0,33646	194,14
9	1,14	2,24	0,35025	202,09

1. The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country.

2. The second part of the report is devoted to a detailed analysis of the economic situation in the country.

3. The third part of the report is devoted to a detailed analysis of the social situation in the country.

4. The fourth part of the report is devoted to a detailed analysis of the political situation in the country.

<u>1.</u>	<u>2.</u>	<u>initial</u> <u>data</u>	<u>1951</u>	<u>3.</u>
1	1,7			
	.			
	1,8	1,	,27	1,
	1,84	1,3	,717	1,8,1
2	1,82	1,	,27-1	1,8,1
	1,2	1,9	,2155	1,
7	1,55	1,8	,14,7	171,18
	1,5	2,1	,5,20	174,
	1,2	2,	,31	183,52

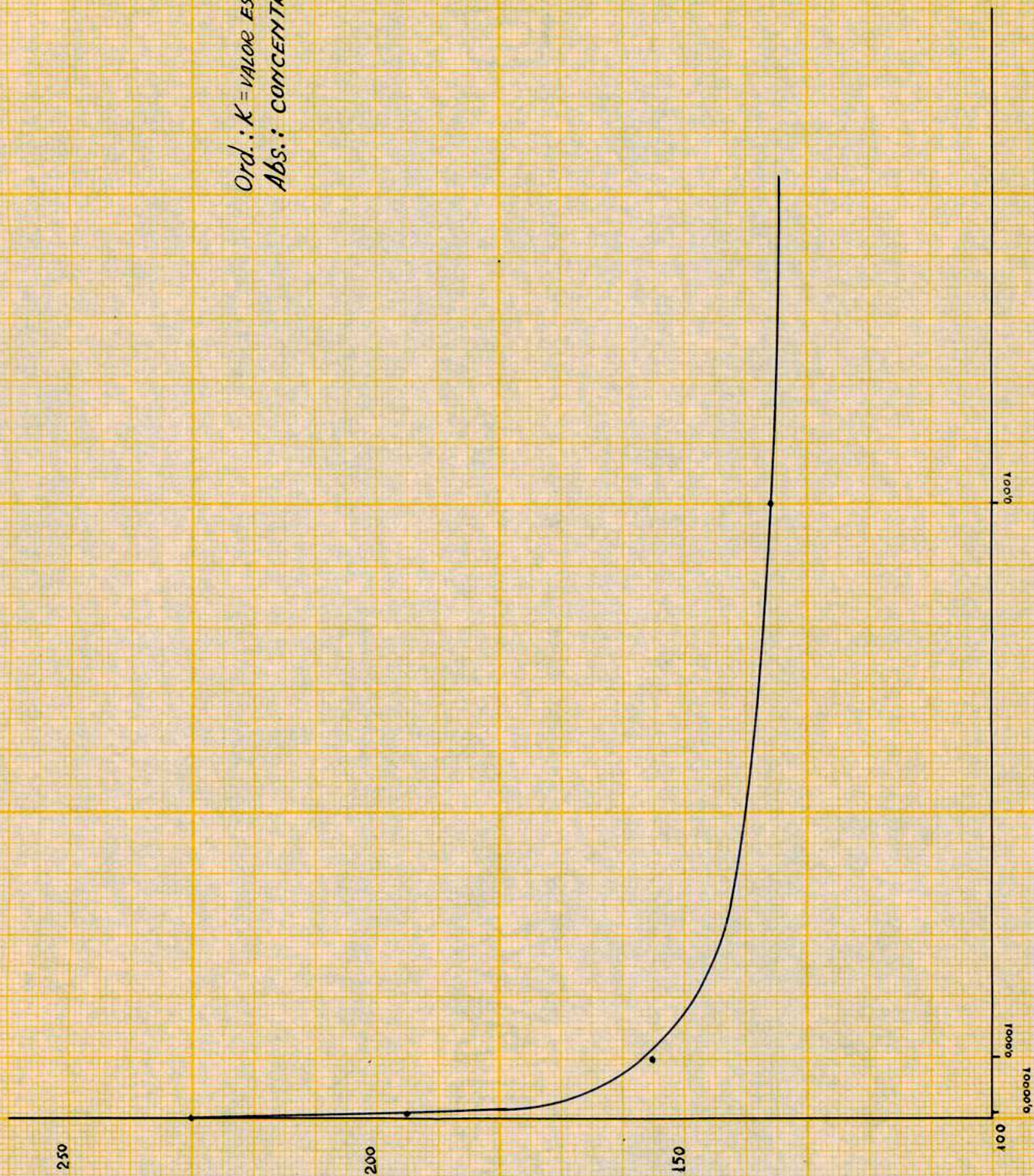


INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION

Valores específicos medios de la corrosión, obtenidos a los 55 minutos de iniciado el pasaje de las soluciones. Estos valores se extraen de las curvas anteriores.

	<u>K</u>
Agua original, destilada a 60°0	230
Solución 0,00001 N	195
" 0,0001 N	155
" 0,001 N	136
" 0,01 N	118

Ord.: K = VALOR ESPECIFICO
Abs.: CONCENTRACION



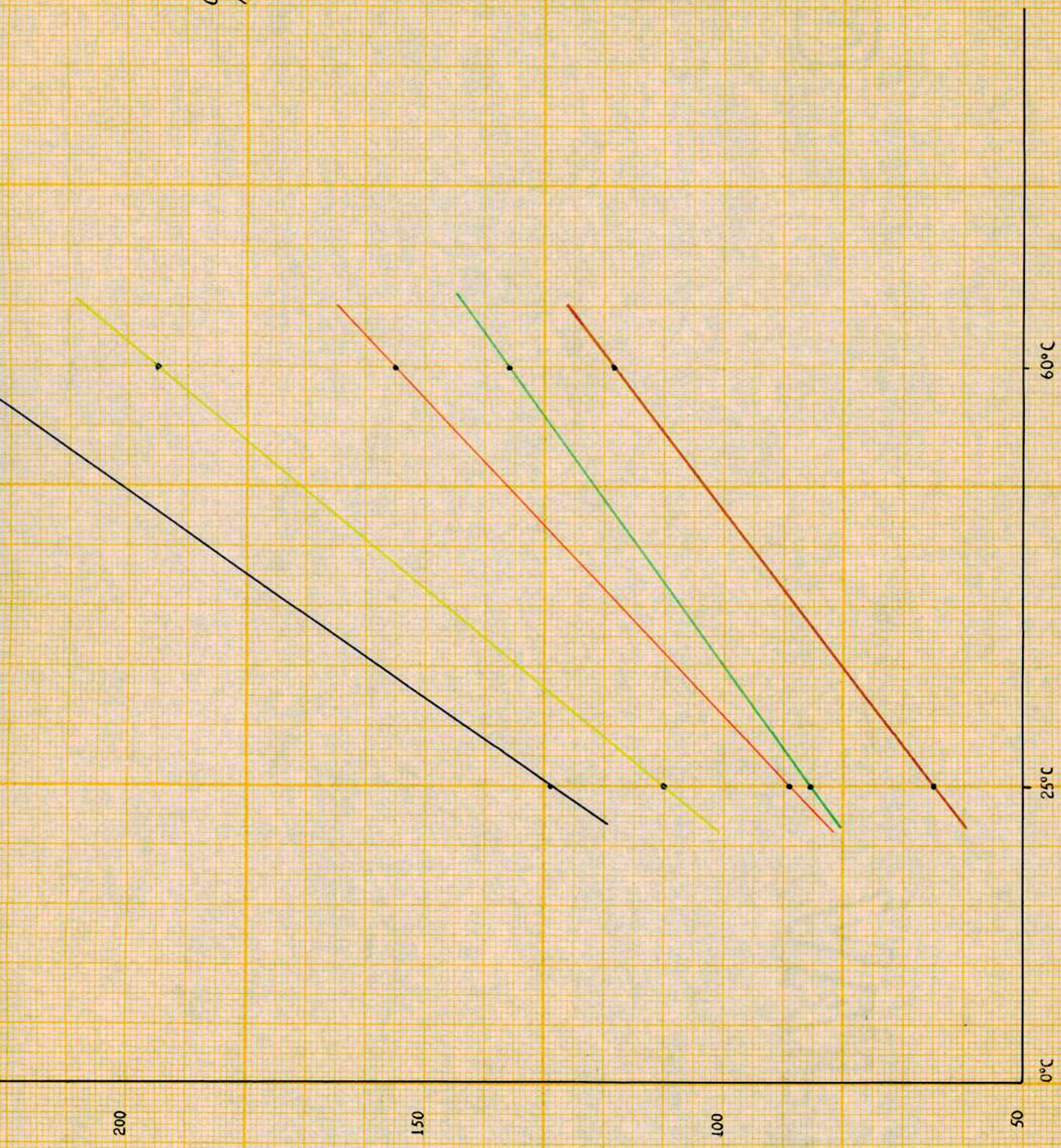
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Comparemos los datos obtenidos para la corrosión en agua destilada saturada a 25°C y a 60°C, podemos establecer un gráfico que incluya las variaciones de las diversas concentraciones con un momento determinado. Los valores corresponden a la corrosión a los 55 minutos de iniciado el ensayo de las soluciones.

	25°C	60°C
Agua destilada	129	230
Solución 0,00001%	110	191
" 0,0001 %	89	155
" 0,001 %	86	138
" 0,01 %	65	118

Cond. deshidrata
 Solución 0.00001 N
 " 0.0001 N
 " 0.001 N
 " 0.01 N

Ord.: K = VALOR ESPECIFICO
 Abs.: TEMPERATURA



CRITICA DE LOS RESULTADOS

Los datos obtenidos en el curso de los ensayos me permiten establecer una serie de gráficas que estudian las distintas variables:

- 1° Influencia del tiempo
- 2° Influencia de la concentración
- 3° Influencia de la temperatura

Influencia del tiempo

Los gráficos que determinan la influencia del tiempo se han construido tomando como ordenadas los valores de η : corrección es eficaz y como abscisas los valores del tiempo a que se han tenido en cuenta. La observación de este gráfico me demuestra que antes de un hora como en soluciones de almidón la corrección es rápidamente del valor inicial a los 15 minutos para mantener desde ahí un valor constante.

que es la misma para todas las soluciones de almidón y que la corrección es eficaz y constante.

Inercia: El estudio de los gráficos trazados con valores de la corrección eficaz obtenidos al hacer variar el tiempo de reposo de la muestra antes de la medición.

a la acción del silicato de sodio, nos permiten establecer lo siguiente:

Una vez vaciada la caja de su contenido con el que estuvo en contacto 18 horas y que sale con un valor cero de oxígeno, el líquido que pasa, presenta a la salida también valor cero de oxígeno, es decir que de acuerdo a los cálculos, la corrosión en este caso sería infinita. Este gasto de oxígeno no corresponde a corrosión real instantánea del metal, sino que se debe a la oxidación del hidróxido ferroso producido por el contacto del agua o solución de silicato de sodio durante 18 horas, con el hierro.

En el primer instante de la corrosión se produce hidróxido férrico y óxido magnético de hierro como ya enuncié en las consideraciones teóricas, pero luego, agotado el oxígeno disuelto nos encontramos frente a un caso de corrosión del hierro por agua en ausencia de oxígeno y el producto de corrosión formado, de acuerdo también con los estudios hasta hoy conocidos sería hidróxido ferroso.

Cuando una vez vaciada la caja de corrosión se inicia el pasaje de agua saturada o no, de oxígeno, (según el ensayo a que corresponda) el oxígeno que lleva el agua es gastado totalmente en la oxidación de estos iones ferrosos y entonces el líquido a la salida presenta un valor cero de oxígeno, dando por lo tanto la impresión de un valor infinito de la corrosión.

Las curvas en este caso son muy ilustrativas:

1° A los cinco minutos de iniciado el pasaje el valor de K ya ha descendido para alcanzar su valor mínimo a los 10 minutos e iniciar desde ahí un ascenso, que es mayor o menor según la inercia de protección conferida al metal por la solución de silicato de sodio con la que estuvo en contacto.

2° El agua pura necesita varias horas para destruir completamente esta protección.

Influencia de la concentración

Al tomar los valores específicos de la corrosión en el momento que su descenso sea tan leve que puedan considerarse prácticamente constantes, y se traza un gráfico teniendo estos valores como ordenadas y como abscisas las distintas concentraciones, tendremos la serie de curvas mas interesante, ya que nos va a permitir determinar la cantidad minima de silicato de sodio necesaria en una agua para disminuir la corrosión del hierro.

La observación de los gráficos trazados en esta forma nos dice que en agua corriente de Buenos Aires, saturada de aire o tal como llega de las Obras Sanitarias de la Nación, el decrecimiento no es proporcional al agregado de silicato de sodio, mas que para bajas concentraciones.

En efecto prácticamente el valor de la corrosión específica disminuye hasta concentración 0,0001 N siendo muy lento su descenso para un valor 100 veces mayor de la concentración.

Es decir que observando los gráficos podemos deducir que la cantidad de silicato de sodio que debe agregarse a un agua para disminuir la corrosión es como mínimo la que corresponde a la concentración 0,00005 N y la cantidad optima la que corresponde a la concentración 0,0001 N

Estos valores llevados a ~~gramos~~ por litro serían
Concentración mínima 0,00065 Gramos por litro de agua
Concentración óptima 0,013 Gramos por litro de agua.
 que llevados a otros términos nos darían
mínimo 6,65 Kilos de silicato de sodio de composición
 $\text{Na}_2\text{O}; 3,44 \text{ SiO}_2$ por millón de litros de agua.
Óptimo 13 Kilos del mismo silicato por millón de litros
de agua.

El pH de estas concentraciones es:

Solución de silicato de sodio	0,0001N	pH 8,33
" " " " "	0,00005N	pH 7,95

Influencia de la temperatura

Se determina la influencia de la temperatura en la corrosión del hierro por agua destilada en presencia de silicato de sodio, ~~Los~~ valores obtenidos para 25°C y 60°C se llevan a un gráfico toman o como ordenadas los valores de K: corrosión específica, y como absisas los valores de las temperaturas.

Observando los gráficos se ve que el aumento de la corrosión no es paralelo para las diferentes soluciones

sino que aumenta mas lentamente a medida que aumenta la concentración de silicato de sodio, es decir que la pendiente de las rectas que unen las dos temperaturas es menor con el aumento de la concentración.

CONCLUSIONES

Todo lo dicho mas arriba me permite establecer las siguientes conclusiones:

- 1ª La corrosión del hierro por aguas es disminuida por cantidades pequenísimas de silicato de sodio.
- 2ª La disminución de la corrosión no es debida solamente al aumento del pH, ya que la corrosión no guarda relación con la variación del pH al aumentar la concentración en silicato de sodio.
- 3ª La disminución de la corrosión del hierro, solo puede suponerse debida en gran parte a la formación de un film protector de silicato de hierro.
- 4ª El hierro sometido al pasaje de agua conteniendo en solución silicato de sodio, adquiere una cierta protección aun mucho tiempo después que ha cesado el pasaje de solución de silicato de sodio y iniciado el pasaje de agua pura
- 5ª Con el aumento de la temperatura la corrosión del hierro aumenta mas lentamente en aguas con silicato de sodio que en agua pura.

- 6a Tan pequeña cantidad de silicato de sodio en las aguas no es dañosa para el organismo, desde que con los alimentos se ingieren cantidades de sílice mucho mayores.
- 7a El agregado de 6,65 partes por millón, de silicato de sodio a las aguas corrientes de Buenos Aires disminuiría la gravedad del problema de corrosión de las cañerías de hierro que actualmente tienen que afrontar las Obras Sanitarias de la Nación.

- Evans U. R. : Acción de las soluciones salinas sobre el hierro y el acero en presencia de Oxígeno. Journal Society of Chemical Industry, 43 (1924) 315-322.
- Evans U. R. : La pasividad de los metales- Influencia de los acidos en la pasividad y corrosión de los metales. Journal Chemical Society, (1930) 478-492.
- Evans U. R. : La distribución del Oxígeno como un factor en la corrosión de los metales. Industrial and Engineering Chemistry, 17 (1925) 363-376.
- E. Chappell L. B. E. Roetheli y B. Y. Mc Carthy. La acción electroquímica de los inhibidores en la solución del hierro y del acero. Industrial and Engineering Chemistry, 20 (1928) 582-287.
- Finnegan Thomas J. Richard C. Corey y David D. Jacobs Corrosión del acero. Industrial and Engineering Chemistry, 27 (1935) 774-780
- Forrest H. O. B. E. Roetheli y R. H. Brown. Productos de corrosión del acero. Industrial and Engineering Chemistry. 23 (1931) 650-653.
- Fraser O. B., J. D. E. Ackermann y J. W. Sand. Variables controlables en el estudio cuantitativo de la corrosión de metales sumergidos. Industrial and Engineering Chemistry. 19 (1927) 332-338.
- Holler H. D. Corrosividad de suelos con respecto a hierro y acero. Industrial and Engineering Chemistry, 21 (1929) 750-755

- Kendall V. V. y F. N. Speller: Recientes trabajos sobre prevención de la corrosión de metales del grupo hierro Industrial and Engineering Chemistry. 23 (1931) 735-742
- Kostings R. y Conrad Heins: Corrosión de los metales por ácido fosfórico. Industrial and Engineering Chemistry 23 (1931) 140-150.
- Kuhn R. J. Corrosión galvánica de los caños de hierro fundido, Industrial and Engineering Chemistry. 22 (1930) 335-341.
- Lewis G. L. y Randall M. Termodinámica y la energía libre de las sustancias químicas. 1a. ed. 1923.
- Mc Kay Robert J. y Robert Worthington ; Resistencia a la corrosión de los metales y aleaciones. A. C. S. 1936
- Mc Kay R. J. La corrosión por células de concentración. Industrial and Engineering Chemistry. 17 (1925) 23-24
- Rawdon Henry S. : Corrosión intercristalina de los metales Industrial and Engineering Chemistry. 19 (1927) 613-619
- Rhodes F. N. y F. W. Berner; Efecto de la adición de agentes sobre la corrosión del aluminio por alcalis. Industrial and Engineering Chemistry 25 (1933) 1336-1337
- Rhodes F. N. y John M. Clarck: Corrosión de los metales por agua y anhídrido carbónico bajo presión. Industrial and Engineering Chemistry, 28 (1936) 1078-1079.
- Roetheli B. E. y R. H. Brown: Corrosión del acero y compo-

sición de los productos de corrosión formados en agua saturada de oxígeno y sus modificaciones por la velocidad. Industrial and Engineering Chemistry, 23 (1931) 1010-1012.

Russell R. P., E. L. Chappell y A. White. Efecto de la velocidad en la corrosión del acero sumergido en agua. Industrial and Engineering Chemistry 19 (1927) 65-68.

Russell R. P. y A. White. Efecto de las concentraciones de oxígeno en la corrosión del cobre por ácidos oxidantes. Industrial and Engineering Chemistry, 19 (1927) 116-118

Shepard E. R. Corrientes en cacerías y resistencias de los suelos como indicadores de la superficie de suelos corrosivos. Bureau of Standards, Journal of Research 6 (1931) 683-707

Hipley J. A., I. R. Mc Haffie y H. D. Claire; Corrosión del hierro en ausencia de oxígeno. Industrial and Engineering Chemistry 17 (1925) 381-387

Speller F. W. y C. R. Texter; Efecto de las soluciones alcalinas en la corrosión del acero sumergido en agua. Industrial and Engineering Chemistry, 16 (1924) 393-397

Speller F. W.; Corrosión, el problema de las capas protectoras. Industrial and Engineering Chemistry, 21 (1928) 506-507.

Sterickland D. M. : La resistencia del hierro y sus aplicaciones a la industria química. Industrial and Engineering Chemistry, 15 (1923) 566-569.

Thompson J. F. y R. J. Mc Kay: El control del movimiento y la aereación en las pruebas de corrosión Industrial and Engineering Chemistry, 15 (1923) 1114-1118.

Treadwell F. P. Química analítica cuantitativa, 4a. edición italiana sobre la 11a. edición alemana Edit. Vallardi 1929.

Whitman W. G., R. P. Russell y V. J. Altieri: Efecto del pH en la corrosión del acero sumergido. Industrial and Engineering Chemistry 16 (1924) 665-670.

Whitman W. G. y R. P. Russell : La corrosión de los metales por acidos. Industrial and Engineering Chemistry. 17 (1925) 348-354.

Whitney W. R. : La corrosión del hierro. Journal American Chemical Society 25 (1903) 394-406.

Wilson Robert E. : El mecanismo de la corrosión del hierro y del acero en aguas naturales y el cálculo del valor específico de la corrosión. Industrial and Engineering Chemistry 15 (1923) 127-133.

