

Com, quan i per què les coses es rovellen

Joaquim Casal i Fàbrega

En aquest treball de divulgació, l'autor ens explica d'una manera entenedora i rigorosament científica un vell fenomen, d'altra banda absolutament quotidià: el rovell.

Introducció

Estem tan acostumats al rovell, que fins i tot ens costa d'imaginar una peça de ferro que no en tingui. La barana del balcó, la bicicleta, claus, llaunes, canonades..., tot tendeix a recobrir-se d'una capa aspra i vermellosa. Si volem que el balcó torni a tenir el bon aspecte d'abans, sabem que cal rascar el rovell i, després, pintar el ferro. La pintura serveix, doncs, no només per fer bonic i canviar el color de les coses, sinó també per protegir-les i evitar que els metalls es rovellen.

Per què es rovella el ferro? Per què uns metalls es rovellen més que d'altres? I, fins i tot, per què un mateix metall es rovella més d'una part que no de l'altra? Els enginyers militars d'Alexandre el Magne ja observaren, fa dos mil tres-cents anys, en construir un pot penjant sobre l'Èufrates, que les anelles noves que afegien a les cadenes es rovellaven abans que la resta de la cadena. Avui sabem que es trobaven davant d'un cas de corrosió galvànica.

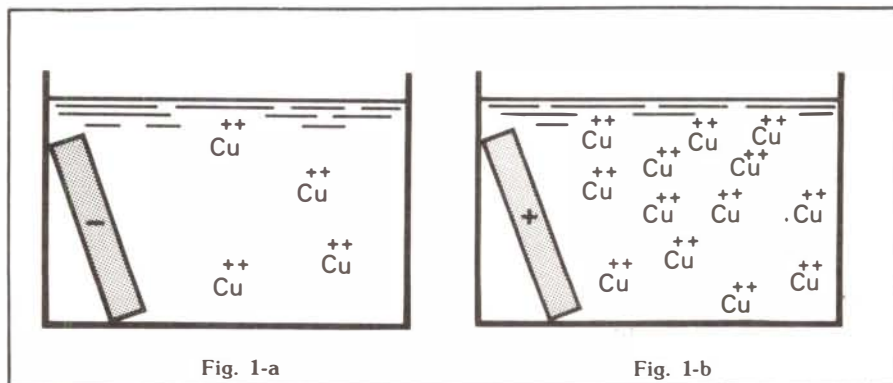
Quan el ferro es rovella i quan el coure es recobreix de verdet, direm que experimenten un procés de corrosió. En general, anomenarem corrosió l'atac d'un material metàl·lic pel medi que l'envolta.

De fet, l'home n'ha patit els efectes des que va començar a utilitzar els metalls. Les pèrdues provocades actualment per la corrosió en tot el món, bé que difícils d'avaluar, poden estimar-se en uns centenars de milers de milions de dòlars l'any. Aquestes pèrdues podem classificar-les en:

– directes: accidents, substitució de peces rovellades, mà d'obra, cost de metalls més resistents, pintures, etc.

– indirectes: interrupcions en la producció de les fàbriques, pèrdues de rendiment, contaminació, etc.

Bé que la corrosió ha existit sempre, i que fa molts anys que és coneguda i fins i tot aprofitada –en civilitzacions molt anteriors a JC. existien ja unes piles que utilitzaven el mateix fonament electroquímic de la corrosió per daurar joiells–, mai no havia tingut tanta importància com ara. Això és degut, d'una banda, a la industrialització i a la proliferació d'objectes metàl·lics i, de l'altra, a la contaminació de l'atmosfera de les zones industrials, que n'augmenta l'agressivitat.



Taula 1. Sèrie galvànica de metalls i aliatges en aigua de mar.

magnesi
zenc
alumini
fosa gris
acer al carboni
acer inoxidable (actiu)
plom
estany
llautó
coure
bronze
monel
acer inoxidable (passiu)
titani
or
plati

Només allò que és conegut pot ser controlat. Per poder controlar els efectes de la corrosió cal doncs conèixer el seu origen i estudiar les seves formes d'actuació.

Tipus de corrosió. Corrosió electroquímica

Les formes en què es presenta la corrosió podem classificar-les de diverses maneres. Segons el medi en què es produeix pot ser atmosfèrica, marina, subterrània, etc. Segons el seu aspecte, direm que és uniforme, per picadures, localitzada, etc. Ara bé, d'una manera general, podem dividir els processos de corrosió en dues categories: corro-

sió seca i corrosió humida o electroquímica.

La corrosió seca és la reacció química del metall amb un gas. És important només a temperatures elevades, l'atac es produeix uniformement sobre tota la superfície, i en general pot preveure's. La corrosió electroquímica, en canvi, és important a temperatura ambient, ataca tota la superfície o només una determinada part –a vegades de forma puntual– i pot aparèixer en condicions insospitades; es presenta només en medis aquosos: aigua, terra humida, atmosferes humides.

La corrosió electroquímica és, amb molta diferència, la d'efectes més desastrosos i la que apareix més sovint. A ella dedicarem, per tant, la nostra atenció.

Per entendre el fenomen electroquímic en què es fonamenta la corrosió hem d'acceptar que, en realitat, no hi ha cap metall completament insoluble. Si submergim un tros de coure en aigua, alguns àtoms de coure es dissoldran. En el moment de passar a la dissolució abandonaran uns electrons –partícules elementals que es troben en l'àtom. Com que els electrons estan carregats negativament, els àtoms de coure dissolts quedaran carregats positivament: els anomenarem ions. Essent Cu el símbol del coure, i com que cada àtom de coure cedeix dos electrons, aquests ions els representarem per Cu^{++} .

La seva concentració anirà creixent, fins que arribarà un moment en què ja no es dissoldrà més coure. El tros de metall quedarà carregat negativament (Fig. 1-a).

Si el tros de coure (o elèctrode de coure, com l'anomenarem des d'ara) és submergit en una dissolució en la qual ja hi ha una elevada concentració d'ions Cu^{++} (dissolució d'una sal de coure), hi haurà més tendència que aquests es dipositin sobre l'elèctrode que no pas a dissoldre's el metall: l'elèctrode es carregarà positivament (Fig. 1-b).

Lògicament, hi haurà una concentració intermèdia per a la qual la diferència de potencial entre el metall i la dissolució serà nul·la: l'elèctrode no es carregarà. Si en comptes de coure agafem ferro, veurem que aquest té una tendència molt més forta a passar a la dissolució en forma d'ions: així, la concentració en la dissolució serà més elevada quan s'arribi a l'equilibri. El sodi té una tendència encara més forta, gairebé explosiva, a dissoldre's.

Aquesta tendència a dissoldre's en el medi aquós dóna una idea de la propensió d'un metall a experimentar corrosió. Podríem, doncs, fer una llista de tots els metalls, ordenant-los segons la seva resistència a la corrosió. Ara bé, en la pràctica, la dissolució continuarà, a més dels ions del propi metall, d'altres substàncies; per altra part, no s'utilitzen quasi mai metalls purs, sinó aliatges, que tenen millors propietats mecàniques. Per tot això, resulta molt més interessant i pràctica l'anomenada "sèrie galvànica", que és una llista de metalls i aliatges d'ús comú ordenats segons la seva resistència a la corrosió en un determinat ambient. En la Taula adjunta pot veure's una sèrie galvànica.

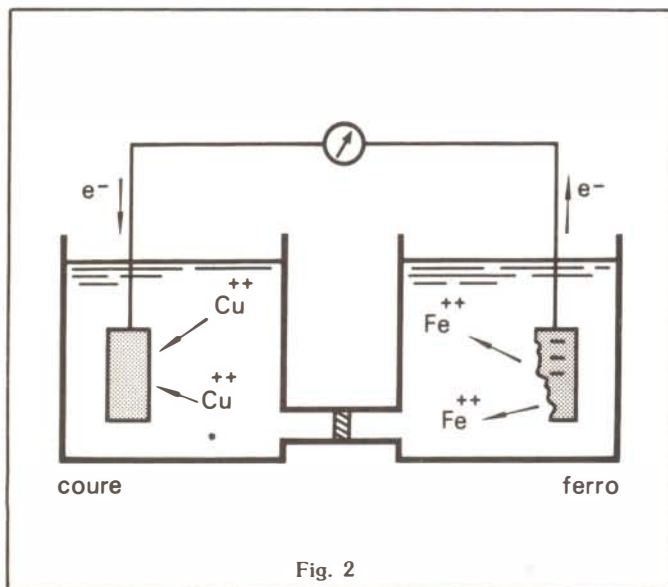


Fig. 2

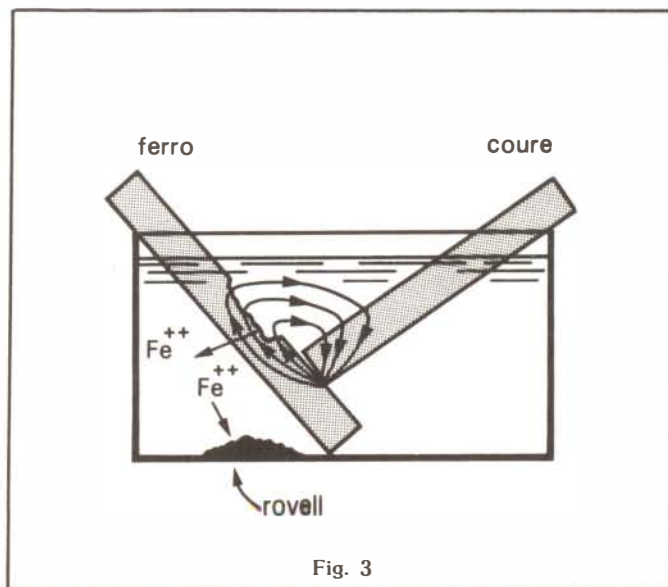


Fig. 3

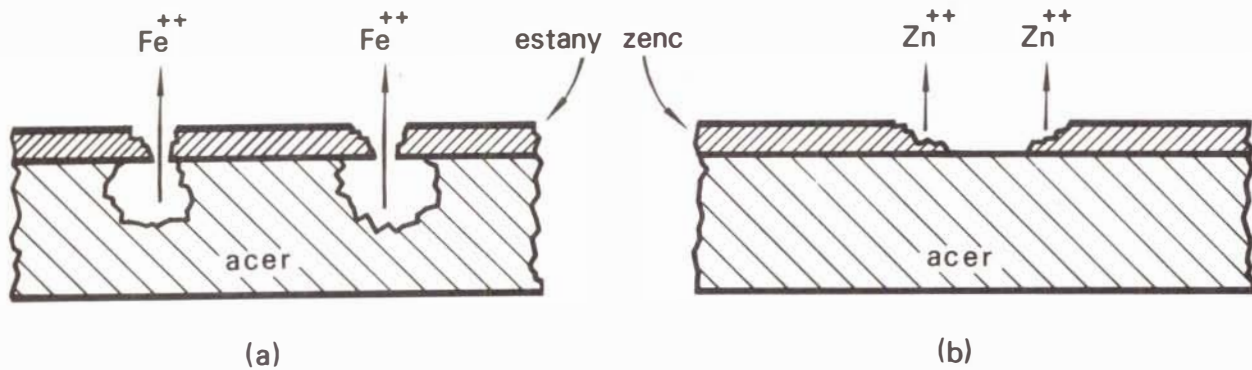


Fig. 4

nica vàlida pea mesura que anem baixant trobem materials cada vegada més resistents.

Corrosió galvànica

Si agafem dos elèctrodes de materials diferents, per exemple ferro i coure, i els introduïm cada un en un recipient contenint una dissolució dels seus ions, podem fabricar una "pila galvànica"; només caldrà unir els dos elèctrodes amb un conductor elèctric i tancar el circuit mitjançant un pont salí (Fig. 2). Llavors, el material més actiu –el que tingui més tendència a rovellar-se, en el nostre cas el ferro –passarà a la dissolució en forma d'ions positius Fe^{++} ; els electrons que han estat lliurats en aquest procés (que els químics anomenen "oxidació") marxaran cap a la peça de coure, on tindrà lloc el procés invers: els ions de coure, Cu^{++} , passaran de la dissolució a l'elèctrode, sobre el qual es dipositaran (procés de "reducció"). L'elèctrode de ferro, que es rovella, l'anomenarem "ànode", i el de coure, que no experimenta gens ni mica de corrosió, "càtode".

Com que hi ha una circulació d'electrons, podem afirmar que hi ha un corrent elèctric; si instal·lem un amperímetre en el circuit, ens indicarà una certa intensitat. Aquest corrent, seguint un conveni acceptat per tot arreu, suposarem que circula en direcció contrària a la dels electrons: passa de l'elèctrode de coure, pel fil, a l'elèctrode de ferro, i d'aquest a la dissolució; de

la dissolució, i pel pont salí –proveït d'una placa porosa–, el corrent passa al càtode de coure, on es tanca el circuit.

Fixem-nos, doncs, en tres punts importants:

Primer: la corrosió és deguda a l'existència d'un corrent elèctric.

Segon: la corrosió té lloc en aquelles zones en les quals el corrent abandona una peça metàl·lica per passar al medi aquós.

Tercer: com més elevada sigui la intensitat del corrent elèctric, més es rovellarà l'ànode.

La pila que hem representat en la Fig. 2 és de laboratori. en la pràctica, per tenir una pila (i, per tant, corrosió) no cal pas tenir dos recipients separats, ni un pont salí, ni dissolucions dels dos metalls. N'hi ha prou que dos metalls diferents

estiguin en contacte i submergits en aigua més o menys bruta, tancant-se així el circuit. En la Fig. 3 hem representat el camí seguit pel corrent: passa del coure al ferro pel punt de contacte, i del ferro a l'aigua. El ferro es rovella a causa de la presència del coure; els ions Fe^{++} es converteixen en hidròxid de ferro, que posteriorment reacciona amb l'oxigen de l'aigua donant el "rovell" que tots coneixem.

Simultàniament, en el càtode de coure hi ha d'haver una reacció de "reducció". Si no hi ha Cu^{++} en dissolució, aquesta reducció l'experimenta l'oxigen que sempre hi ha dissolt en l'aigua, el qual reacciona alcalinitzant el medi. La velocitat a la qual es rovellarà qualsevol material serà més gran com més elevada sigui la intensitat del corrent. I

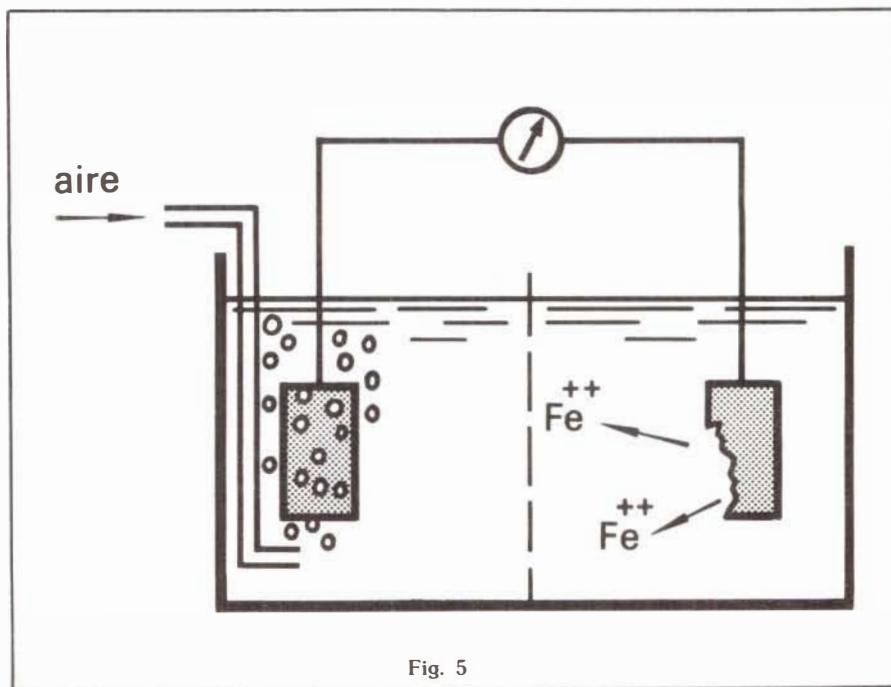


Fig. 5

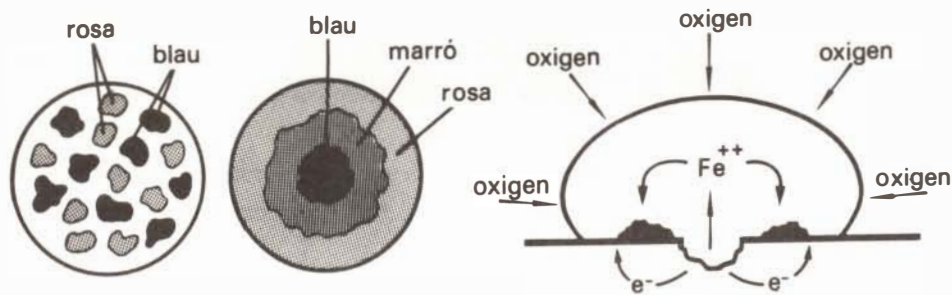


Fig. 6

aquesta serà més alta com més allunyats estiguin entre si els dos materials en la "sèrie galvànica". Si posem en contacte coure i bronze en aigua de mar, el coure presentarà només una lleugera corrosió; ara bé, si posem en contacte bronze i acer al carboni (observem la Taula), l'acer es rovellarà ràpidament.

També hi influeixen les superfícies respectives. Com més gran sigui la superfície del càtode, més gran serà la densitat de corrent en l'ànode i més de pressa es rovellarà. Això pot ser molt important. Parlant del resultat d'un revs dels vaixells, un informe adreçat a l'Armada Britànica el 1763 deia: "Hem quedat sorpresos en observar l'efecte que el coure ha tingut sobre el ferro, allà on els dos metalls estaven en contacte. Els claus de ferro estaven desfets en una pasta de rovell...". Aquesta experiència però, els anglesos, no la varen saber aprofitar. El 1915, el iot "Sea Call" fou construït a les drassanes britàniques amb planxes de Monel, material del qual se sabia que resistia bé a l'aigua de mar; però aquestes planxes

foren collades a les quadernes amb reblons d'acer. La petita superfície relativa del material menys resistent (observem novament la Taula) féu que pocs mesos fossin suficients perquè el "Sea Call" acabés la seva vida marinera, tot just començada.

La corrosió galvànica pot ser important també en el cas de recobriments protectors. Cal tenir en compte si el material del recobriments es troba per sobre o per sota del que volem protegir en la sèrie galvànica. Els dos casos possibles els hem representat en la Fig. 4. En el cas de la llauna, el recobriments d'estany fa de càtode; és a dir, si hi ha un punt en el qual el medi aquós arriba a l'acer, la presència de l'estany provocarà una corrosió accelerada, mentre que a l'estany (càtode) no li passarà res (cas a). En canvi, en el ferro galvanitzat, el zinc, que és menys resistent, experimenta corrosió, protegint així l'acer, que passa a ser el càtode (cas b). Finalment, podem tenir també corrosió galvànica sense necessitat de barrejar materials: les peces "velles" de ferro, en les quals les tensions resi-

duals han anat desapareixent, són més resistents a la corrosió que les noves, que fa poc que han estat treballades; aquest és el cas de les anelles noves intercalades en una cadena vella, ja esmentat. Aquest diferent comportament provoca l'aparició d'una pila, amb la consegüent corrosió.

Corrosió per aireació diferencial

No és imprescindible tenir dos materials diferents perquè hi hagi corrosió. De fet, moltes vegades el ferro es rovella sense la presència de coure o d'un altre metall.

Això és degut a la diferent concentració d'oxigen en el medi aquós en què es troba el metall. Tornem novament al laboratori, i fixem-nos en el muntatge presentat en la Fig. 5. Hem submergit dos elèctrodes de ferro idèntics en una dissolució d'una sal. La dissolució que envolta un dels elèctrodes està ben airejada, ja que hi fem bombollear aire.

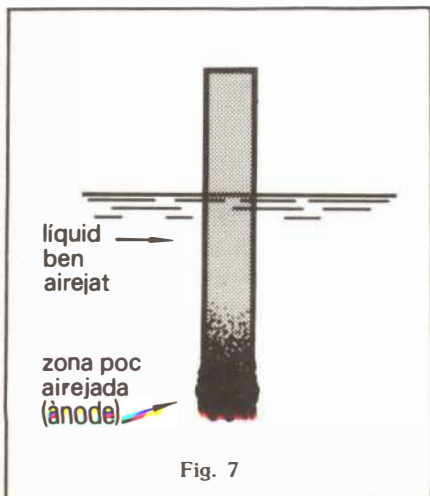


Fig. 7

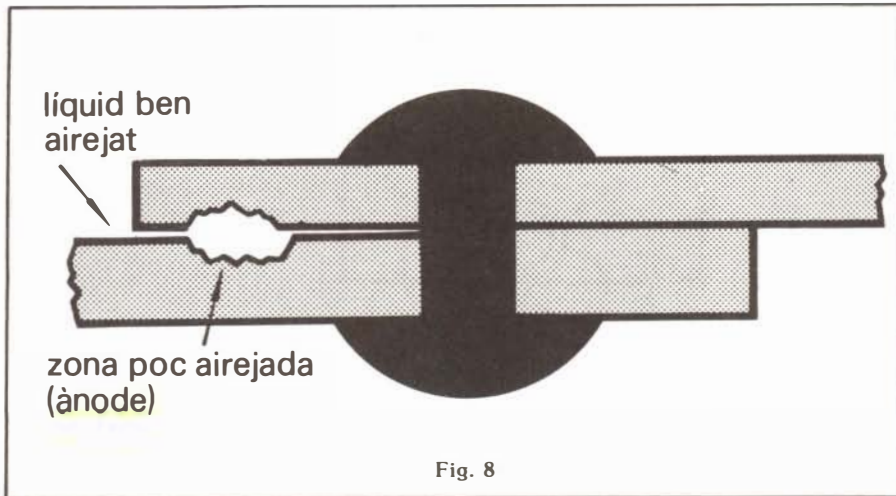


Fig. 8

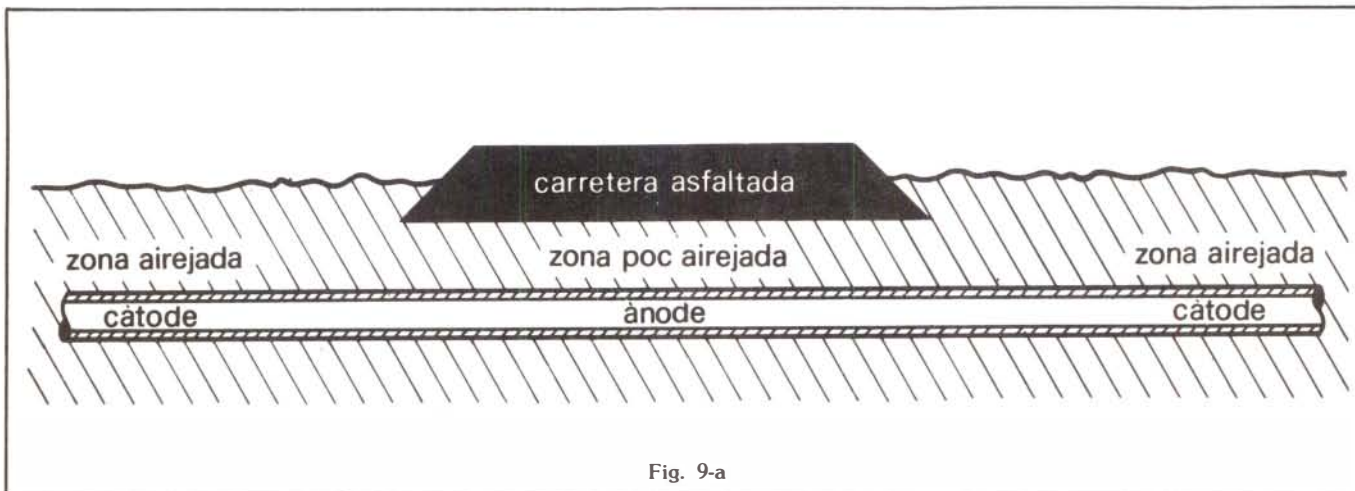


Fig. 9-a

Doncs bé, observarem que hi circula un corrent elèctric, i que l'elèctrode menys airejat ha esdevingut l'ànode i es rovella.

La formació d'aquestes piles va ser establerta pel científic anglès U.R. Evans en el seu principi de l'aireació diferencial, segons el qual, quan el disseny d'una superfície metàl·lica determina una diferència en la concentració d'oxigen, apareixerà una pila de corrosió, essent l'ànode la part d'aquesta superfície en contacte amb la concentració més baixa, i el càtode la part en contacte amb la concentració més alta.

Aquest és el mecanisme que provoca la formació de rovell en les peces de ferro sotmeses a l'acció de la pluja. Per posar-lo en relleu, podem fer el següent assaig: en una placa polimentada d'acer, hi dipositarem una gota de dissolució salina, amb indicadors (ferricianur potàssic, que es torna blau en presència

del ió Fe^{++} , i fenolftaleïna, que es torna rosa en les zones catòdiques). En primer lloc apareixeran una sèrie de zones anòdiques (blaves) i catòdiques (roses). Això és degut a l'existència d'heterogeneïtats en la superfície del ferro, que fan que unes es rovellin i les altres no. En les zones anòdiques, el ferro passa al medi aquós (Fe^{++}); en les zones catòdiques, és l'oxigen que hi ha a l'aigua el que reacciona, fent que el medi esdevingui alcalí. És doncs la presència d'oxigen dissolt la que afavoreix i accelera la corrosió.

Al cap d'un cert temps, quan l'oxigen que hi havia dissolt en la gota d'aigua ja hagi reaccionat, s'establirà una diferència de concentracions ja que en la perifèria de la gota continuarà havent-hi oxigen, per difusió des de l'aire (Fig. 6); l'acer de la part central –paradoxalment, on hi ha menys oxigen– es convertirà en ànode, i la perifèria

en càtode. Els indicadors fan aparèixer doncs una zona blava en el centre, i un franja rosa al voltant. En la frontera de les zones anòdica i catòdica es precipitarà el rovell.

Fixem-nos en dos punts importants:

Primer: la presència d'oxigen dissolt fa que els metalls es rovellin.

Segon: en un metall hi ha sempre heterogeneïtats, que fan que unes zones siguin anòdiques respecte a les altres i es rovellin; direm que hi ha "micropiles".

Observem que la corrosió podria reduir-se molt utilitzant metalls purs –aquest és, el cas famós "pilar de Delhi", a l'Índia; es tracta d'un pilar de ferro, antiquíssim, que no presenta signes de corrosió–. S'ha dit ja, però, que els metalls purs tenen propietats mecàniques dolentes, de manera que en la pràctica han de ser substituïts pels aliatges.

La corrosió per aireació diferencial, extraordinàriament estesa, pot aparèixer en moltíssims casos. En les peces parcialment submergides, per exemple, ja que en les capes inferiors de l'aigua hi ha menys oxigen (Fig. 7). O en l'espai existent entre dues planxes encavalcades (reblades) (Fig. 8), on pot introduir-se aigua que ja no es renovarà i que s'anirà empobrint en oxigen. O en zones poc airejades de conduccions enterrades (Fig. 9); en aquest cas, el medi aquós és la terra humida, i la corrosió pot ser accelerada pel fet d'existir una petita àrea anòdica –que es rovellarà– davant d'una gran àrea catòdica; l'existència de zones poc airejades pot ser deguda a la presència d'una carretera, per exemple, o de zones argiloses o de terreny més compactat. Finalment,

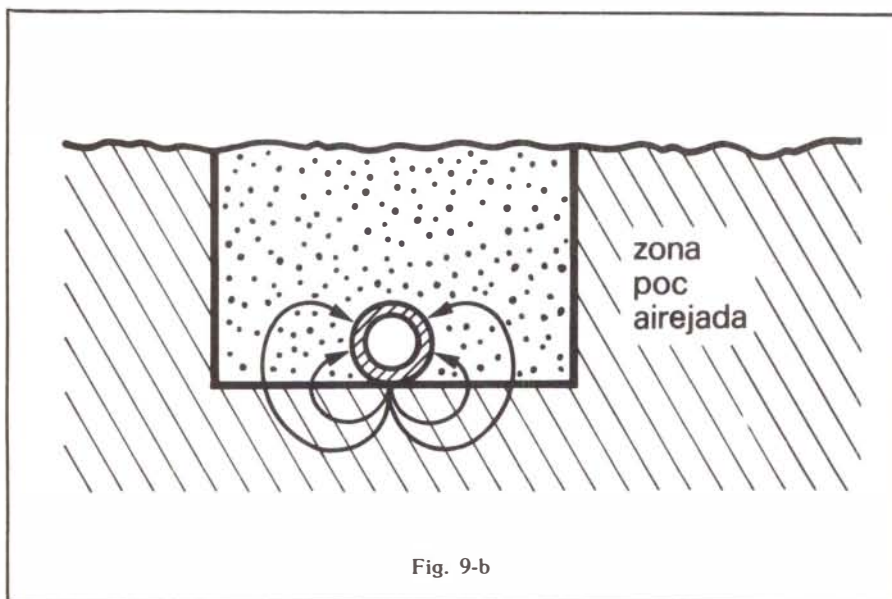


Fig. 9-b

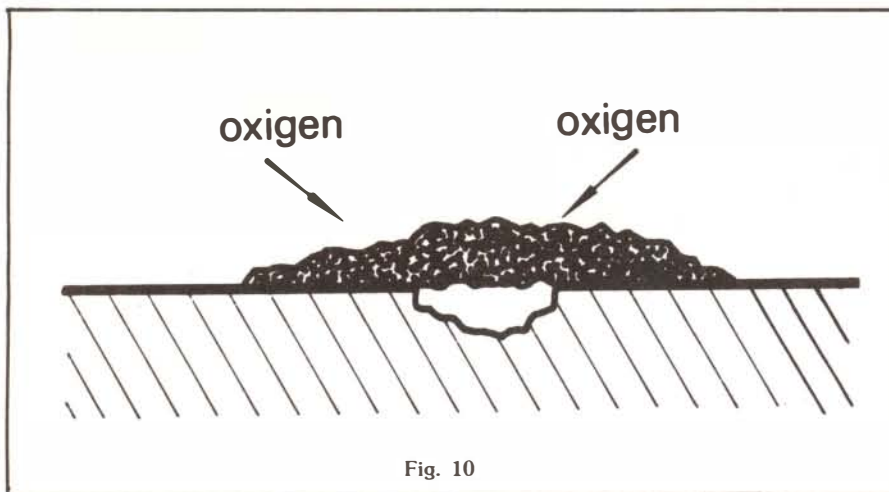


Fig. 10

pot aparèixer corrosió per aireació diferencial quan hi ha sorra, brutícia o pols sobre una planxa, on pugui absorbir-se la humitat atmosfèrica (Fig. 10).

peça d'un material més propens a la corrosió, com per exemple el magnesi (vegem novament la Taula). Aquesta peça rep el nom d'“ànode de sacrifici”, i aquesta tècnica és molt emprada per a la protecció de conduccions (Fig. 11) i de bucs de vaixells.

Protecció catòdica

Podem utilitzar els principis de la corrosió per lluitar contra ella mateixa. Si per exemple, una conducció enterrada es rovella perquè presenta zones anòdiques, podem assegurar que no es rovellarà si aconseguim que tota la canonada passi a ser el càtode d'una pila. Això podem fer-ho unint-la a una

Què podem fer per evitar la corrosió?

Tot el que oposi una resistència al corrent elèctric que provoca la corrosió contribuirà a reduir-la. Per aconseguir-ho, els punts més importants són:

- Escollir les combinacions de materials tan propers com sigui possible dins de la sèrie galvànica.
- Evitar l'existència de cavitats on pugui estancar-se l'aigua.
- Evitar la deposició de sòlids o brutícia sobre les superfícies metàl·liques.
- En estructures enterrades, aconseguir un medi envoltant ben homogeni.
- Protegir amb recobriments (pintura, galvanitzat).
- Recórrer, si és necessari, a la protecció catòdica.

Només podem controlar aquells fenòmens que coneixem. Cal conèixer, doncs, el perquè i el com de la corrosió si volem evitar les pèrdues, els accidents i els maldecaps que contínuament ocasiona.

Bibliografia

- Uhlig, H.H.: *Corrosión i control de corrosión*. Ed. Urmo. Bilbao, 1970.
 Scully, J.C.: *Fundamentos de la corrosión*. Ed. Alhambra. Madrid, 1968.
 Bosich, J.F.: *Prévention de la corrosion*. Entreprise M. d'Édition. Paris, 1972.
 Munro, L.A.: *Química en ingeniería*. Ed. Urmo. Bilbao, 1967.

Il·lustracions: originals de l'autor.

