

# TECNICA INDUSTRIAL

Revista del Consejo General de Colegios Oficiales de Ingenieros Técnicos Industriales

Julio • Agosto • Septiembre 1994 ■ N.º 214

## EL COCHE DEL FUTURO

EDITORIAL: La industria automovilística y la Ingeniería Técnica Industrial  
Juan A. Moral, presidente de FASA-RENAULT: El futuro de la industria del automóvil



- Imax, el cine perfecto
- Corrosión por picaduras
- Bases de datos de ingeniería
- Purificación del aire ambiental

### ENTREVISTA

**Manuel Carrillo Alcañiz,**  
director de la Sociedad Estatal para el  
Desarrollo del Diseño Industrial

# TECNICA INDUSTRIAL

Revista fundada por la  
Asociación Nacional  
de Peritos e Ingenieros  
Técnicos Industriales



Editada por el Consejo  
General de Colegios  
Oficiales de Ingenieros  
Técnicos Industriales

## CONSEJO DE ADMINISTRACION

Gregorio Tierraseca Palomo  
Francisco Garzón Cuevas  
Lorenzo Corpa Peláez  
José L. Reguilón Mijares  
Antonio Tomás Gálvez  
Juan Ribas Cantero  
José M.º Alonso Pedreira  
Carlos Devesa Gil  
Florentino Mañá Turbí  
Juan Santana Alemán

## CONSEJO EDITORIAL

Decanos de los siguientes colegios:  
ALAVA: Luis Eguiluz Pujazón  
ALBACETE: Francisco Avellaneda Carril  
ALICANTE: Ramón Orbaiceta Santamaría  
ALMERIA: Ginés García García  
ARAGON: Juan Ignacio Larraz Pló  
ASTURIAS: Pedro Francés Ecenarro  
BADAJOZ: Manuel León Cuenca  
BALEARES: Juan Ribas Cantero  
BURGOS: Alfredo Marcos Rico  
CACERES: Indalecio González Ollero  
CADIZ: Antonio Ruiz Mota  
CANTABRIA: Domingo Fernández González  
CIUDAD REAL: José Carlos Pardo García  
CORDOBA: Francisco Muñoz Gutiérrez  
GUIPUZCOA: Antonio Otaegui Aramburu  
GRANADA: Agustín Castillo Vergara  
HUELVA: Antonio Bernabéu García  
JAEN: Antonio Pérez Valenzuela  
LA CORUÑA: Edmundo Varela Lema  
LA RIOJA: Emilio Ganuza Bacaicoa  
LAS PALMAS: Juan Santana Alemán  
LEON: Cesáreo González García  
LUGO: Jorge Rivera Gómez  
MADRID: Gregorio Tierraseca Palomo  
MALAGA: José M.º Alonso Pedreira  
MURCIA: Enrique Ros Pardo  
NAVARRA: José Carmelo Oiz Artaso  
ORENSE: Francisco García Fernández  
PALENCIA: Antonio Manuel Ramallo Lima  
SALAMANCA: Francisco Fernández Diego  
S. C. TENERIFE: Luis López-Peñalver Abreu  
SEGOVIA: Ricardo Carretero Gómez  
SEVILLA: Eduardo Luna Escalera  
SORIA: Amador Frías Chico  
TOLEDO: Joaquín de los Reyes García  
VALENCIA: Francisco Garzón Cuevas  
VALLADOLID: Carlos Devesa Gil  
VIGO: Joel Fernández Soto  
VIZCAYA: Julián Ibarguren Echebarrieta  
ZAMORA: Felipe de Castro Pedrero

## DIRECTOR

Gonzalo Casino

## REDACCION Y ADMINISTRACION

Avda. Pablo Iglesias, 2-2º 28003 Madrid  
Teléfonos: 554 18 06 y 554 18 09  
Fax: 554 20 37

PUBLICIDAD: Labayru y Anciones, S. L.  
Barquillo, 17-6.º. 28004 Madrid  
Teléfono: 521 33 18. Fax: 532 65 39

IMPRESION: Gráficas Summa, S. A.  
Polígono Industrial de Silvota. Oviedo

Depósito legal: M. 167-1958  
ISSN: 0040 - 1838

TECNICA INDUSTRIAL no asume necesariamente  
las opiniones de las colaboraciones firmadas

Tirada de este número: 44.950 ejemplares

## SUMARIO

- 2 EDITORIAL
- 4 NOTICIAS Y NOVEDADES
- 8 INVENTOS

**INFORME 10**  
**AUTOMOCIÓN**  
**El coche que viene**  
*Gabriel Rodríguez*  
**El futuro de la industria del automóvil**  
*Juan A. Moral González*



SAORIN

- 16 **Imax, el cine de más alta tecnología y calidad de imagen**  
*José Alfredo González Gil*
- 27 **Las bases de datos de Ingeniería y Tecnología**  
*Elena Fernández Sánchez y Adolfo Hernández Arcediano*
- 34 **La exergía como medida de eficiencia en un proceso industrial**  
*José Agüera Soriano*
- 40 **Dibujo, sistemas de representación y normalización**  
*Jesús Madre Casorrán y Alberto Fernández Sora*
- 48 **Medición y control del pH: teoría y algunas ideas prácticas**  
*Francisco García Cacho*
- 52 **Purificación del aire ambiental por precipitación electrostática**  
*Juan José Rodríguez Cifuentes*
- 59 **Calidad Total, una nueva filosofía**  
*José Carlos Pérez Herrero*
- 64 **La corrosión por picaduras: aplicación a aceros AISI 420**  
*L. Sánchez Nacher, M. Monzó Pérez y V. Miguel Eguía*
- 68 **El transporte terrestre, entre la utopía y la entropía**  
*Julio Pinto Silva*



ALONSO SERRANO

**84 ENTREVISTA**  
**Manuel Carrillo Alcañiz,**  
**director de la Sociedad**  
**Estatel para el Desarrollo**  
**del Diseño Industrial**  
*Pura C. Roy*

- 88 COLEGIOS
- 91 MUPITI
- 92 PUBLICACIONES
- 96 HUMOR

**AÑO XLII • Julio - Agosto - Septiembre 1994 • N.º 214**

# La corrosión por picaduras: aplicación a aceros AISI 420

L. Sánchez Nácher, M. Monzó Pérez y V. Miguel Eguía

*Este artículo aborda el fenómeno de la corrosión por picaduras, una forma de corrosión localizada y particularmente intensa que provoca agujeros en el metal y acaba causando fallos en el equipo por perforación y roturas difíciles de prever.*

*En él se analiza el desarrollo y crecimiento de las picaduras, su naturaleza autacatalítica y la influencia de la naturaleza del medio, así como las variables metalúrgicas y la evaluación del daño que provocan en los materiales.*



Lourdes Sánchez Nácher. Alcoy (Alicante), 1966. Ingeniero Técnico en Química Industrial y en Metalurgia. Profesora Titular en la EUITI de Alcoy de la Universidad Politécnica de Valencia, donde es responsable de la Sección Departamental de Ingeniería Mecánica y de Materiales, adscrita en el área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.



Matías Monzó Pérez. Salinas (Alicante), 1963. Ingeniero Técnico en Mecánica. Técnico de Laboratorio en la EUITI de Alcoy de la Universidad Politécnica de Valencia, adscrito en el área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.



Valentín Miguel Eguía. Baracaldo (Vizcaya), 1965. Ingeniero Técnico en Mecánica. Ha sido profesor en la EUITI de Alcoy. Desde 1991 es Profesor Titular en la Escuela Universitaria Politécnica de Albacete, siendo Subdirector del Departamento de Mecánica Aplicada e Ingeniería de Proyectos, al que está adscrito en el área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

Las picaduras son una forma de ataque localizado cuyo resultado son agujeros en el metal. Estos agujeros pueden ser de pequeño o de gran diámetro, pero en la mayoría de los casos son relativamente pequeños. Las picaduras están algunas veces aisladas o tan cerca que parecen una superficie rugosa. Generalmente una picadura puede describirse como una cavidad o agujero con un valor de circunferencia más o menos igual que su profundidad.

La picadura es una de las formas de corrosión más destructiva y maligna. Causa fallos en el equipo por perforación con sólo un pequeño porcentaje de pérdida de peso en toda la estructura.

La picadura es difícil de detectar por su pequeño tamaño y porque suelen estar recubiertas con productos de corrosión. Además es difícil medir cuantitativamente y comparar la propagación de picaduras debido a la variación de profundidad y número de picaduras que pueden aparecer bajo idénticas condiciones.

La picadura es también difícil de predecir mediante pruebas de laboratorio. Algunas veces se requiere mucho tiempo (varios meses o un año) para que aparezca pi-

cadura durante el servicio del material. La picadura es particularmente virulenta porque es una forma de corrosión localizada e intensa y las roturas suelen ocurrir muy repentinamente.

## Desarrollo y crecimiento de picaduras

Las picaduras generalmente crecen en la dirección y sentido de la gravedad. Muchas picaduras surgen y crecen de forma perpendicular a las superficies horizontales. Menos numerosas son las que empiezan en

**“La picadura es una de las formas de corrosión más destructiva y maligna. Es particularmente virulenta porque las roturas que produce suelen ocurrir muy repentinamente”**

las superficies verticales, y sólo raramente crecen picaduras hacia arriba desde la parte inferior de las superficies horizontales.

La picadura usualmente requiere un extenso período de iniciación antes de que sea visible; la duración de este período va desde meses a años, dependiendo en ambos casos del metal específico y de las condiciones a las que éste es sometido (naturaleza y temperatura del medio, calidad superficial del material, etc.). Una vez empezada, la picadura socava la superficie conforme va creciendo. Por ello, el grado de dañado en la pieza es normalmente mucho más grave que el que aparentemente se



Fig. 1.—Detalle de corrosión por picaduras en una muestra de acero AISI 420, templado y revenido, sometida a un ensayo de inmersión en cloruro férrico al 10% y a 50 °C.



Fig. 2.—Representación esquemática de la picadura como un estado intermedio de corrosión.

observa sobre la superficie en la que aparece.

Las picaduras pueden ser consideradas como un estado intermedio entre la corrosión general y la resistencia total a corrosión. Esto se muestra gráficamente en la **figura 2**.

El ejemplo A muestra un estado sin ataque, el ejemplo C es un metal que se ha disuelto uniformemente sobre la totalidad de la superficie expuesta. La picadura intensa aparece en el ejemplo B en los puntos de avance.

Esta situación ha sido comprobada por los autores de este artículo con un acero AISI 420 sometido a ensayos de inmersión en cloruro férrico. Así, si el medio es muy diluido, está frío y con tiempos cortos de inmersión, no se produce apenas ataque. Pero ensayos efectuados con una temperatura del

medio elevada, mayor concentración y tiempos prolongados, conducen a los estados de deterioro que se muestran en las **figuras 3 y 4**.

Fácilmente se desprende de las observaciones de dichas fotografías que los estados alcanzados se corresponden con los B y C de la **figura 2**, como se pretendía demostrar.

### Naturaleza autocatalítica de las picaduras

Podemos considerar la corrosión por picaduras como un proceso autocatalítico. Esto es, el proceso de corrosión dentro de la picadura produce condiciones necesarias y estimulantes para la actividad continuada de la misma. Esto está ilustrado de forma esquemática en la **figura 5**.

En la figura se aprecia cómo un metal M está siendo corroído por una disolución de ClNa aireada. Dentro de la picadura se produce una disolución rápida, mientras la reducción del oxígeno tiene lugar sobre las superficies adyacentes.

Este proceso se autoestimula por sí solo, de manera que se podría llamar autopropagación. La rápida disolución del metal en el interior de la picadura tiende a producir un exceso de cargas positivas en esta zona, dando lugar a la migración de iones cloruro para mantenerse eléctricamente neutro. De este modo, en la picadura hay una alta concentración de cloruro de metal y, como resultado de la hidrólisis, una alta concentración de iones hidrógeno.

Ambos iones de hidrógeno y cloruro, favorecen la disolución de la mayoría de metales y aleacio-

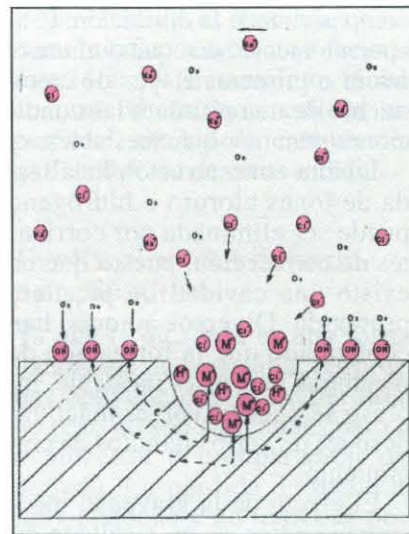


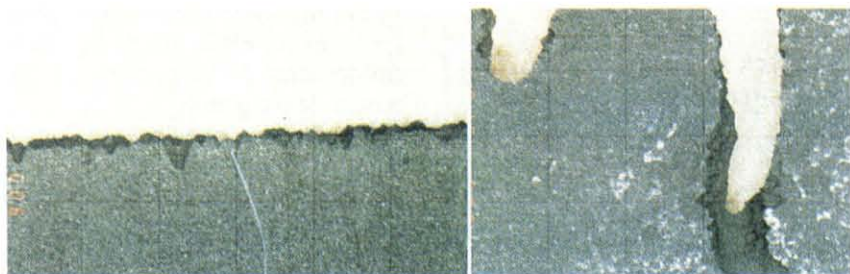
Fig. 5.—Proceso autocatalítico durante un fenómeno de corrosión por picadura.

nes, y todo el proceso se acelera con el tiempo. Puesto que la solubilidad del oxígeno es virtualmente cero en soluciones concentradas, no ocurre reducción de oxígeno dentro de la picadura. La reducción catódica del oxígeno en las superficies adyacentes a la picadura tiende a suprimir la corrosión. En este sentido, las picaduras protegen catódicamente el resto de la superficie del metal.

Sin embargo, la **figura 5** indica cómo una picadura crece por su autoestimulación, pero no indica cómo se inicia este proceso. Estudios posteriores indican cómo se podría iniciar una grieta, considerando una muestra de metal M exento de agujeros o picaduras, sumergido en una disolución aireada de cloruro sódico. Si por alguna razón, el porcentaje de metal disuelto es moderadamente alto en un punto determinado, los iones cloruro migrarán hacia ese punto.

Puesto que el cloruro estimula la disolución del metal, esto tiende a producir las condiciones favorables para un rápido avance de la disolución en dicho punto.

Localmente, la disolución puede ser moderadamente alta si la superficie está arañada, por la aparición de disoluciones u otro defecto, o por una casual variación de la



Figs. 3 y 4.—Muestras de acero AISI 420 templadas y revenidas, sometidas a un ataque en disolución de cloruro férrico al 10% en agua a 50 °C.

composición de la disolución. Esto aparentemente hace que durante el inicio o primeras etapas de crecimiento de una picadura las condiciones sean más bien inestables.

La alta concentración localizada de iones cloruro e hidrógeno puede ser eliminada por corrientes de convección, puesto que no existe una cavidad de picadura protegida. Diversos autores, han confirmado que la formación de picaduras nuevas es inestable, incluso se pueden volver inactivas después de varios minutos de crecimiento.

El efecto de la gravedad mencionado antes, es un resultado directo de la naturaleza autocatalítica de las picaduras. Puesto que la disolución concentrada dentro de las picaduras es necesaria para continuar su actividad, las picaduras son más estables cuando crecen en dirección y sentido de la gravedad. Además, las picaduras son generalmente iniciadas sobre las superficies superiores de las muestras porque los iones cloruro son más fácilmente retenidos bajo estas condiciones.

En la entrecara picadura-superficie adyacente se forman hidróxidos del metal, por la reacción entre el OH producido en la reacción catódica y el producto de corrosión por picadura. Este producto se oxida

por la acción del oxígeno disuelto en la solución, y se forma  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y otros óxidos, supuesto el hierro como ejemplo.

Esta «herrumbre» en bordes, crece en forma de tubo como se puede observar en la **figura 6**, la naturaleza de los óxidos que forman el tubo, puede ser identificada por difracción de rayos X.

Estudios efectuados por diversos investigadores sobre el mecanismo de corrosión por grietas, han conducido a estos a concluir que la corrosión por picaduras es sólo un caso especial de este tipo de corrosión. Este aspecto se ve avalado por el hecho de que todos los sistemas que muestran corrosión por picaduras, son particularmente susceptibles a corrosión por agrietamiento. Sin embargo, este razonamiento no es siempre correcto, algunos sistemas que muestran ataque por grietas no sufren picaduras sobre la superficie libremente expuesta.

Esto demuestra que la corrosión por picaduras, aunque es bastante similar a la corrosión por grietas, merece una especial consideración ya que es en realidad una forma de autoiniciación de corrosión por grietas. Simplemente, para la formación de picaduras no se requiere una grieta, es decir, aquellas se crean por sí mismas.

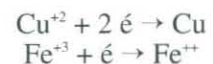
### Influencia de la naturaleza del medio

Desde el punto de vista práctico se ha detectado que la mayoría de los fallos producidos por picaduras se producen en medios ricos en cloruros, como lo demuestran por ejemplo las experiencias de Hidalgo en 1982 en aceros AISI 420. La mejor explicación a este hecho está relacionada con la formación de sales ácidas de cloruro y a la elevada reactividad del ácido libre formado (CIH).

La mayoría de las picaduras están asociadas, en general, a iones halogenados (cloruros, bromuros e hipocloruros), si bien los fluoruros y yoduros tienen tendencias de formación de picaduras comparativamente pequeñas.

Los iones de metal oxidantes con cloruros son formadores agresivos de picaduras. Los halogenados cúpricos, férricos y mercurícos son extremadamente agresivos. Hasta las aleaciones más resistentes a corrosión pueden tener picaduras por la acción del  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ . Los alógenuros de monóxidos de metales (ej.:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) provocan picadura pero con muchísimo menor grado de agresividad.

Los cloruros cúpricos y férricos no requieren la presencia de oxígeno para provocar el ataque porque sus cationes pueden ser reducidos catódicamente. Estos iones son reducibles según:



En otras palabras, son aceptadores de electrones. Esta es la razón del amplio uso del cloruro férrico en el estudio de picaduras. Las reacciones no están afectadas apreciablemente por la presencia o ausencia de oxígeno.

La picadura puede ser evitada o reducida en muchos casos por la presencia de hidróxido, cromato o sales de silicato. Sin embargo, estas sustancias tienden a acelerar el proceso de corrosión por picaduras cuando se presentan en concentraciones pequeñas.

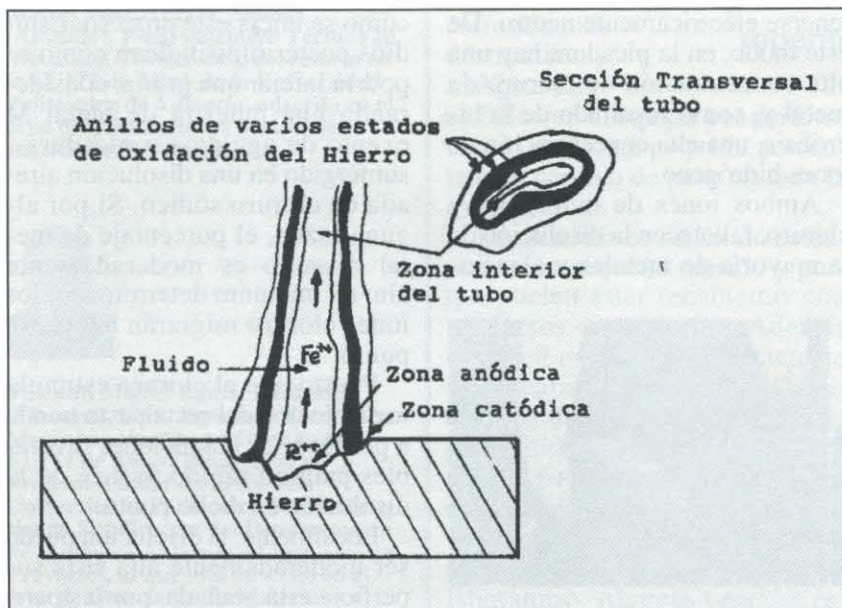


Fig. 6.—Mecanismo de crecimiento en forma de tubo durante la corrosión.

ELEMENTO	EFFECTO SOBRE LA RESISTENCIA A CORROSION POR PICADURAS
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Molibdeno	Aumenta
Silicio	Disminuye pero aumenta cuando aparece con molibdeno
Titanio	Disminuye la resistencia en $Cl_2/Fe$ , en otros medios no afecta
Azufre y Selenio	Disminuye
Carbono	Disminuye
Nitrógeno	Aumenta

## Variables metalúrgicas

Los aceros inoxidable son más susceptibles de ser dañados por corrosión por picadura que cualquier otro grupo de metales o aleaciones, probablemente debido a la selectividad de composición química que en estos aceros aparece como función de su microestructura, la cual se altera en función de los tratamientos térmicos a los que son sometidos. Así, por ejemplo, dicha selectividad de composición química se establece

en aceros inoxidable martensíticos debido a la presencia de carburos ricos en cromo con el subsiguiente empobrecimiento de este elemento en zonas localizadas que se constituyen en puntos débiles de formación y/o propagación de picaduras. Como resultado, se han realizado numerosos estudios con objeto de mejorar la resistencia a corrosión por picaduras de los aceros inoxidable. Los resultados relacionados con la influencia de diferentes elementos de aleación se resume en la **tabla I**.

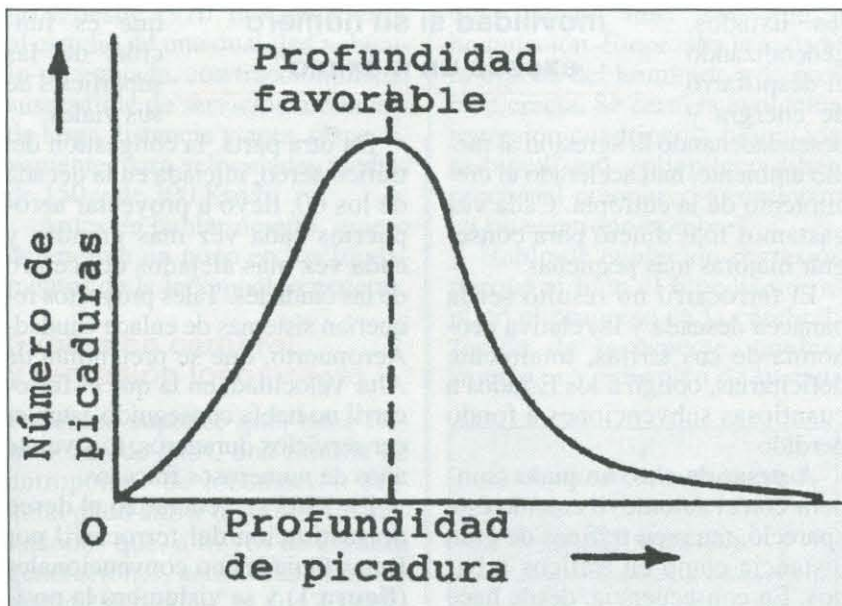


Fig. 7.—Relación entre la profundidad de picadura y el número de picaduras que aparecen sobre una superficie corroída.

No obstante, es necesario considerar la influencia de otros factores metalúrgicos (tratamientos térmicos, microestructura, calidad superficial, etc.) pero entendemos que sería fruto de otros estudios.

## Evaluación del daño por picadura

Ya que la picadura es una forma localizada de corrosión, las pruebas convencionales de pérdidas de peso no son suficientes para la evaluación o comparación del daño. La pérdida de metal es muy pequeña y no indica la profundidad de penetración. Las mediciones de profundidad de picadura son complicadas por el hecho de que existe una variación estadística de la profundidad de picaduras en una muestra expuesta, conforme a lo representado en la **figura 7**.

La profundidad promedio de picaduras es una forma pobre de evaluar el daño por picaduras, ya que es la picadura más profunda la que causa el fallo.

La medición de la profundidad máxima de picadura sería un modo más fiable de expresar este tipo de corrosión, pero tales mediciones no pueden ser utilizadas para predecir la vida de un equipo, ya que esta dependerá también de las dimensiones del equipo.

Resulta útil, por último, considerar el diámetro de las picaduras, así como su distribución en la superficie atacada. Esto permite predecir el grado de daño del material, si bien no conduce a resultados fiables por sí mismo. ■

## Bibliografía

- Mars, G. Fontana, Norbert D. Greene. *Corrosion Engineering*. Ed. Mc Graw-Hill. 2.ª Edición, 1978.
- J. E. Truman. *Corrosion Resistance of 13% Chromium Steels on Influenced by Tempering Treatments*. British Corrosion Journal, 1976, Vol. 11, n.º 2 (pp. 92-96).
- Pedro José Hidalgo. *Fenómenos de corrosión en aceros martensíticos AISI 420*. Deformación metálica, 1982, Vol. 69 (pp. 60-67).
- Norma ASTM G 46-76. *Examination and evaluation of pitting corrosion*.