

Los condicionantes de la corrosión en los metales sumergidos

Miguel Angel López Marcos



La corrosión en los objetos arqueológicos de soporte metálico sumergidos, no debe concebirse como una grave situación de deterioro, donde se pueda cuestionar incluso el futuro de la conservación de la pieza. En muchas ocasiones el "armonioso" equilibrio establecido entre el objeto y el medio acuoso sólo se ve alterado por las condiciones de extracción de los materiales y, en definitiva, puede ser esta "tercera vida" la que ocasione más nefastas consecuencias.

Vamos a centrarnos en la "segunda vida" que tal vez por ser generalmente la más larga, puede estar más tiempo expuesta a la acción de diversos condicionantes y factores que influyen al producir diferentes transformaciones, someras en algunos casos y decisivas en otros, y que indirectamente van a regir la posterior morfología y constitución del objeto arqueológico.

Entre los medios acuosos que envuelven a los metales sumergidos cabe la necesidad de diferenciar entre agua dulce, de mar, salobre, salmuera, etc. No obstante, entre los niveles factoriales en que pretendemos movernos en este pequeño estudio, únicamente diferenciaremos de un modo factible entre las aguas saladas (de mar) y las aguas dulces, obviando por otra parte, el resto de los tipos posibles de estados en que se encuentre dicho líquido elemento por ser básicamente la conjugación de estos dos; desde el punto de vista en que aquí se tratan, engloban (con pequeñas alteraciones) la totalidad de las constituciones acuosas básicas en que pueden localizarse los metales arqueológicos.

De forma concisa y escueta se puede asegurar que mediante todo proceso de corrosión el metal atómico se transforma en metal iónico, cediendo de inmediato sus iones a un elemento no metálico. Este fenómeno se produce en todo metal, sea cual sea el ambiente en que se encuentra y es lo que todos conocemos como la tendencia del metal a volver a la mena que le dio origen. Si dicho proceso se produce en un ecosistema cerrado protagonizado por el agua (sea cualquiera su composición) que es conocido el "disolvente universal" o el "electrolito corrosivo" más activo que se encuentra en la naturaleza, no es difícil concluir que las posibilidades de que este proceso corrosivo se active se vean acrecentadas de forma

considerable. La "presión de disolución" influye decisivamente en esta facultad de disolución que posee el agua de mar frente al metal. Al oxidarse, el metal tiende a disolverse en el electrolito, siempre que sea más electronegativo que el hidrógeno. Los iones de extracción quedan en la mesa metálica cargándola negativamente.

Elustondo hizo depender la antigüedad y la conservación de los metales arqueológicos de la pluviosidad media de la zona en cuestión donde fueron localizados (Fig. 1). Según este investigador la humedad juega tal papel en la conservación de los vestigios arqueológicos que en aquellos lugares más secos es donde se han hallado en condiciones más óptimas.

Si al factor humedad añadimos el carácter salino propio de aguas marítimas, no es difícil comprender la peligrosidad del proceso corrosivo debido primordialmente a la nocividad del contenido en iones cloruro (combinados con Na^+ equivalen a una disolución acuosa al 3, 8%). Su carácter pernicioso se debe principalmente a las condiciones intrínsecas que lo definen como su pequeño volumen iónico y su solubilidad; por su volumen se facilita la penetración y la deformación de las redes cristalinas que constituyen las estructuras pasivantes que se desarrollan sobre la superficie de los metales. Este hecho hace que se ponga en entredicho el carácter protector que la pasivación tiene sobre la corrosión por evitar, una vez formada, la combinación de oxígeno con el metal de base. La teoría del proceso de pasivación no se conoce con exactitud. Se supone que los iones metálicos reaccionan con los OH^- del agua; a su vez estos iones captan electrones de los hidroxilos $2(\text{OH})^- - 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$. El oxígeno resultante de la reacción es lógicamente muy activo y puro, y reacciona con la superficie

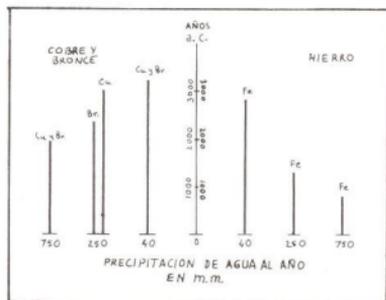


Fig. 1. Relación entre la precipitación y la antigüedad y conservación de los vestigios metálicos.

metálica de forma que la capa de óxido obtenida recubre la superficie. En algunos casos se pone en duda la existencia de la reacción por el escaso espesor de la capa. Su efectividad se ha llegado a demostrar en metales muy electronegativos.

La solubilidad propia de los iones cloruros radica en su efecto despolarizador que aumenta de forma acusada en los procesos de corrosión.

Mucho menor protagonismo que la temperatura se ha otorgado al movimiento de las aguas o a la "velocidad del flujo" como participativo en la corrosión de metales sumergidos; sin embargo es decisivo por dirigir el aporte de oxígeno y por su capacidad de limpieza de algunos productos de corrosión. La incapacidad de adhesión que tienen algunos organismos incrustantes, como ya hemos visto a altas velocidades es una gran ventaja para el objeto arqueológico aunque no cabe duda de que escasas piezas lograrían sobrevivir a estas altas velocidades. Atendiendo a la constitución del objeto sería el cobre (seguido del bronce y por último del hierro) el que más resistencia ofrece a la incrustación de organismos marinos. Una gruesa capa de incrustaciones, depósitos calcáreos, etc., puede aislar totalmente a la pieza reduciendo a la nulidad la influencia de la velocidad del flujo sobre la superficie metálica.

Según hemos venido analizando, las oportunidades y facilidades de actuación que se dan a los procesos anódicos y sobre todo catódicos posibilitan en último término la progresión de las pilas de corrosión. Según esto es lógico pensar que será la zona de máxima aireación la que más gravemente influye en el aspecto corrosivo. Así la zona de marea presenta

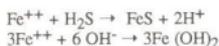
un grado de corrosión mínimo motivado por la acción de la aireación diferencial producida entre esta zona y la que se encuentra totalmente sumergida. ¿Desde este punto hasta llegar a zonas más profundas la corrosión aumenta progresivamente?; llegado a un punto determinado se mantendrá constante. La falta de convección y de acceso de oxígeno hace que disminuya considerablemente la corrosión en todos aquellos objetos que se encuentran enterrados en los fondos marinos. Reinhart ha advertido diferencias de comportamiento en metales sumergidos atendiendo a las distintas materias primas y así el cobre no demuestra reacción alguna sea cual sea su profundidad mientras que el bronce ve disminuir su velocidad de corrosión al aumentar la profundidad.

Uno de los últimos factores que nos queda por comentar y que tal vez sea el más decisivo e influyente en todos los procesos de corrosión es el efecto de la salinidad; aunque no varía mucho de unos mares a otros se pueden observar pequeñas oscilaciones causadas por condicionamientos de tipo climático. Así las zonas con elevadas temperaturas traerán consigo excesivas evaporaciones que si se agravan con pequeñas precipitaciones pueden ocasionar acumulaciones y concentraciones de agua con gran cantidad de sales disueltas. La menor proporción salina se ubicará lógicamente en lugares con abundantes precipitaciones y escasa evaporación donde las aguas estarán más diluidas. De esta clasificación "grosso modo" deben ser excluidos otros tipos de condicionantes como las zonas costeras, salubridad de los estuarios, puertos, o incluso contaminantes de zonas próximas a grandes poblaciones o industrias por ser causantes indirectos de las oscilaciones que presenta el grado de salinidad.

Es de capital importancia la posibilidad de calibrar la influencia de la salinidad en relación con la proporción de oxígeno que se halle disuelto en el mar. Según un estudio de Hache las disoluciones más concentradas o semisaturadas de ClNa se hacen poco agresivas al sobrepasar los 10-20 g/l, de lo que se deduce que el protagonismo vuelve a recaer sobre la cantidad de oxígeno que la pieza puede recibir.

Por último, no debemos olvidar un factor que por desgracia y en la actualidad va tomando gran auge y constituye incluso uno de los más graves reactivos de la corrosión. Nos referimos sin duda a la contaminación que en estas últimas décadas del siglo XX ha llegado a alterar a los bienes culturales metálicos sumergidos, además de provocar daños irreversibles sobre ecosistemas y microambientes de las floras y faunas específicas. Se ha comprobado cómo la contaminación favorece el desarrollo de regímenes anaeróbicos (materias orgánicas de los vertidos, etc.) donde las bacterias sulfurreductoras también desarrollan sus funciones metabólicas en el medio marino reduciendo los sulfatos por medio del Hidrógeno y dando lugar

a la formación de sulfhídrico que a su vez reacciona con el hierro para formar sulfuro ferroso. Los productos de corrosión formados son:



Sus únicas condiciones para sobrevivir y desarrollarse a buen ritmo son: ausencia de oxígeno, presencia de sulfatos, presencia de algún resto de materia orgánica y pH favorable (5-9).

No obstante, según estudios recientes, la proliferación de iones sulfuro no es motivo degradante exclusivo del hierro como se pensaba y se ha comprobado su nocividad para la mayoría de los metales y aleaciones. El contenido en sales solubles del agua, tiene tal importancia que su variación llegará a controlar el proceso de corrosión a seguir. No cabe duda de que la pequeña cantidad de estas sales disueltas en las aguas dulces, o lacustres o continentales hace que la pérdida de protagonismo si es que lo tiene en el agua de mar, sea sustituido por las reacciones anódicas y catódicas. No obstante la escasa conductividad del electrolito presenta un handicap en la velocidad de corrosión así pues habrá que buscar otros factores que influyan de una forma más decisiva en la lentitud o prontitud de la consumación corrosiva.

El pH de las aguas naturales se localiza generalmente entre los valores 6 y 8,5, aunque pueda variar por circunstancias específicas. Entre estos márgenes y condiciones normales, la reducción del oxígeno, es el proceso catódico que se presencia con más frecuencia.

El depósito de sedimentos, concreciones, incrustaciones sobre la superficie del objeto metálico puede influir directamente sobre las diferentes concentraciones de oxígeno, sobre todo si éste es selectivo e irregular. Es fácil concluir que así se favorece la formación de una pila de aireación diferencial donde las zonas menos oxigenadas actuarán anódicamente. Este mismo proceso se verifica igualmente en aquellas grietas, hendiduras y resquebrajaduras que afecten a la superficie metálica, y se comportarán asimismo anódicamente.

No obstante la excesiva actuación del O_2 (en grandes cantidades) influye decisivamente en la disminución de la corrosión, pudiendo actuar incluso como pasivador de las áreas anódicas.

Cuando el oxígeno se combina con C se forma (dióxido de C) que únicamente se hace agresivo sobre el objeto cuando su excesiva concentración pueda actuar directamente sobre la

acidificación del H_2O . Inmediatamente se producirá ácido carbónico poniendo en peligro la estabilidad de la pieza. No obstante, más importante es su decisiva presencia al influir sobre la dureza cálcica.

El CO_2 también influye particularmente sobre cobre y algunas aleaciones suyas (favoreciendo el inicio de corrosiones por picaduras), e incluso llega a acelerar la velocidad de los procesos corrosivos en los metales sumergidos, principalmente en aguas blandas.

También la temperatura hace que se produzcan variaciones en las proporciones y concentraciones de la corrosión en metales según se encuentren en aguas frías, cálidas, continentales, lacustres, estuarios, etc. Es indudable y de todos es conocido el hecho de que la velocidad de corrosión aumenta al incidir favorablemente la temperatura en la velocidad de todas las reacciones químicas. Sin embargo tan importante o más que este hecho, es la aceleración producida sobre la difusión del O_2 hacia las áreas catódicas superficiales; asimismo crecen igualmente la velocidad iónica, la conductividad, etc.

La temperatura al incrementarse, favorece por una parte la aceleración de los procesos corrosivos pero por otra, al continuar su crecimiento, la solubilidad del O_2 disminuye, sobre todo a partir de 75°C donde la temperatura pierde su influencia y el efecto corrosivo de la reacción catódica presidida por la reducción del O_2 decrece considerablemente.

Es lógico pensar que si la conductividad aumenta al crecer la temperatura la resistividad por su parte debe bajar. No obstante, además de depender de aquella, puede considerarse como un factor independiente ya que desde el punto de vista electroquímico su papel es básico, su valor se equipara a la inversa de la capacidad de transporte que posee la corriente eléctrica. A mayor resistividad la corrosión anódica se hace local.

Uno de los factores a los que se presta gran atención y merece si acaso un pequeño comentario explicativo es la intervención de la velocidad del agua. Así la sedimentación de sólidos y gran cantidad de elementos en suspensión característicos de las aguas estancadas originan ataques locales, a la vez que se favorece la formación de pilas de concentración. En las aguas que poseen mayor movilidad se incrementa la aportación del oxígeno a la vez que se facilita su llegada a la superficie metálica. Obviamente, la consecuencia inmediata es la activación del proceso catódico normal.

Además de las aguas móviles sólo queda contemplar un hipotético caso de excesiva agitación y turbulencia donde cabría la posibilidad de que se produjera algún tipo de arrastre que

ocasione el desprendimiento de capas de protección. Este levantamiento sería muy puntual quedando las zonas en cuestión sensibilizadas al nuevo ataque. Sin embargo, es sumamente difícil que se produzca en objetos arqueológicos.

Únicamente queda por revisar los efectos producidos por agentes incorporados al agua en los procesos de corrosión. Las sales disueltas en el medio acuoso son innumerables a la vez que varían según las zonas por gran variedad de causas (predominando de un tiempo a esta parte la acción antrópica como condicionante de estas variaciones). No obstante, podemos resumir como sigue los compuestos predominantes en disolución diferenciados a partir de sus iones: los cationes más usuales son el Ca^{++} Mg^{++} Na^+ y los aniones que más abundan CO_3H^- SO_4^{--} Cl^- y NO_3^- . No cabe duda que de todos ellos son los iones Cl^- los más activos y peligrosos para la integridad de la pieza, que puede verse privada incluso de la protección de las capas inhibitoras naturales por su acción. A la vez se aumenta notablemente la conductividad del H_2O y disminuye la resistividad. Igual alusión merecen los iones SO_4^{--} y el NO_3^- , ya que por su análogo comportamiento se produce una despolarización en los procesos de corrosión.

Mención especial merecen todos aquellos compuestos que endurecen el agua: sulfatos, carbonatos, bicarbonatos e incluso aquellos cloruros que contengan en su composición Ca o Mg. Hay aguas duras que son más estables que otras dependiendo de la escasa solubilidad en agua de algunos compuestos como los sulfatos y cloruros.

La "dureza temporal" a la que tantas veces se alude es debida a la acción de los bicarbonatos que por ser fácilmente

Fig. 2. Excavación en curso que utiliza la técnica de "cuadrícula fija".



solubilizados en H_2O , se facilita su descomposición en CO_3Ca y H_2O a la vez que se desprende CO_2 .

De todos es conocida la facultad protectora de las aguas duras, ejercida sobre los metales arqueológicos. La acción protectora fundamental se debe al depósito de películas uniformes y compactas que se efectúa sobre la superficie de la pieza a través de los iones Ca^{++} Mg^{++} que inmediatamente precipitan carbonatos e hidróxidos provocando la alcalinización del electrolito. Así, se dificulta enormemente la reacción catódica normal de reducción del oxígeno. Las aguas blandas gozan de una mala reputación indirecta debido a que no pueden formar capas de protección.

En conclusión, parece que estas aguas provocan menos desastres en los bienes culturales metálicos, pues la menor acción de la conductividad electrolítica, en relación con las aguas marinas o salobres, hace que la velocidad de corrosión disminuya. Esta corrosión se ve favorecida por la aireación de algunas aguas. Se puede obstaculizar el proceso catódico si se provoca una precipitación de compuestos de bajo producto de solubilidad, a la vez que se produce la alcalinización del electrolito.

Tras este breve análisis de la corrosión en los metales arqueológicos sumergidos en aguas dulces, podemos introducirnos ahora en un mundo parecido pero más peligroso por sus desastrosos efectos de destrucción sobre estos metales, y cuyo indiscutible protagonista es el ión cloruro. Ya hemos comentado antes cómo y por qué actuaba de un modo tan nocivo sobre los bienes culturales metálicos; por lo tanto únicamente resta conocer la causa de la abundancia de sales disueltas (disolución acuosa del 3,8%) que agrava su pernicioso acción. La causa de esta proliferación radica en los aportes lacustres, fluviales y continentales y sobre todo en la teoría geofísica de las corrientes de convección según la cual es el rift centro-oceánico el que aporta, principalmente, los productos salinos a lo largo de 64.000 Km. de cuencas oceánicas. Desde el manto emerge el basalto por el rift, acompañado de "aguas juveniles" (nunca han estado en fase líquida) que poseen muchos de los componentes disueltos en las aguas marinas (Cl, Br, I, C, N).

El agua juvenil tiene carácter ácido debido a un hidrogenión (H^+) que se halla presente por cada ión cloruro. Estos iones H serán reemplazados por Na^+ constituyendo así la sal más abundante de todas las que se encuentran en el mar. Otros elementos como Mg, S, Ca, K, C, Br, B, Sr, hasta un total de 40 de los 73 existentes, se pueden identificar en el agua del mar. A la vez contiene innumerables sustancias orgánicas a concentraciones bajas.

La salinidad de los grandes océanos oscila entre las 30 y 40 partes por mil. Además del catión Na (30,4%) y del anión Cl⁻ (55,2%) S. Feliu ha establecido de qué forma participan otros elementos; así el Mg⁺⁺ (3,7%) Ca⁺⁺ K⁺ (1,1%) completan los cationes disueltos y los Sulfatos (7,7%) Bromuros (0,19%) y Carbonatos y Bicarbonatos (0,35%) constituyen los principales aniones disueltos en el medio marino.

También los gases atmosféricos se hayan presentes en la disolución (N₂ O₂ CO₂). No obstante es el oxígeno el que juega un papel más importante en todos los procesos de desarrollo de corrosión; así, el oleaje que afecta a las capas más superficiales del medio marino, cuando actúan sobre ellas vientos de velocidad superior a 1 Km/h, se trasmite longitudinalmente con una velocidad que puede alcanzar los 15 m/s; los afloramientos convectivos donde las aguas profundas sustituyen a las litorales que se retiran hacia el interior; la actividad de las mareas provocadas por la acción del sol, de la luna, o de ambas; las corrientes marinas favorecidas por la combinación de los vientos y de la rotación de la tierra; la inmensa superficie (las dos terceras partes del total) que se halla en contacto directo con el aire, constituyen todos ellos los diversos factores que ayudan a comprender cómo la oxigenación llega a alcanzar profundidades considerables. Pero la fundamental intervención del oxígeno no sólo se cristaliza en estos procesos sino que incluso en forma indirecta es el que rige otros que en apariencia nada tienen que ver. Tal es el caso de la formación de sedimentos calcáreos cuyo origen se sitúa en el equilibrio producido entre el anhídrido carbónico presente en el medio marino, ácido carbónico y los iones carbonato y bicarbonato.



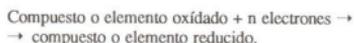
Directamente no interviene el oxígeno, pero sí los carbonatos de Ca y Mg que al reducir el acceso de oxígeno a la superficie metálica impiden la reacción catódica normal de reducción.

Lógicamente podemos concluir, ya que la corrosión marina es un proceso más de naturaleza electroquímica de todos los conocidos en disoluciones acuosas. Este proceso concreto no es más grave ni superfluo sino que es natural y distinto, donde el agua salada actúa como un magnífico electrolito y donde se desarrolla un flujo eléctrico de unas áreas a otras de la superficie metálica, viéndose su velocidad vinculada estrechamente a la acción del proceso anódico, catódico y resistencia óhmica.

La corrosión electroquímica requiere por tanto la existencia de un medio que permita la conductividad electrolítica, y se reduce a la disolución metálica de las regiones anódicas. Ha llegado a tomar el nombre de corrosión "acuosa o húmeda" y se

ha diferenciado de la oxidación directa basada únicamente en la combinación uniforme de la superficie con el medio, (formación de óxidos, sulfuros, carbonatos, etc). Esta oxidación directa se produce en contacto íntimo con la superficie a la vez que actúa como protector del objeto metálico. Aquí la ausencia de electrolito y de circuito eléctrico hace que sea la capa de óxido la que actúe sincrónicamente como conductor de iones y de electrones.

Fue D. la Rive en 1830 el primero en contemplar la corrosión como una consecuencia directa de los procesos electroquímicos. Mucho después se conocieron a la perfección el desarrollo de los procesos anódicos de corrosión (donde el metal se oxida) y el catódico, que se presenta de diferentes formas pero pueden, no obstante, englobarse en la reacción:



Hay muchas reacciones catódicas (H₂O₂+n e⁻ → 2OH⁻, Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺, etc), pero la mayoría de los procesos corrosivos en medios ácidos, son sometidos bajo la acción de descarga de hidrogeniones. Otra reacción catódica que se prodiga con mayor asiduidad si cabe es la reducción del oxígeno producido sobre todo en medios neutros, y no demasiado alcalinos. De esta característica depende su más que frecuente aparición. En medios y condiciones normales, cuando se ausentan estos elementos o reacciones es probable que no tenga lugar el proceso corrosivo.

Uno de los motivos por los que se inicia la corrosión en metales arqueológicos sumergidos y no siempre se tiene en cuenta, se debe a la acción del potencial electroquímico sobre aleaciones particularmente. Esta intervención determina su función principal al establecer la actividad o la pasividad del metal. Igualmente interviene el potencial de equilibrio establecido a partir de la actuación de los átomos metálicos que al ionizarse e hidratarse tienden a pasar a la disolución, y los cationes a depositarse sobre el metal.

A este equilibrio dinámico le corresponde una densidad de corriente de intercambio equivalente a la velocidad de disolución anódica.

La diferencia de potencial electroquímico que motiva la formación de la pila de corrosión puede ser causada por diversas heterogeneidades de origen y que por lo tanto puedan ser independizadas de la actuación de los factores que más adelante analizaremos. Estas heterogeneidades intrínsecas a la condición metálica del objeto pueden resumirse como sigue:

- Fases dispersas en el núcleo metálico de diferente

composición como es el caso de inclusiones no metálicas dotadas sin embargo de conductividad eléctrica (grafito en la fundición del Fe); son de actuación catódica y consecuentemente provocan el ataque anódico. La particular composición de los elementos ferrosos tiene lugar cuando la naturaleza de los mismos ha alcanzado una alta proporción de carbono constituyéndose posteriormente una clase muy específica de corrosión del Fe que es conocida como "grafitización", (los productos de corrosión se relacionan íntimamente a la matriz del hierro quedando unidos por las escamas del grafito) (Fig. 3).

- Existencia de elementos contaminantes en la superficie del objeto. La inclusión de estas partículas ha podido realizarse durante el forjado o debido a la fricción involuntaria de herramientas durante la manufactura, etc.

- Segregaciones que guardan relación directa con la heterogeneidad de los metales, desigualdades texturales implícitas en las aleaciones, impurezas existentes en el enfriado brusco tras la fundición.

- Anisotropía de las estructuras cristalinas de algunos metales referidas a la disposición en que se encuentran cada cara de los cubos o estructura del metal en cuestión con respecto a las restantes, que en último termino se traduce en el establecimiento de diferencias de potencial electroquímico.

- Los bordes de cada cristal suelen ser más reactivos que el resto, sobre todo si estas aristas poseen composiciones químicas de diferente naturaleza.

- Imperfecciones de la estructura cristalina (dislocaciones emergentes) con la consiguiente diferenciación en la gradación de enlaces de átomos.

- Deformación en frío, producción en algunas áreas del metal que implica la desorganización de la estructura cristalina comportándose de forma anódica en relación a la superficie sin deformar.

- Tensiones elásticas o deformaciones puntuales que actúan anódicamente frente al resto de la superficie.

En algunos de estos factores se ha aducido a la diferencia de potencial como decisiva en un proceso corrosivo de anisotropía en los cristales del metal, etc.; pero es mucho mejor conocida como la causante de la corrosión galvánica o bimetalica donde la polarización sufrida por los electrodos de los metales rige la velocidad de corrosión. Sin embargo la dependencia de la diferencia de potencial establecida entre los metales sólo es parcial. El distinto comportamiento de los metales ha sido catalogado en las "series galvánicas", regidas por el diferente grado de los

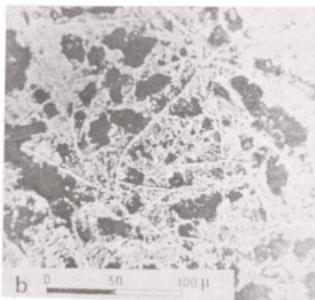


Fig. 3. Microfotografía de una sección pulida perteneciente a un fragmento de bola de cañón. Las largas escamas del grafito se sitúan junto a los productos de corrosión (gris) y microcavidades (negro).

potenciales de disolución libre, una vez tomado el Hidrógeno como referencia. Así el Plomo es anódico frente al Bronce protegiéndolo en agua de mar al formar un par galvánico. Es la polarización de los electrodos de los metales la que hace que la corrosión progrese. Igualmente podemos concluir que en un medio marino donde el protagonista es el ión cloruro también actúa éste sobre la polarización reduciéndola y aumentando la velocidad anódica.

La polarización del electrodo es la variación de potencial, motivada por la aplicación de una densidad de corriente. La pila se desvincula del control polarizador y de la resistencia en cuanto que todo tipo de sales disueltas intervengan elevando la conductividad y favoreciendo la conducción iónica; todo ello facilita enormemente la consecución del proceso anódico.

En lo referente al proceso catódico se puede aseverar que es el que controla mayormente la velocidad de la pila debido a la dificultad de movimiento de la molécula de H_2O , y por la escasa capacidad del agua de disolver el oxígeno. Conviene recordar que todo esto está condicionado por la influencia de la temperatura, existencia de corrientes convectivas, etc., que actúan sobre la oxigenación del medio marino.

La fuerte corrosividad intrínseca al entorno, implica la existencia de todo tipo de corrosión, y estimula la aceleración de la misma (Fig. 4) si bien hay que tener en cuenta que la corrosión uniforme es excepcional en el agua de mar debido a la rápida invasión de elementos orgánicos, heterogeneidad de las aleaciones, etc. Exceptuando esta corrosión generalizada, es

frecuente incluso la presencia combinada de otras en una misma pieza (picaduras, intergranular, baja tensión, ataque por cavitación, preferencial, etc.).

Todas estas pilas típicas de corrosión varían en su formación y desarrollo por la actuación de diversos factores que vamos a analizar a continuación.

Tal vez uno de los primeros en actuar, al menos en cuanto a la rapidez de sus efectos, es la "colonización biológica", "velo biológico", incrustaciones de organismos" y un sin fin de apelaciones con que se ha calificado a la inoportuna presencia de estos pequeños seres sobre la superficie de todo objeto sumergido (Fig. 5). Desde protozoos y radiolarios hasta grandes crustáceos establecen en ellos sus "viviendas" acomodándose desde aguas litorales hasta los 1.000 m. de profundidad. Su influencia es decisiva sobre el proceso catódico de corrosión ya que hasta esta profundidad consumen grandes cantidades de oxígeno. A mayores profundidades la cantidad de oxígeno se estabiliza, hasta los 1.700 m. donde disminuye enormemente, dejando el protagonismo a otros pequeños habitantes de las profundidades: las bacterias anaerobias.

Se ha demostrado que tanto organismos vegetales como animales no pueden fijarse a su "nueva vivienda" a velocidades superiores a 1 m/s por los que las aguas más turbulentas y activas suponen el principal handicap para el asentamiento de las incrustaciones orgánicas y preservan el metal de la cubrición del "velo biológico". Este conjunto, inicialmente son bacterias envueltas en mucus, diatomeas, algas unicelulares, protozoos, que retienen partículas minerales y orgánicas imprescindibles para su desarrollo. El paso siguiente es la implantación de organismos tanto vegetales como animales de

mayor tamaño, que cumplen sus funciones biológicas sobre el propio metal. "Escaramujos" y "hierbas de mar" son los elementos orgánicos que con más frecuencia se encuentran sobre la superficie de los metales y una vez adheridos es muy dificultoso su desprendimiento. Si por cualquier motivo son desprendidos se pueden llevar fácilmente consigo alguna capa de corrosión que trae como consecuencia inmediata la creación de una zona "indefensa" frente a los procesos de corrosión y la formación de una pila de aireación diferencial.

Parece ser que el cobre no es del agrado de estos "parásitos" que sin duda alguna prefieren colonizar objetos de hierro que llegan a recubrir totalmente como una espesa coraza que lo protege de las reacciones catódicas.

El pH no influye decisivamente sobre metales sumergidos. Su oscilación es de escaso margen (8 - 8,5) y depende de la proporción de iones alcalinos que exista en el medio y del CO₂ disuelto. Únicamente en aguas estancadas o inmóviles donde se facilita la formación de ácido sulfhídrico puede llegar el pH a ser inferior a 7. En zonas con abundante vegetación y acusada acción fotosintética (consumo de CO₂, etc.) el pH puede ser superior a 9 siendo peligroso para los metales de tipo anfótero.

Igualmente influye la resistividad, que es reducida ($3 \cdot 10^{-2}$ ohm⁻¹ cm⁻¹) por el alto contenido en sales de las aguas marinas además de constituir así, un excepcional electrolito, como es sabido, y un buen intermediario del funcionamiento de las pilas de corrosión. La influencia de la resistencia ohmica se ciñe a los procesos regidos por reacciones de macropilas.

Qué duda cabe de que la temperatura es uno de los factores que mejor se conocen en cuanto a la activación de la corrosión

Fig. 4. Velocidades medias de corrosión del cobre, bronce y hierro, medidas en mm/año a condiciones normales.

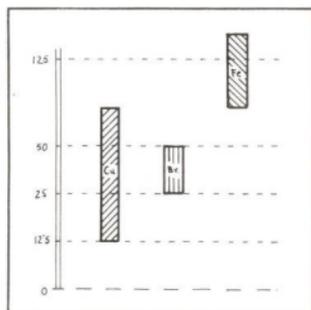


Fig. 6. Relación entre el oxígeno disuelto (cm³/litro), las diferentes temperaturas del agua de mar (°C).

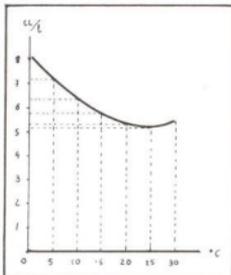




Fig. 5. Jarrón de peltre procedente del Mary Rose, 1545.

en pilas ya formadas. Sus oscilaciones en aguas marinas son acusadas (desde -2°C hasta 35°C dependiendo de la estación del año, volumen y profundidad de las aguas, momento del día, etc. De todos es conocida su acción sobre las reacciones químicas (se duplica la velocidad de todos los procesos químicos en general, al aumentar 10°C la temperatura del entorno); no obstante no termina aquí la influencia de ésta, ya que al aumentar ocasionalmente indirectamente la progresiva disminución de la solubilidad del oxígeno. Así se dificulta la realización del proceso catódico normal de reducción. Shreir ha recogido la variación de oxígeno disuelto relacionándolo con la temperatura (entre los 0° y 30°C). Los resultados obtenidos han sido plasmados en la figura nº 6.

Las mayores velocidades de corrosión (que siempre se han supuesto en aguas tropicales), se encuentran muy amortiguadas por la abundancia y la proliferación de organismos marinos tanto vegetales como animales.

La dificultad de acceso de oxígeno a la superficie metálica se hace evidente y es en las aguas más frías, con mayor solubilidad del oxígeno y menor presencia de organismos vivos, donde se observan mayores aumentos en la velocidad de corrosión.

La descarga de electrones del Hidrógeno en este proceso aumenta la velocidad del ataque corrosivo por producirse en áreas catódicas. Al desprenderse gas hidrógeno se evitan los fenómenos polarizadores de concentración.

Las bacterias sulfurreductoras protagonizan lo que Rogers ha denominado "ataques directos" junto a un grupo de bacterias que con su proceso metabólico dan lugar a compuestos nitrogenados (NH_3 , NO_3^- , NO_2^- , etc). "Los ataques indirectos" se deben básicamente a las bacterias que proporcionan la materia suficiente para que se produzca alguna reacción relacionada con la posterior formación de la pila corrosión (por ejemplo: Las bacterias sulfurreductoras al actuar en medios anaeróbicos suministran el necesario oxígeno libre para que se realice el proceso catódico ($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{O}_2$). Los sulfuros de las aguas contaminadas ocupan el lugar de los óxidos y otros productos de corrosión que se formaron sobre la superficie en aguas aireadas o atmósfera seca.

Las contaminaciones amoniacales son nefastas para el cobre y aleaciones al igual que al SH_2 .

Nota: Las dos primeras fotografías han sido tomadas del nº 18 de la revista *Arqueología*.

Bibliografía

- ALARCO, J. y A. (1965): *A Conservação de aniquidades de Bronze*, Coimbra.
- ARREDONDO, F. y ALAMAN, A. (1980): "Materiales metálicos", *Estudio de materiales*, VII, CSIC.
- BOZIDAR VILHAR (1978): *Reducción térmica de los objetos confeccionados en hierro total o parcialmente corroídos*, Comité para la conservación del ICOM, V Reunión trienal, Zagreb.
- ERICSON, D. y WOLLIN, G. (1962): "Micropaleontología", *Scientific American*, Julio.
- FELIU, S. (1970, 71, 72): "Principios de corrosión y Protección de metales", *Corrosión y Protección*.
- FELIU, S. (1979): *Corrosión y Protección*, nº 4.
- FELIU, S. (1984): *Principios de corrosión electroquímica y tipos de ataque*, CSIC, Madrid.
- GONZALEZ, J. (1984): *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, CSIC, Madrid.
- HACHE, A. (1976): *Revue de Metallurgie*, nº 53.
- MARTINEZ, B. y BLANQUEZ, J.: "Yacimientos bajo las aguas", *Rev. de Arqueología*, nº 8, año II, Madrid.
- MC INTGRE, F. (1970): "Por qué el mar es salado", *Scientific American*, Noviembre.
- NORTH, N. y PEARSON, C. (1978): *Métodos de tratamiento de hierro sumergido en aguas marinas*, Comité para la conservación del ICOM, VI Reunión trienal, Zagreb.
- REINHART, F. (1976): *Corrosión de metals and alloys in the deep ocean*, EE.UU.
- ROBINSON, W. (1981): "First aid for marine finds", *Handbooks in maritime archaeology*, nº 2, London.
- ROGERS, F. (1968): *Marine corrosion*, George Newnes, Londres.
- SANA ULLAH, M. (1934): "La conservation d'objets en cuivre deteriorés par une ambiance saline", *Museion*, nº 25-26, Paris.
- SHREIR, L. (1976): "Corrosion, vol. 2", *Newnes Butter worths*, Londres.
- TURQUOSE, S. (1982): "The nature of surviving iron objects", *National Maritime museum*, nº 53, London.