

PROTECCIÓN CATÓDICA

T.F. 2

(Versión abril 2011)

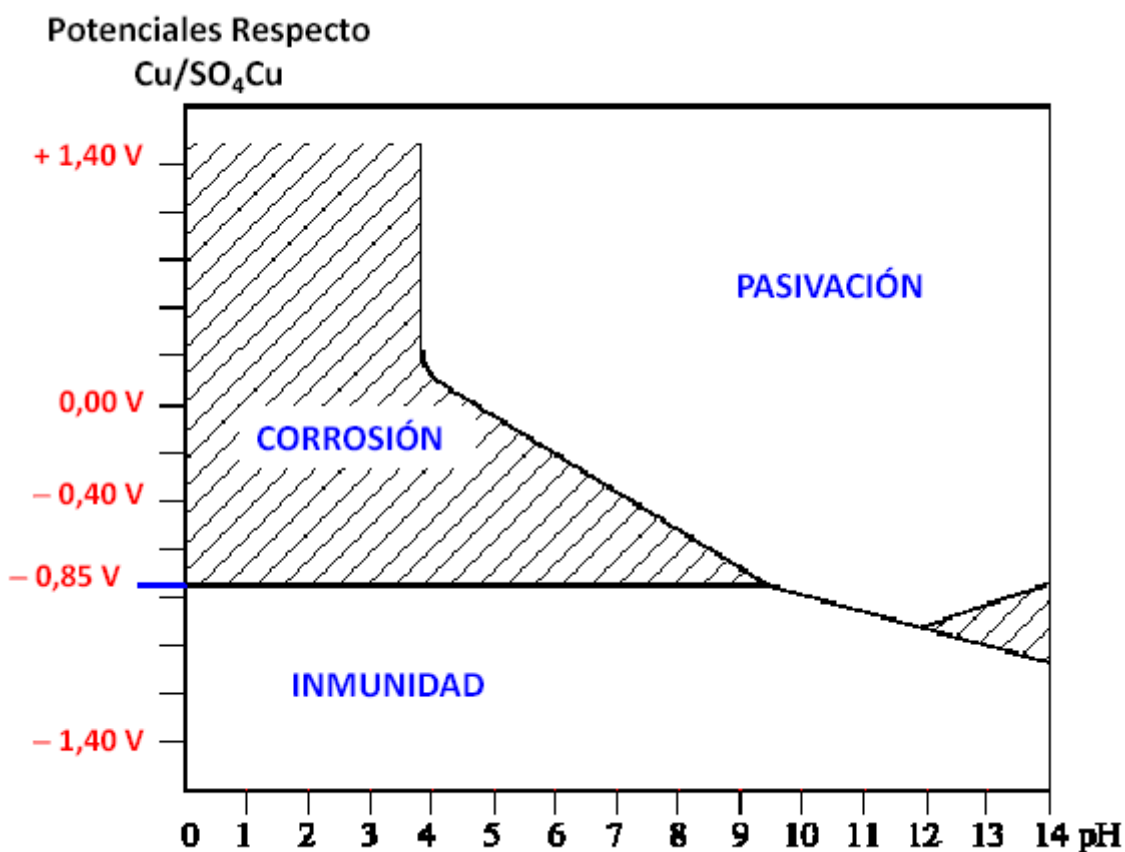
PROTECCIÓN CATÓDICA.

1. INTRODUCCIÓN

La protección catódica es uno de los métodos electroquímicos de que disponemos para luchar contra la corrosión.

El diagrama de Pourbaix refleja el comportamiento del hierro frente a la corrosión, en función de su potencial respecto al electrodo normal de hidrógeno y su pH.

DIAGRAMA DE POURBAIX



Este diagrama representa las circunstancias teóricas de corrosión, de pasivación y de inmunidad del hierro en presencia de una solución acuosa de 25 EC. El examen de este diagrama muestra la posibilidad de proteger al hierro por los tres métodos siguientes:

- a) Elevar el potencial hasta situarse en la zona de pasivación mediante la protección anódica.
- b) Alcalinizar el medio hasta superar el pH frontera entre la zona de corrosión y la de pasivación.
- c) Rebajar el potencial para situarse en la zona de inmunidad mediante la protección catódica.

2. FUNDAMENTOS

La protección catódica consiste en convertir en cátodo toda la superficie metálica a proteger, consiguiendo que por toda ella penetre corriente continua.

Por medio de una corriente eléctrica aplicada exteriormente, la corrosión se reduce virtualmente a cero y se puede mantener una superficie metálica en un medio corrosivo, sin sufrir deterioro durante un tiempo indefinido.

Su campo clásico de aplicación es en protección externa de estructuras metálicas sumergidas o enterradas y en protección interna de depósitos y grandes tubos que contengan agua.

Cuando un metal se está corroyendo tiene multitud de ánodos y cátodos. Cuando se produce un fenómeno de corrosión generalizada, ello es debido a que la pequeña diferencia de potencial de las micro pilas, permite que al formarse óxido sobre el ánodo éste se pasive lo suficiente para pasar a ser catódico frente a otra zona. Al alternarse las situaciones anódicas y catódicas el ataque es prácticamente uniforme.

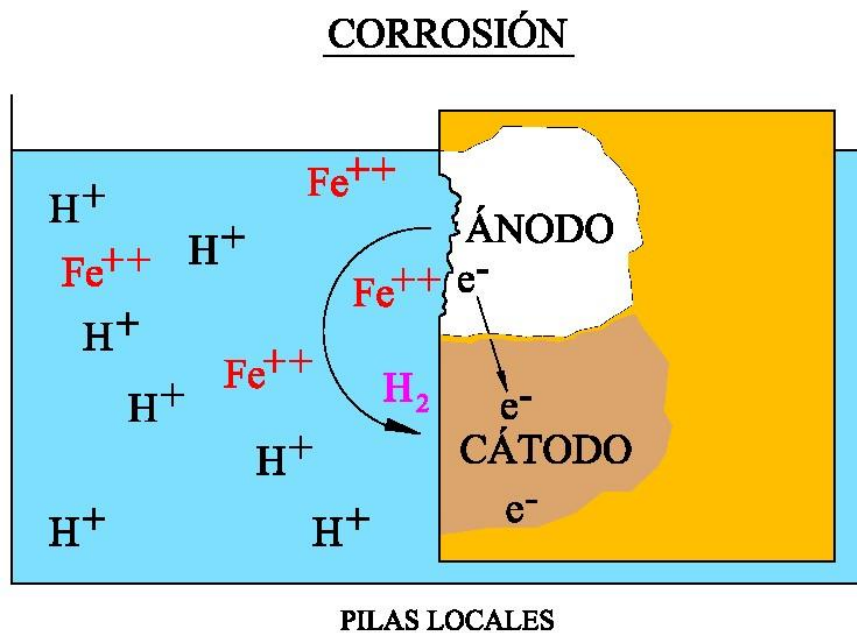


Figura 1

La Fig. 1 representa un par ánodo-cátodo situado en el mismo trozo de metal sumergido.

Vemos que a través del metal existe un flujo de electrones del ánodo al cátodo que es el que permite que continúe la corrosión.

El sentido convencional de la corriente, inverso al de los electrones, es, pues, a través del metal del cátodo al ánodo, y en el electrolito sale corriente continua por el ánodo y entra por el cátodo.

En definitiva, vemos que en las zonas por las que sale corriente continua del metal al electrolito (los ánodos) hay corrosión, y en las zonas en las que penetra corriente continua del electrolito al metal (los cátodos) hay protección.

Para lograr la protección catódica unimos nuestro conjunto de ánodos y cátodos a un ánodo exterior (Fig. 2), que sabemos que sufrirá corrosión, capaz de suministrar la suficiente corriente continua para que penetre por toda la superficie a proteger.

PROTECCIÓN CATÓDICA

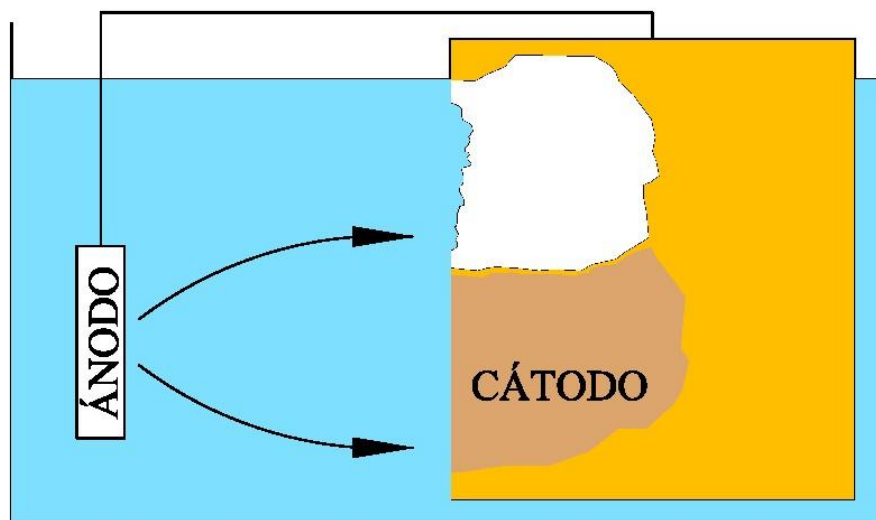


Figura 2

Podemos decir que la corriente que circulaba por el metal y salía del antiguo ánodo al electrolito, se ve ahora forzada, por la presencia del ánodo de la protección catódica, a seguir por el conductor, desapareciendo este antiguo ánodo que ahora actúa catódicamente.

Como el electrodo de hidrógeno que se utiliza en el diagrama de Pourbaix es un electrodo de laboratorio, no utilizable en campo, se dan los potenciales de protección con respecto a otros electrodos de referencia más manejables:

<i>POTENCIAL DE PROTECCIÓN (mV)</i>	<i>ELECTRODO DE REFERENCIA</i>
+220	Zinc puro
-620	Hidrógeno
-760	Ag/ClAg en agua salada saturada
-800	Ag/ClAg en agua de mar
-850	Cu/SO ₄ Cu
-860	Calomelanos saturado
-900	Calomelanos 1 N

NOTA: Este criterio de protección "habitual" varía en algunos casos.

3. TIPOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA

Para conseguir la protección catódica necesitamos conectar con la estructura a proteger algún elemento que tenga una diferencia de potencial con la misma, suficiente para hacer circular la corriente en el sentido deseado.

Si observamos la serie electroquímica de los metales de la Tabla I, vemos que están ordenados según sus potenciales tomando como cero el Hidrógeno.

TABLA I

<i>IONES</i>	<i>POTENCIAL</i>	<i>IONES</i>	<i>POTENCIAL</i>
Li ⁺	-3.022	Ni ⁺⁺	-0.22
Rb ⁺	-2.924	Sn ⁺⁺	-0.136
K ⁺	-2.925	Pb ⁺⁺	-0.129
Na ⁺	-2.715	H ⁺⁺	∇0.000
Mg ⁺	-1.866	Bi ⁺⁺⁺	+0.226
Al ⁺⁺⁺	-1.67	Cu ⁺⁺	+0.344
Zn ⁺⁺	-0.762	Te ⁺⁺⁺⁺	+0.558
Cr ⁺⁺	-0.71	Hg ⁺⁺	+0.798
Fe ⁺⁺	-0.441	Ag ⁺	+0.799
Cd ⁺⁺	-0.397	Pt ⁺⁺	+1.2
Ti ⁺	-0.336	Au ⁺⁺⁺	+1.42
Co ⁺⁺	-0.29		

Si conectamos un trozo de hierro cuyo potencial es de -0.441 V , con un trozo de zinc cuyo potencial es de -0.762 V , la diferencia existente establecerá una corriente eléctrica a través del electrólito, del zinc (ánodo) al hierro (cátodo). Estamos realizando la protección catódica del hierro sacrificando un trozo de zinc. Este método se denomina *protección catódica por ánodos de sacrificio* y se consigue uniendo el metal a proteger con otro que sea más electronegativo que él en la Tabla I.

Observamos que la diferencia de potencial de que disponemos en el ejemplo anterior es de unos 320 mV , que divididos por la resistencia eléctrica del circuito nos da la intensidad disponible.

En realidad los potenciales de la Tabla I se dan en unas circunstancias y electrólitos especiales (Potenciales Normales de disolución de NERNST) y en la realidad, deben usarse las series galvánicas de los metales y aleaciones en los medios (electrólitos) en que realmente se encuentren.

En la primera columna de la Tabla Ia, los metales están clasificados por su nobleza termodinámica, mientras que en la segunda columna se ha tenido en cuenta también la pasivación.

TABLA Ia

Clasificación de metales y no metales por orden de nobleza termodinámica.

METALES NOBLES

1	Oro	Rodio	1
2	Iridio	Niobio	2
3	Platino	Tántalo	3
4	Rodio	Oro	4
5	Rutenio	Iridio	5
6	Paladio	Platino	6
7	Mercurio	Titanio	7
8	Plata	Paladio	8

9	Osmio	Rutenio	9
10	Selenio	Osmio	10
11	Telurio	Mercurio	11
12	Polonio	Galio	12
13	Cobre	Circonio	13
14	Tecnecio	Plata	14
15	Bismuto	Estaño	15
16	Antimonio	Cobre	16
17	Arsénico	Hafnio	17
18	Carbono	Berilio	18
19	Plomo	Aluminio	19
20	Renio	Indio	20
21	Niquel	Cromo	21
22	Cobalto	Selenio	22
23	Talio	Tecnecio	23
24	Cadmio	Telurio	24
25	Hierro	Bismuto	25
26	Estaño	Polonio	26
27	Molibdeno	Tungsteno	27
28	Tungsteno	Hierro	28
29	Germanio	Niquel	29
30	Indio	Cobalto	30
31	Galio	Antimonio	31
32	Zinc	Arsénico	32
33	Niobio	Carbono	33
34	Tántalo	Plomo	34
35	Cromo	Renio	35
36	Vanadio	Cadmio	36
37	Manganeso	Zinc	37
38	Circonio	Molibdeno	38
39	Aluminio	Germanio	39
40	Hafnio	Vanadio	40
41	Titanio	Magnesio	41
42	Berilio	Talio	42
43	Magnesio	Manganeso	43

METALES NO NOBLES

NOBLEZA TERMODINÁMICA

(Inmunidad)

NOBLEZA PRÁCTICA

(Inmunidad y pasivación)

TABLA Ib
PILAS GALVÁNICAS

	Potencial Corrosión [mV]	
- Cobre. - Acero en hormigón.	+ 50 a -100 -100 a -200	Atacan al hierro.
- Acero/fundición en arena lavada. - Acero/fundición en suelos mixtos. - Acero/fundición en suelos arcillosos.	-400 a -450 -450 a -600 -600 a -800	Hierro enterrado.
- Zinc. - Magnesio.	-900 a -1100 -1100 a -1700	Protegen al hierro.

En la Tabla Ib se da una visión más práctica de las pilas galvánicas.

Si por ser la resistencia elevada, o por ser la intensidad necesaria alta, tenemos dificultades con los ánodos de sacrificio, podemos usar como ánodo cualquier metal que nos convenga y lograr la diferencia de potencial necesaria con una fuente de corriente continua cuyo negativo conectaremos a la estructura a proteger. Este método se denomina *protección catódica por corriente impresa* o corriente forzada.

4. CÁLCULO DE UNA INSTALACIÓN DE PROTECCIÓN CATÓDICA

Para conseguir que la estructura a proteger alcance el nivel de protección de -0.85 V respecto al electrodo de referencia de Cu/SO₄Cu debemos determinar que intensidad de corriente será necesaria.

La intensidad necesaria dependerá evidentemente de la superficie a proteger, pero además influyen una multitud de factores suplementarios relacionadas con el electrolito (naturaleza, temperatura, agitación aireación, etc.) y con el metal a proteger (naturaleza, tipo de recubrimiento, estado superficial, dimensiones, etc.).

La intensidad total necesaria será pues el producto de la superficie a proteger en m² y la *densidad de corriente* precisa en mA/m².

5. PROTECCIÓN POR ÁNODOS DE SACRIFICIO

Al proyectar un sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio (fig. 3a y fig. 3b) tenemos un dato que nos viene impuesto, que es el potencial del ánodo y que depende del tipo de ánodo escogido.

Los ánodos de sacrificio mas comúnmente empleados son los formados por *aleaciones de zinc, magnesio y aluminio*.

PROTECCIÓN CATÓDICA ÁNODO DE SACRIFICIO

$$i = \frac{V_{MG} - 0.85}{R}$$

DEPENDE DEL AGUA

$$VIDA (AÑOS) = K \frac{PESO}{i}$$

ÁNODO

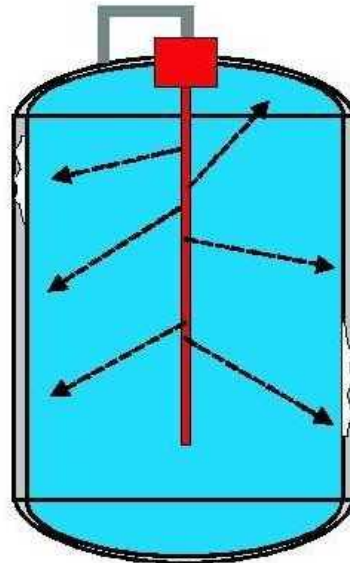


Figura 3 a

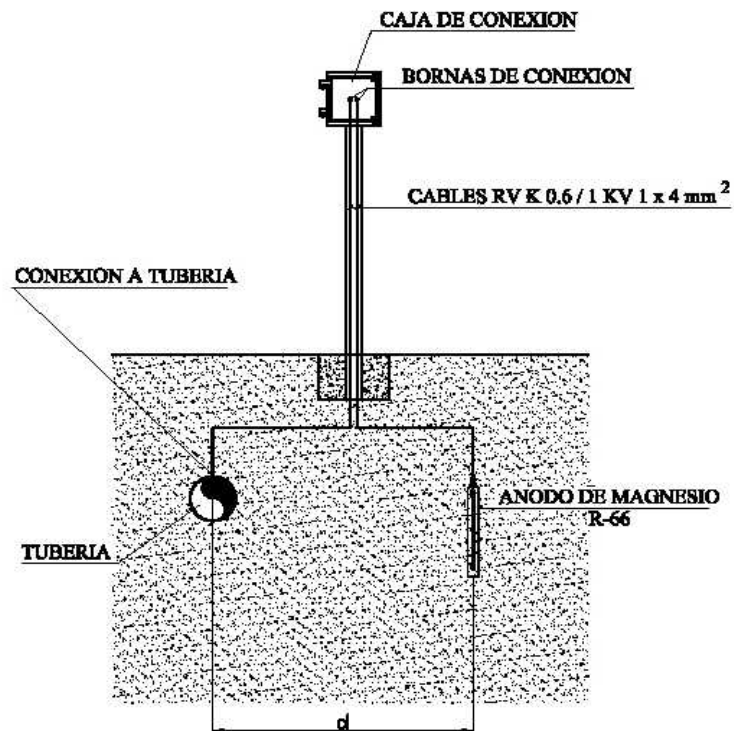


Figura 3 b

En la Tabla II se dan las características electroquímicas prácticas de algunas aleaciones modernas una vez considerada la reducción por rendimiento de corriente.

TABLA II

ALEACIÓN	POTENCIAL (Ag/Cl Ag) V	Potencial respecto al acero proteg. (-0.8 V)	Valores prácticos	
			A x hora Kg	A x año Kg
Zn (H.S.Ni 1)	-1.05	-0.25	780	0.089
Al-Zn-Sn	-1.07	-0.27	2420	0.276
Al-In	-1.15	-0.35	2740	0.313
Al-Hg	-1.05	-0.25	2830	0.323
Mg	-1.5/-1.7	-0.7/-0.9	1050/1230	0.120/0.140

TABLA III

Intensidad máxima de algunos ánodos comerciales de zinc en agua de mar, en función de su peso y superficie.

TIPO	PESO NETO [Kg]	SUPERFICIE [cm ²]	INTENSIDAD [mA]	Vida media a intensidad máxima
R.21	0.90	237	130	7 meses
R.27	1.40	308	170	9 meses
WE.80Z	0.35	100	65	6 meses
WE.120Z	1.25	226	140	9 meses
WP.0	0.44	90	50	9 meses
WP.1	1.32	18	90	1.5 años
WP.2	2.25	260	150	1.5 años
W.6Z	6.50	750	300	2 años
W.11Z	11.10	1400	500	2 años

5.1. CAMPOS DE UTILIZACIÓN DE LOS ÁNODOS DE SACRIFICIO

5.1.1. Zinc

El valor relativamente elevado de su potencial de disolución implica un alto rendimiento de corriente, una disminución muy controlada del potencial de la estructura a proteger y una alcalinización muy pequeña del medio en contacto con esa estructura.

Uno de los factores que más puede limitar la utilización del zinc es la resistividad del medio agresivo, y por ello *es aconsejable que su empleo quede limitado para resistividades inferiores a los 1000 Ωcm .*

También debe cuidarse su utilización en presencia de aguas dulces a temperaturas por encima de 65 EC, ya que en estas condiciones puede invertir su polaridad y hacerse catódico con relación al acero, o en todo caso quedar pasivado por los carbonatos precipitados.

Como ánodo de sacrificio se utiliza masivamente, sobre todo para la realización de la protección catódica en agua de mar: buques, pantalanés, andenes marítimos, refuerzos metálicos, diques flotantes, boyas, plataformas petrolíferas, depósitos de agua, condensadores, etc. También se utiliza en suelos de baja resistividad.

5.1.2. Aluminio

Por su situación en la serie electroquímica, el aluminio es el metal más idóneo para la realización de la protección catódica, intermedio entre el zinc y el magnesio, con una elevada capacidad de corriente (Tabla II). Su *utilización es en el campo naval*: su elevada capacidad de corriente hace que un solo ánodo de aluminio pueda ejercer la acción de tres de zinc de iguales características, para una misma duración del ánodo. Estas circunstancias han motivado que estos ánodos estén siendo muy utilizados para la protección catódica de tanques de lastre y carga-lastre de petroleros.

Aunque el precio del aluminio es algo más elevado que el del zinc, al necesitar menos ánodos, esta diferencia se compensa; pero además si se considera el ahorro en mano de obra de colocación de los ánodos, el aluminio puede llegar incluso a ser más económico.

El campo de utilización de estos ánodos es, en principio, semejante al de los de zinc, siendo su comportamiento altamente satisfactorio en la protección catódica de estructuras sumergidas en aguas dulces, sobre todo el de la aleación Al-In de la cual se tiene una gran experiencia.

5.1.3. Magnesio

El magnesio es un elemento muy reactivo lo que implica una capacidad de proporcionar una densidad de corriente elevada, a costa de consumirse con gran rapidez.

Por ello su principal aplicación es en el caso de ánodos *enterrados en suelos de resistividades más elevadas* (2000 a 5000 Ω x cm).

Otro importante campo de aplicación son los *acumuladores de agua caliente* sanitaria aunque suele limitarse a depósitos pequeños y bien revestidos.

5.1.4. Otros materiales

Teniendo en cuenta la serie electroquímica, y el hecho de que es preciso alear algunos elementos para que sirvan como ánodos de sacrificio, existen otros materiales que también se utilizan para determinadas aplicaciones.

Como por ejemplo, el hierro para proteger cobre o acero inoxidable en casos especiales; o los metales que se utilizan para la fabricación de baterías.

5.2. ÁNODOS ENTERRADOS

Cuando un ánodo de sacrificio se utiliza para la protección de una estructura enterrada conviene asegurarse que trabajará en las mejores condiciones.

En general los ánodos suelen rodearse con mezcla activadora (formada por una combinación de bentonita, yeso y sales). Con ello se consiguen tres objetivos:

- a) Aumentar la superficie de contacto con el terreno.
- b) Mantener un cierto grado de humedad alrededor del ánodo.
- c) Evitar la pasivación del ánodo con el paso del tiempo.

La utilización de mezcla activadora es fundamental en ánodos enterrados, pudiendo tan solo instalarse sin backfill para resistividades muy bajas en terrenos anegados.

Los ánodos de sacrificio no deben utilizarse para proteger tuberías enterradas si las necesidades de corriente son elevadas y si el suelo tiene una resistividad elevada.

6. PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA

La característica fundamental de un sistema de corriente impresa es que la fuente de energía para proteger la estructura es externa. Generalmente se trata de rectificadores de corriente continua.

Lógicamente, la ventaja de esta opción es que puede controlarse exteriormente la fuente de alimentación.

La instalación consiste en conectar el negativo del rectificador a la estructura a proteger y el positivo al lecho de ánodos (Fig. 4a y Fig. 4b).

PROTECCIÓN CATÓDICA CORRIENTE IMPRESA

✓ $i = \frac{V_{RECTIF.}}{R}$

✓ CONTROL AUTOMÁTICO

✓ ÁNODO PERMANENTE

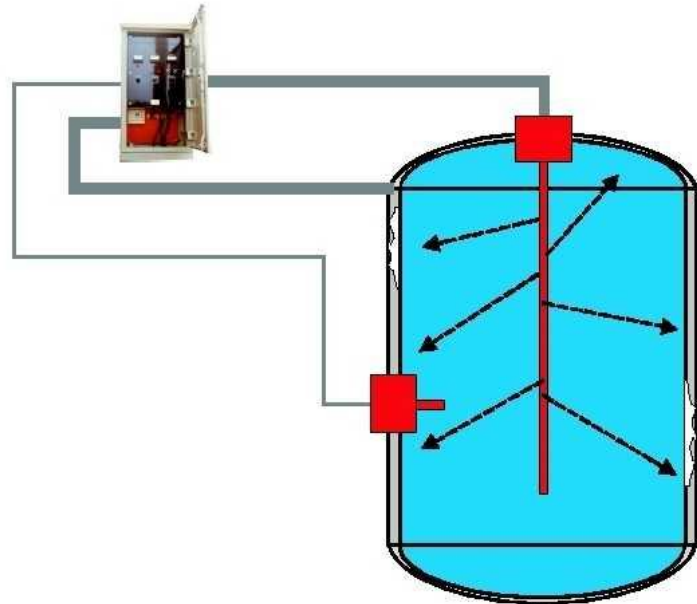


Figura 4 a

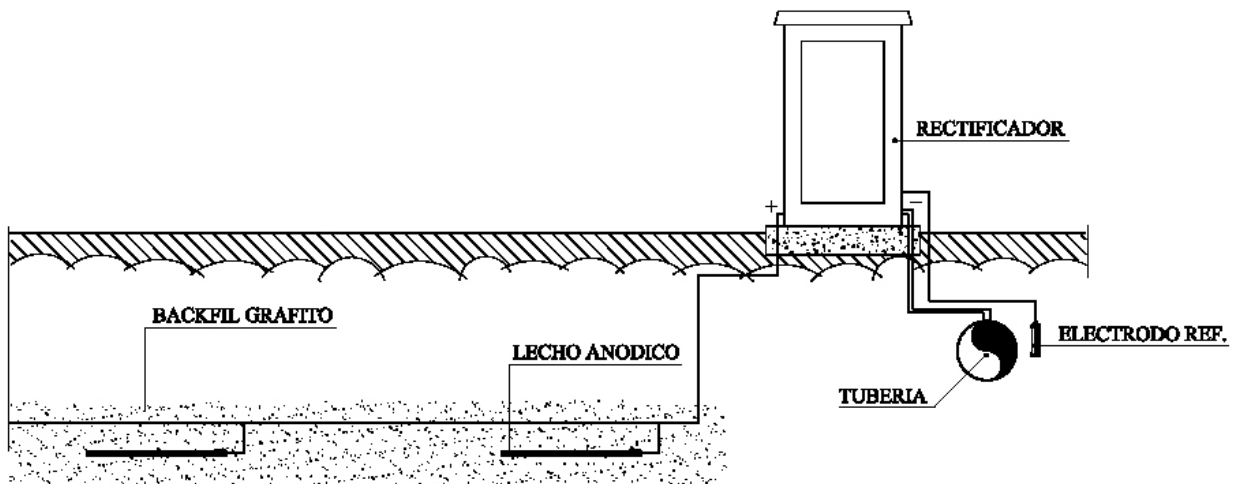


Figura 4 b

6.1. TIPOS DE ÁNODOS

Distinguimos entre ánodos *consumibles* y *permanentes*.

En realidad todos los ánodos se *gastan* en cierta manera al *sacar* corriente. Consideramos permanentes aquellos ánodos cuya pérdida de material por corrosión es despreciable.

- Ánodos consumibles son, principalmente, Fe y Al.
- Ánodos permanentes son, Grafito, FeSi, PbAg, TiPt, Ti Metal Mixed Oxides, (MMO) cerámicos, tántalo platinado, etc.

Los ánodos consumibles se utilizan al ser su coste inferior, y ser fácilmente sustituibles. Sirva de ejemplo la protección catódica de buques en armamento para lo que se suelen sumergir en el mar trozos de chatarra de gran disponibilidad en los astilleros conectados al positivo del rectificador.

En ocasiones también se utilizan carriles u otro tipo de chatarra enterrándolos, aunque los gastos de obra civil para su sustitución no hacen rentable el sistema si la intensidad a disipar es importante.

También se utilizan ánodos consumibles de aluminio en corriente impresa, en algunas aplicaciones en agua dulce caliente. Realizando la protección catódica de un depósito metálico, se consigue además un segundo efecto de tratamiento electrolítico del agua que consigue, con los productos de corrosión del aluminio, la protección contra la corrosión e incrustación de las tuberías de galvanizado del resto del circuito.

En general, los ánodos mas utilizados son los de tipo permanente. En instalaciones enterradas se suelen utilizar de titanio MMO, ferrosilicio o grafito, rodeados de un backfill que mejora sus condiciones de trabajo. (El backfill es un tipo de carbón que mejora la superficie de contacto, reduce la resistencia con el terreno y permite la difusión de los gases producidos en las reacciones anódicas).

Cuando los ánodos están sumergidos no llevan backfill, y suelen emplearse de titanio-platinado, tántalo-platinado, plomo-plata, plomo-platino, ferrosilico o titanio MMO.

También se utilizan ánodos continuos de polímeros y carbono, aunque tienen poca capacidad de salida de corriente.

La Tabla IV compara distintos tipos de ánodos para corriente impresa.

TABLA IV

CARACTERÍSTICAS		TIPO DE ÁNODOS				
	Ti Metal Mixed Oxides	Pt/Ti	Grafito	Pb/Ag	Fe/Si	magnetita
Densidad [gr/cm ³]	4-6	4-6	1-3	12	8	3-5
Densidad de corriente Normal [mA/cm ²]	80-100	30-80	0.1-0.4	6-18	1-2	8-10
[mg/A año]	4-5	6	250.10	68.10 ³	250.10 ³	1,5.10 ³

6.2. RECTIFICADORES

Según sea su modo de funcionamiento podemos distinguir entre rectificadores manuales o automáticos.

En estos últimos es un electrodo de referencia el que controla el sistema, midiendo constantemente el potencial de la estructura a proteger.