

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería

## Sistemas de Protección Catódica

Evaluación del desempeño de los sistemas de protección catódica por ánodos de sacrificio en los buques puestos en seco en el Astillero SPI S.A. de Mar del Plata

Autor:

**Fernando Javier D'Archivio**

Para optar al título de grado de:

**Ingeniero en Materiales**

Directora:

**Dra Silvia Simison**

Co-Director

**Dr. Anibal Cassanelli**

Mar del Plata, septiembre de 2011



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

### Resumen

La protección catódica por ánodos de sacrificio, en conjunto con el uso de distintos esquemas de pintura es el método más utilizado para el control de la corrosión en cascos de embarcaciones.

El cálculo de la masa de ánodos mínima necesaria para lograr una protección homogénea se realiza utilizando la Ley de Faraday. La masa dependerá del criterio de densidad de corriente utilizado. Se evaluaron dos criterios de diseño, el utilizado en el astillero S.P.I. S.A. y un criterio sugerido en bibliografía. El utilizado en el astillero local propone una división del casco en dos zonas (la popa y el resto del casco) y establece distintas densidades de corrientes de protección para cada zona. El criterio encontrado en bibliografía propone una densidad de corriente uniforme y efectúa una división en zonas similar a la anterior asignando un mayor porcentaje de ánodos al sector de popa.

Para mejorar el diseño de la protección contra la corrosión y extender la vida del buque, hay que prestar especial atención al consumo y distribución de los ánodos.

Desde el punto de vista práctico, la mejor manera de mejorar el criterio de diseño sería medir el consumo real de los ánodos durante las paradas de mantenimiento en dique seco efectuadas cada dos años aproximadamente; desafortunadamente ésta no es una práctica habitual. Normalmente para reducir los costos de permanencia en dique seco, los ánodos con cortados y descartados tan pronto como finalizan las tareas de limpieza y se colocan

nuevos ánodos repitiendo exactamente la cantidad y distribución de los mismos.

El objetivo del trabajo es estudiar la protección catódica de varios barcos para optimizar el diseño y mejorar la protección. Para ello se evaluó el consumo individual de los ánodos instalados y se lo comparó con el recomendado en la literatura. Por otro lado, en el laboratorio se evaluaron el potencial de corrosión y la eficiencia de los materiales utilizados como ánodos.

A partir de los datos obtenidos, se encontró que la distribución de los ánodos en dos zonas no corresponde con los consumos encontrados. Se propone un nuevo diseño, dividir el casco en cuatro zonas y distribuir la masa de ánodos en función del consumo, independientemente de la densidad de corriente de protección utilizada para calcular la masa de ánodos.

## Contenido

Objetivo del trabajo .....	6
Capitulo 1: Introducción.....	6
1.2 Corrosión.....	6
1.2.1. Descripción General.....	6
1.2.2 Potencial de electrodo: .....	7
1.2.3 Reacciones electroquímicas:.....	8
1.2.4 Ley de Faraday:.....	10
1.2.5 Polarización .....	11
1.2.5.1 Polarización por activación:.....	11
1.2.5.2 Polarización por concentración.....	13
1.3 Protección Catódica .....	15
1.3.1 Corrosión Galvánica.....	15
1.3.2 Protección catódica .....	17
1.3.2.1 Ánodos de sacrificio:.....	18
1.3.2.2 Corriente impresa:.....	19
1.3.3 Protección catódica de barcos .....	20
1.3.4 Mantenimiento de embarcaciones.....	21
1.3.5 Diseño .....	27
Capitulo 2: Procedimiento Experimental.....	29
2.1 Ensayos de laboratorio .....	29
2.1.1 Ensayo de eficiencia: .....	29
2.1.2 Potencial de corrosión: .....	32
2.2 Trabajo de campo.....	32
Capitulo 3: Resultados y Discusión .....	34
3.1 Laboratorio.....	34
3.2 Trabajo de campo .....	36
Capitulo 4: Comentarios finales .....	52
Capitulo 5: Conclusiones.....	53

# Sistemas de Protección Catódica

---

Referencias .....	54
Anexo .....	55

## Objetivo del trabajo

El objetivo del trabajo es evaluar la protección catódica instalada en diferentes barcos para optimizar el diseño y mejorar la protección.

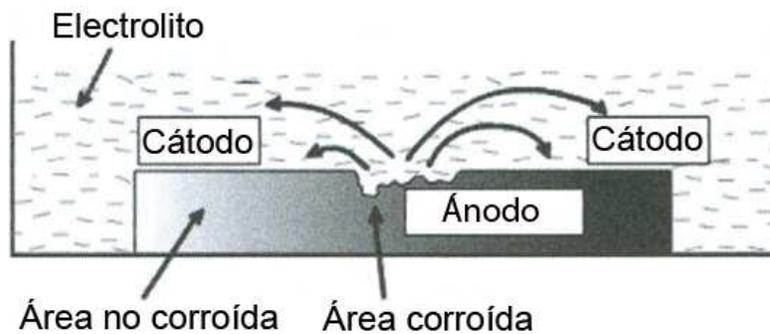
## Capítulo 1: Introducción

### 1.2 Corrosión

#### 1.2.1. Descripción General

Se define como corrosión al proceso natural de deterioro que sufren los materiales debido a reacciones químicas o electroquímicas con el medio que los rodea.

Casi todos los procesos corrosivos involucran la transferencia de carga. Para que la corrosión tenga lugar, es esencial la formación de una celda electroquímica [1]. Los componentes de dicha celda se muestran en la **Figura 1**



**Figura 1:** Celda electroquímica

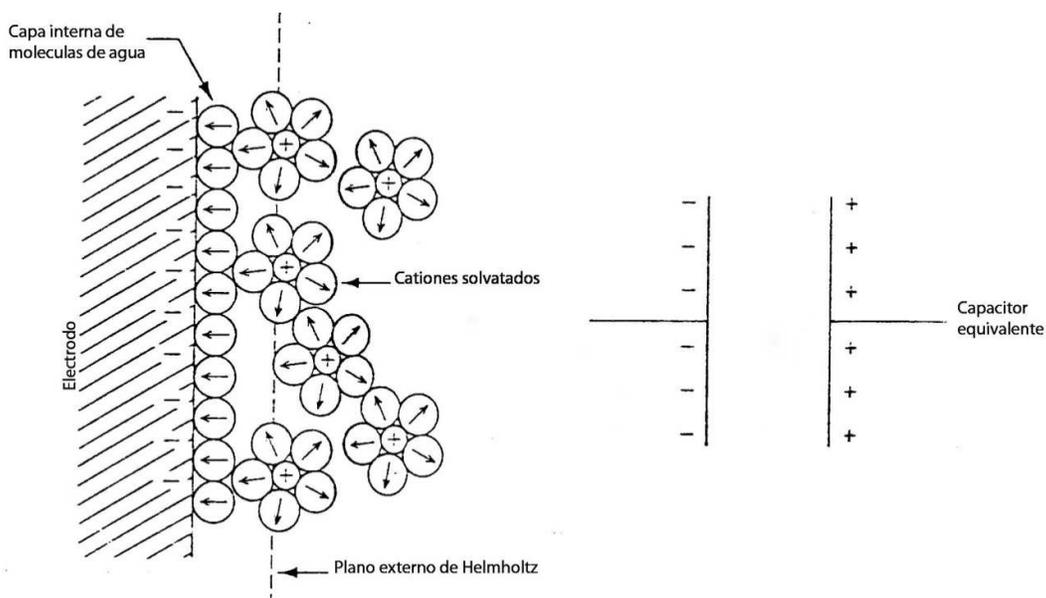
**Ánodo:** zona de la superficie donde los electrones son liberados. En el ánodo se lleva a cabo el proceso de oxidación. Los electrones se mueven a través del metal hacia la zona catódica.

Cátodo: zona de la superficie donde se produce la reducción y son consumidos los electrones provenientes del ánodo.

Electrolito: es la solución eléctricamente conductora que debe estar presente para que la corrosión ocurra. Las cargas positivas pasan desde el ánodo hasta el cátodo a través del electrolito.

### 1.2.2 Potencial de electrodo:

Los electrones libres del metal forman una interface compleja en contacto con una solución acuosa. Las moléculas de agua son polares ya que los átomos de H tienen una carga neta positiva mientras que el O posee carga neta negativa. Como consecuencia de esto, cuando el metal está cargado negativamente se forma una capa de moléculas de agua orientadas con los átomos de H hacia el metal, que impide el acercamiento de los iones del seno de la solución. Los iones en solución también son rodeados por una capa de moléculas de agua (solvatación) lo que los aísla aún más de la superficie conductora. Estos iones solvatados se ubican en una capa paralela a la superficie metálica llamada plano externo de Helmholtz, como se indica en la Figura 2.



**Figura 2:** Interfaz metal/medio

A esta disposición se la denomina doble capa eléctrica y se comporta experimentalmente como un capacitor [2, 3].

El campo eléctrico de esta estructura de doble capa, es la fuerza impulsora para la transferencia de carga influyendo así en las reacciones electroquímicas en la superficie.

### 1.2.3 Reacciones electroquímicas:

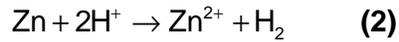
Consideremos como ejemplo de corrosión de zinc en ácido clorhídrico. El zinc reacciona con la solución ácida formando cloruro de zinc soluble y liberando burbujas de hidrógeno sobre la superficie mediante la siguiente reacción:



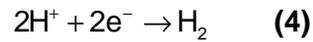
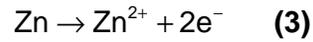
En forma iónica, esta reacción sería:

## Sistemas de Protección Catódica

---

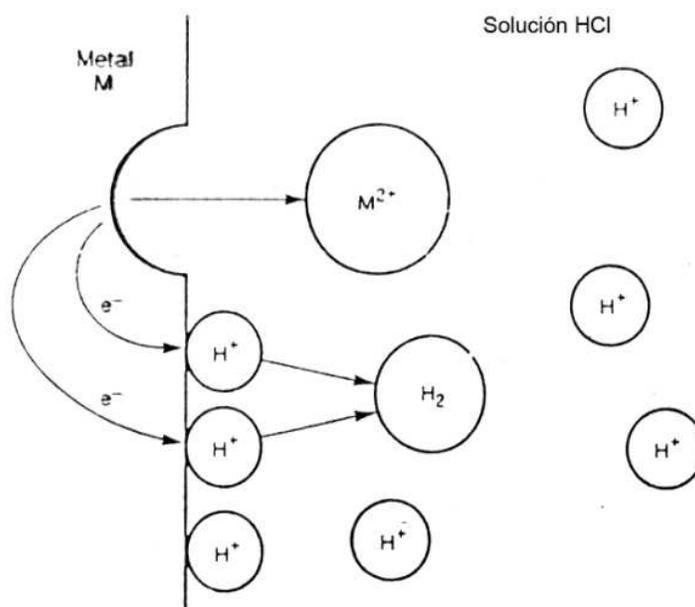


Esta reacción puede separarse en dos hemirreacciones:



La reacción (3) se define como reacción anódica, es una reacción de oxidación en la cual la valencia del zinc se incrementa de 0 a 2, liberando electrones. Mientras que (4) se define como reacción catódica, es una reducción en la cual el estado de oxidación del hidrogeno se reduce de 1 a 0, consumiendo electrones.

La reacción completa involucrando transferencia de cargas o intercambio de electrones se puede ver en la Figura 3. El metal se disuelve (ecuación 3) liberando electrones en el seno del metal, que migran a la superficie adyacente, donde reaccionan con los protones para formar hidrógeno atómico, que luego se combina para formar hidrógeno molecular.



**Figura 3:** Intercambio de electrones

Dado que las reacciones (3) y (4) ocurren a velocidades finitas, la acumulación de electrones en la interfaz metal/solución, debido a (4), genera un potencial negativo llamado polarización catódica. De la misma manera, la deficiencia de electrones debido a (3), produce un potencial positivo llamado polarización anódica. Sin embargo, ambos potenciales no pueden coexistir en una superficie conductora, lográndose un equilibrio a un potencial intermedio llamado **potencial de corrosión**  $E_{cor}$ . El potencial de corrosión depende tanto del metal como del electrolito ya que se ve afectado por la capacidad del metal para suministrar electrones y la facilidad de éstos de ser intercambiados en la reacción catódica.

### 1.2.4 Ley de Faraday:

Las reacciones electroquímicas producen y/o consumen electrones, la relación de proporcionalidad existente entre la corriente medida  $I$  y la masa

consumida durante la reacción electroquímica, se obtiene a partir de la Ley de Faraday [4,5,6]:

$$V = \frac{i}{n \cdot F} \quad (5)$$

Donde F es la constante de Faraday (96000 Coulombs/equivalente), n es el número de equivalentes intercambiados, i es la densidad de corriente y V es el potencial de corrosión. Entonces, la masa de metal consumido será:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot a}{n \cdot F} \quad (6)$$

Donde a es el número atómico, t es el tiempo, I es la corriente medida en A.

### 1.2.5 Polarización

Se define la polarización como el cambio del potencial de una semi-reacción con respecto al equilibrio debido al predominio sobre el electrodo de una semi-reacción de oxidación o reducción. Para la polarización catódica, los electrones son suministrados a la superficie causando que el potencial se mueva hacia valores negativos con respecto al potencial de equilibrio. Para la polarización anódica sucede lo contrario, los electrones son removidos de la superficie llevando el potencial a valores más positivos que el de equilibrio.

#### 1.2.5.1 Polarización por activación:

La polarización por activación se encuentra cuando el control sobre la velocidad de reacción está determinado por la transferencia de carga en la semi-reacción de oxidación o reducción, por lo que también se la denomina polarización por transferencia de carga.

## Sistemas de Protección Catódica

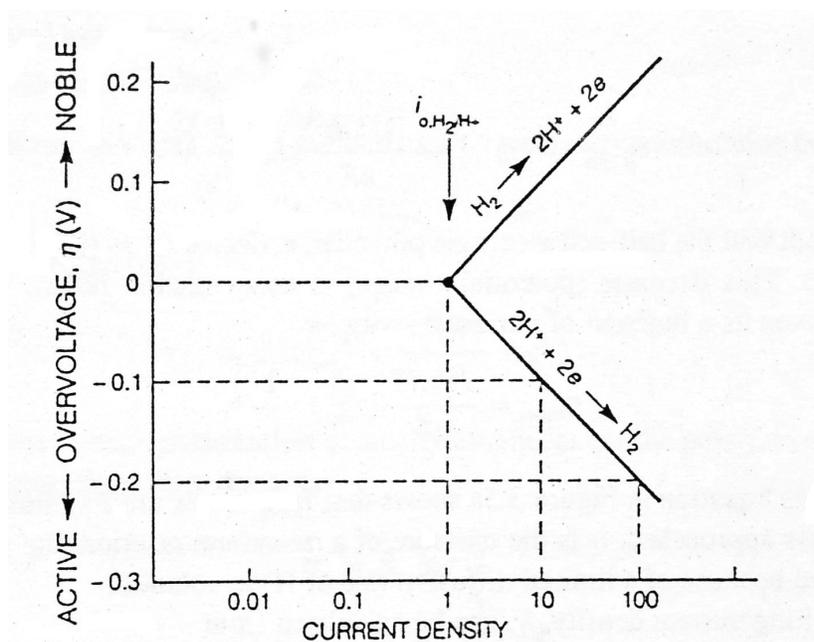
La relación entre la polarización por activación y la velocidad de reacción representada por la densidad de corriente  $i$ , está dada para sobre potenciales altos, por la ecuación de Tafel:

$$\eta_a = \beta_a \cdot \log \frac{i_a}{i_0} \quad (7)$$

Para polarización anódica y

$$\eta_c = \beta_c \cdot \log \frac{i_c}{i_0} \quad (8)$$

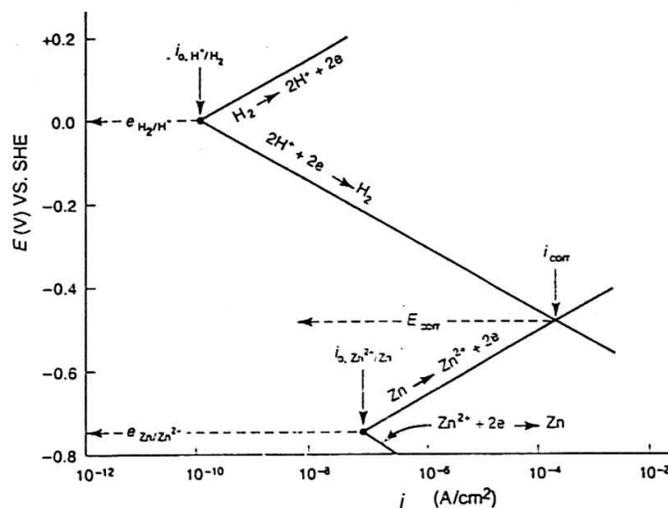
para polarización catódica. Examinando las ecuaciones (7) y (8), se observa que el comportamiento del sobrepotencial  $\eta$  versus  $\log i$  es lineal como se observa en la Figura 4.



**Figura 4:** Polarización por activación

En la Figura 5 se observa la polarización anódica y catódica para zinc en medio ácido, aunque ambas semi-reacciones tienen su propio potencial de

electrodo y densidad de corriente de intercambio, éstos varían hasta alcanzar el potencial de estado estacionario ( $E_{\text{corr}}$ ). A  $E_{\text{corr}}$ , también llamado **potencial mixto** las velocidades de las reacciones anódica y catódica son iguales y la velocidad de disolución del ánodo es igual a  $i_{\text{corr}}$ .



**Figura 5:** Potencial mixto

### 1.2.5.2 Polarización por concentración

La polarización por concentración aparece cuando la cantidad de  $H^+$  disponible para reaccionar con el metal disminuye y no es suficiente para mantener la corriente. Cuando la velocidad de reducción aumenta, la concentración va haciéndose cada vez menor hasta que se hace cero alcanzándose una velocidad límite.

Esta velocidad límite, determina una corriente límite está que está expresada por la ecuación (9);

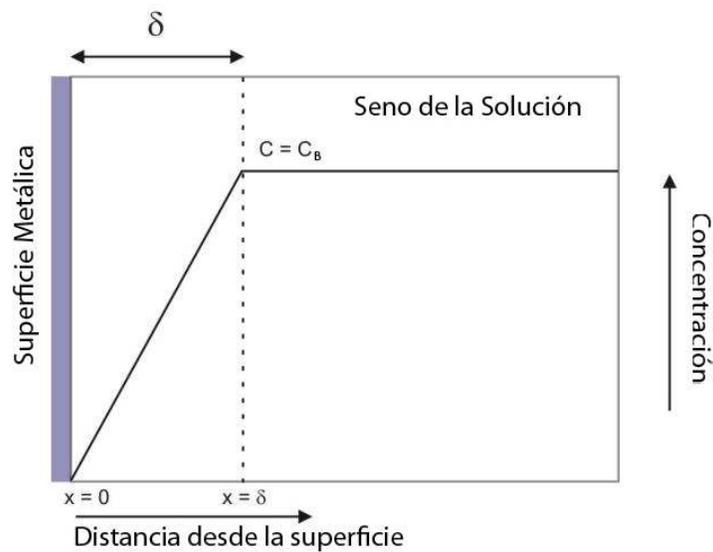
$$i_L = \frac{D \cdot n \cdot F \cdot C_B}{\delta} \quad (9)$$

## Sistemas de Protección Catódica

---

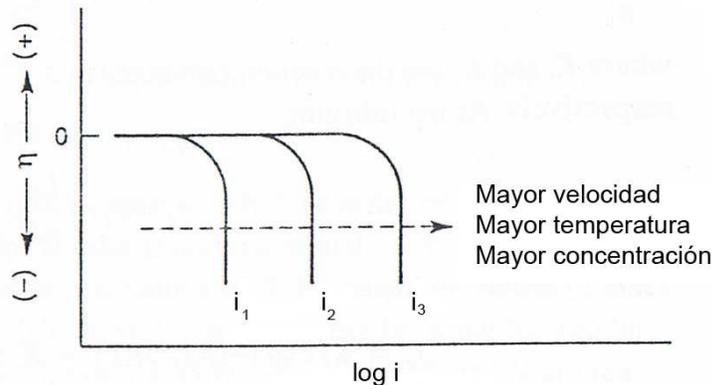
Donde  $n$  y  $F$  fueron definidos previamente (ecuación 5),  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie que se reduce y  $\delta$  es el espesor de la capa difusional y  $C_B$  es la concentración en el seno de la solución.

En la Figura 6 se observa una aproximación lineal de la concentración de  $H^+$  con respecto a la distancia de la superficie de reacción. A altas velocidades de reacción, ésta varía entre 0 sobre la superficie y  $C_B$ .



**Figura 6:** Concentración de  $H^+$  cerca de la superficie

En la Figura 7 se observa la influencia de las distintas variables sobre la corriente límite  $i_L$ .



**Figura 7:** Efecto de las variables externas

Así,  $i_L$  aumenta al aumentar la concentración de la solución  $C_B$ ; al elevarse la temperatura ya que aumenta el coeficiente de difusión  $D$ ; y a mayor agitación ya que disminuye el espesor de la capa difusional  $\delta$ .

### 1.3 Protección Catódica

#### 1.3.1 Corrosión Galvánica

La corrosión galvánica ocurre cuando dos metales con diferentes **potenciales de corrosión** son puestos en contacto metal-metal en presencia de un electrolito corrosivo.

La fuerza impulsora para la corrosión galvánica es la diferencia de potencial entre los materiales. Entre los dos materiales diferentes conectados a través de un electrolito, el menos noble se convertirá en ánodo y tenderá a corroerse a mayor velocidad que si estuviera aislado.

La tendencia de un material a corroerse en una celda galvánica está determinada por su posición en la serie galvánica de metales y aleaciones. En la serie galvánica, un metal tiende a corroerse cuando es conectado a otro

## Sistemas de Protección Catódica

metal más catódico que él. Cuanto más separados están los metales en la serie, mayor será la tendencia a la corrosión del metal anódico.

En las cuplas galvánicas, el potencial de la cupla siempre se encuentra entre los potenciales de corrosión de los dos metales desacoplados.

En la Figura 8 se puede observar un esquema de la polarización en una celda galvánica entre dos metales M (ánodo) y N (cátodo).

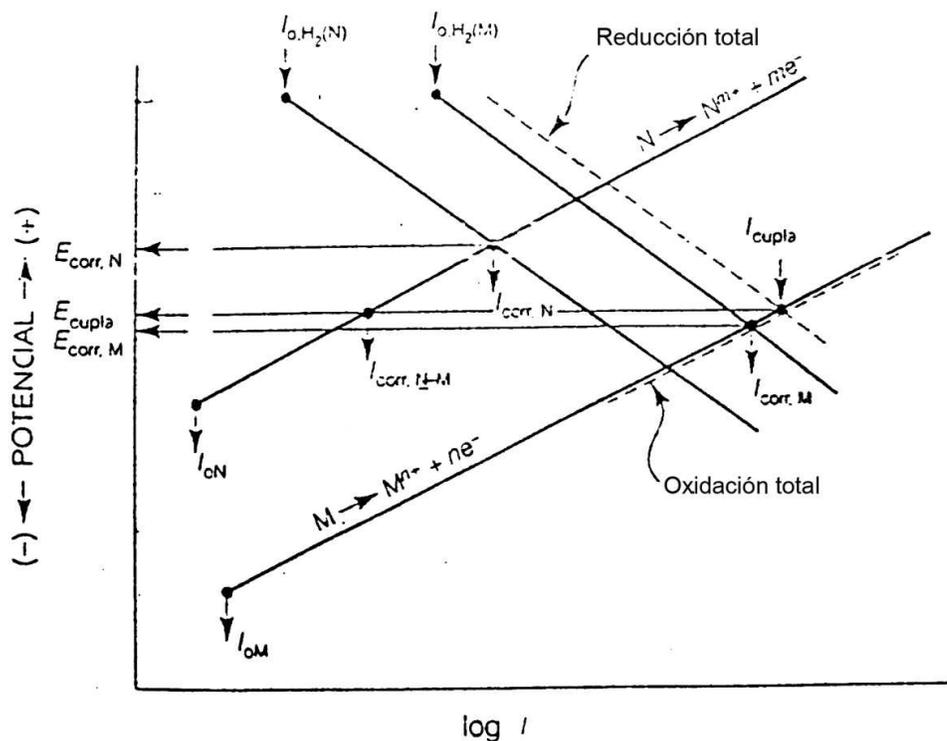


Figura 8: Cupla galvánica

Los potenciales de corrosión de los dos metales desacoplados son  $E_{corr, N}$  y  $E_{corr, M}$ . Una vez acoplados, el potencial de la cupla se determina en el punto en el cual la oxidación total es igual a la reducción total de acuerdo a la teoría del potencial mixto  $E_{cupla}$ . A este potencial, la corriente de corrosión del cátodo (N) disminuye desde  $i_{corr, N}$  hasta  $i_{corr, N-M}$  mientras que  $i_{corr, M}$  aumenta hasta  $i_{corr, M-N}$ . En una cupla galvánica la velocidad de corrosión del metal más activo, el

ánodo, siempre aumenta, mientras que la del más noble, el cátodo, siempre disminuye.

Este es el principio de funcionamiento de la protección catódica por ánodos de sacrificio, ya que si acoplamos a una pieza de acero (cátodo) con un metal más activo como aluminio, magnesio o zinc (ánodo) estaríamos protegiendo la pieza a expensas de disolver el ánodo.

### 1.3.2 Protección catódica

En la Figura 9 se muestra un diagrama de zinc en medio ácido, se ven el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión. Si la densidad de corriente máxima admisible para la estructura es  $i_{adm}$ , entonces se deberá modificar el potencial hasta alcanzar el valor  $E_{prot}$  denominado potencial de protección. Para poder alcanzar este potencial se debe aplicar una corriente externa que compense la velocidad de la reacción catódica. Esta corriente se puede suministrar de dos formas distintas: conectando la estructura a proteger a un material cuyo potencial de corrosión en ese medio sea más negativo que el potencial de protección ó conectando la estructura a una fuente de corriente continua. El primer método se llama protección catódica por ánodos de sacrificio y el segundo, protección catódica por corriente impresa [7,8,9].

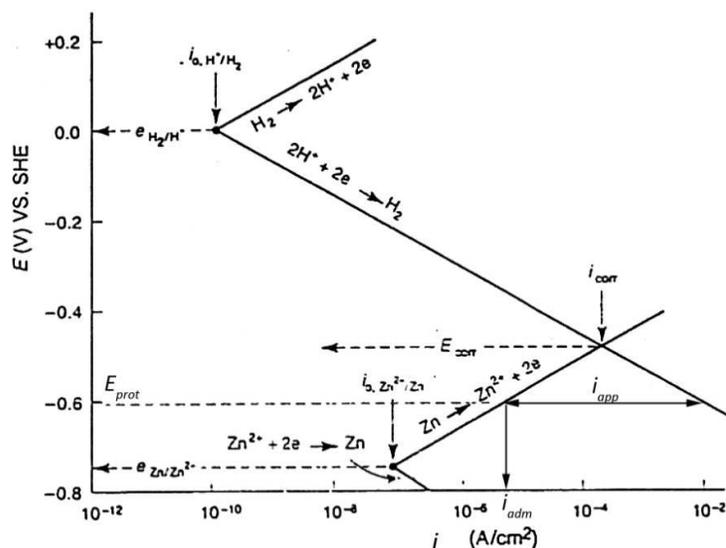


Figura 9: Protección catódica

### 1.3.2.1 Ánodos de sacrificio:

La posibilidad de uso de los ánodos de sacrificio está limitada por sus características electroquímicas. Se debe evitar la pasivación de los ánodos. Los ánodos deben poseer una polarizabilidad tan baja como sea posible para que las pequeñas fluctuaciones en el potencial afecten lo menos posible a la corriente de salida. Los potenciales de corrosión de los materiales para ánodos de sacrificio se muestran en la **Tabla 1**. Su consumo debe ser homogéneo y deben tener una alta eficiencia, de aproximadamente un 95% [10]. Entendiéndose por Eficiencia de los ánodos a la relación entre la masa consumida y la corriente efectivamente entregada para la protección.

Tabla 1: Potenciales de corrosión de materiales para ánodos

Material	Potencial de corrosión [V vs SHE]
Aluminio	-1.05
Zinc	-1.1

Las ventajas de la utilización de ánodos de sacrificio son que no requieren una fuente de energía externa para funcionar, lo que hace que el mantenimiento del sistema sea muy poco o nulo, los ánodos son relativamente fáciles de instalar y la sobreprotección no causa daños ni interfiere con estructuras cercanas.

Las desventajas son la limitación en la corriente de salida, la necesidad de un buen recubrimiento en la estructura a proteger para minimizar el área expuesta y disminuir el costo del sistema, y la falta de control sobre la corriente de salida que en caso de variación de las condiciones de operación (ruptura del recubrimiento, aumento de la velocidad de flujo, etc.) pueden dejar a la estructura desprotegida [11].

### 1.3.2.2 Corriente impresa:

Otra forma de proteger catódicamente una estructura, es conectándola eléctricamente a una fuente de corriente continua a través de un ánodo dispensor. Esta fuente está formada por un transformador, que adecua el potencial de salida a los requerimientos de la estructura y un rectificador, que convierte la corriente alterna de salida del transformador en corriente continua. La magnitud de la corriente de salida del equipo puede ser controlada automáticamente o en forma manual por un operador, en respuesta a un monitoreo constante del potencial de la estructura con respecto a un electrodo de referencia.

El material utilizado en los ánodos dispensores debe tener no sólo una solubilidad tan baja como sea posible sino que también debe ser resistente al impacto, vibraciones y abrasión. También debe ser un buen conductor eléctrico para mejorar la eficiencia del sistema.

Hay dos tipos de ánodos, los anódicamente estables como los metales nobles (platino, etc.) y los anódicamente pasivables que forman una película de óxido conductor sobre su superficie. El más utilizado es el titanio platinizado, en

el cual el titanio provee la resistencia mecánica y el recubrimiento de platino una alta resistencia a la corrosión y al desgaste.

Las ventajas de la utilización de este tipo de protección, son que la protección es dinámica permitiendo ajustarse a las necesidades de cada estructura en el tiempo de funcionamiento brindando siempre la protección óptima.

Las desventajas son el alto costo inicial de los equipos y la posibilidad de sobreproteger la estructura produciendo el deterioro del recubrimiento, agravando el daño.

### 1.3.3 Protección catódica de barcos

El control del daño ocasionado por la corrosión es de vital importancia en las estructuras marinas debido a la constante exposición a un ambiente agresivo.

En el caso de los barcos, se utiliza una combinación de pinturas y protección catódica para reducir el daño por corrosión. La pintura se utiliza como protección primaria aislando el casco del barco del ambiente corrosivo marino, o al menos disminuyendo el área expuesta al medio.

El esquema de pintura aplicado a cada barco se decide en forma conjunta entre el armador y el proveedor de las pinturas. La preparación de la superficie a pintar es un factor muy importante ya que la calidad y duración del recubrimiento depende en gran medida del estado del casco. El tratamiento de la superficie lo determina el inspector de pintura del proveedor en función del estado de la superficie y del esquema de pintura a aplicar.

El deterioro de la pintura con el tiempo, ya sea por envejecimiento, daño mecánico o daño biológico aumenta considerablemente la corrosión del casco. Por este motivo se utiliza la protección catódica como sistema de protección secundaria.

De los dos sistemas de protección presentados antes, corriente impresa y ánodos de sacrificio, el más utilizado en las embarcaciones de pesca es el de protección catódica por ánodos de sacrificio.

### 1.3.4 Mantenimiento de embarcaciones

Durante las operaciones de mantenimiento en dique seco realizadas aproximadamente cada dos años, los barcos son retirados del agua mediante un sistema de muelle levadizo llamado "Syncrolift". La operación comienza con la colocación de una cama sobre la que será apoyado el barco, que posee ruedas para poder mover el conjunto. Luego el muelle se hunde en el agua hasta alcanzar una profundidad mayor al calado del buque para permitir el ingreso de éste. En la **Figura 10** se puede ver la maniobra de atraque del buque.



**Figura 10:** Maniobra de ingreso al dique seco

Una vez que el buque se encuentra centrado sobre la cama, se procede a amarrar la embarcación a la plataforma y se comienza a izar el conjunto hasta sacarlo del agua. En la **Figura 11** se puede observar la operación finalizada.



**Figura 11:** Barco en dique seco

En  
la



**Figura 12** se muestra en detalle el estado de la chapa del casco y de los ánodos de sacrificio previo al lavado con agua a presión para remover el material orgánico adherido a la superficie.



**Figura 12:** Estado del casco previo al lavado

Una vez finalizada la limpieza, se traslada al barco hasta la ubicación donde será realizado el trabajo de carenado y calderería. En esta etapa se realiza la extracción de los ánodos de sacrificio. En la **Figura 13** se puede observar el estado de la chapa, la pintura y los ánodos de sacrificio.



**Figura 13:** Estado del casco después del lavado

Una vez finalizada la remoción de los ánodos, se procede al arenado del casco para aplicar luego el esquema de pintura que corresponda. Al finalizar esta etapa, se colocan los ánodos nuevos como se ve en la **Figura 14**. Éstos se colocan en forma simétrica.



**Figura 14:** Protección catódica instalada

### 1.3.5 Diseño

Uno de los criterios de diseño encontrado en bibliografía, establece que la densidad de corriente requerida es de  $30 \text{ mA/m}^2$  para todo el casco [3]. Este valor de corriente asegura una masa de reserva de aproximadamente el 20 %. La distribución de los ánodos para lograr un consumo homogéneo se logra colocando el 25 % de la masa calculada en la popa y el resto se distribuye uniformemente en el resto de la obra viva (zona del casco en contacto con el agua).

## Sistemas de Protección Catódica

---

A nivel local [12,13], se establece que la corriente requerida para lograr la protección de la zona de popa (tercio posterior del casco del barco) es de 50 mA/m<sup>2</sup> y mientras que es de 20 mA/m<sup>2</sup> para el resto del casco. De esta forma también se establece un esquema de distribución de la masa de ánodos.

Independientemente del criterio utilizado, para calcular la masa de ánodos se utiliza la ecuación (9):

$$M = \frac{i \cdot A \cdot L \cdot 8760}{Q_r \cdot ef \cdot U} \quad (9)$$

Donde:      i: densidad de corriente requerida [A/m<sup>2</sup>]  
              A: Área [m<sup>2</sup>]  
              L: Vida [años]  
              Q<sub>r</sub>: Capacidad [A×h/kg]  
              ef: eficiencia %  
              U: Factor de uso

## Capítulo 2: Procedimiento Experimental

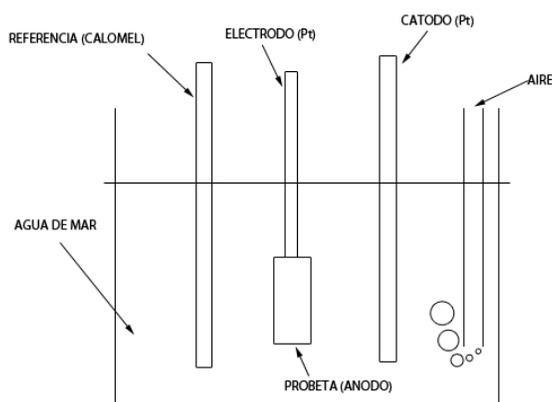
### 2.1 Ensayos de laboratorio

Se realizaron ensayos de laboratorio para determinar la eficiencia de los ánodos de sacrificio y se determinó el potencial de corrosión de los ánodos.

Se tomaron muestras de los ánodos de cada barco. Las probetas fueron identificadas utilizando un número de 3 dígitos, el primero identifica el barco y los dos siguientes el número de probeta. Se trató de obtener un mínimo de dos probetas por barco pero no siempre fue posible debido a la falta de material.

#### 2.1.1 Ensayo de eficiencia:

Para determinar la eficiencia del material se realizó un ensayo galvanostático según norma NACE TM0190-98 [14] en una celda electroquímica utilizando agua de mar como electrolito y burbujeo de aire para lograr la saturación. La Figura 15 muestra el diagrama de la celda empleada, se utilizó un recipiente de aproximadamente 2.2 l de capacidad, el contacto eléctrico con el ánodo fue realizado a través de una varilla roscada de titanio de 5 mm de diámetro, como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino y como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Calomel saturado (SCE).

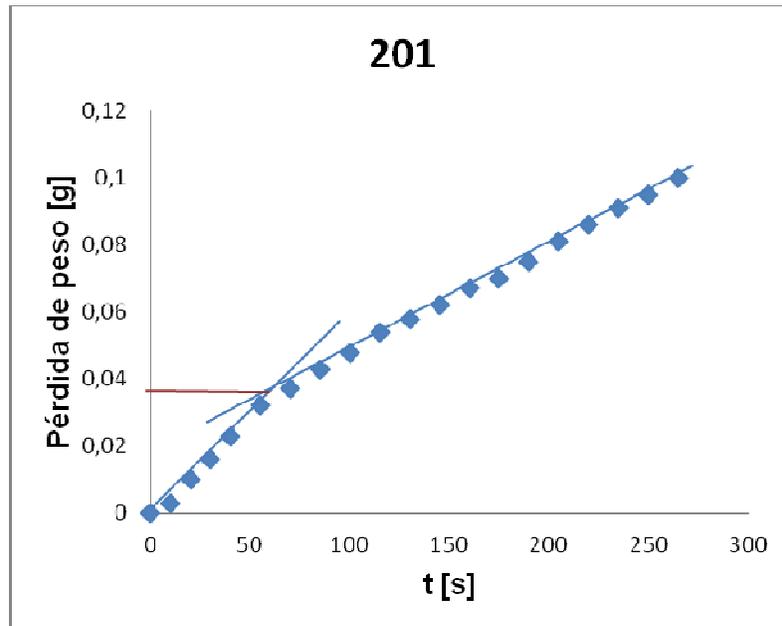


**Figura 15:** Celda utilizada para medir eficiencia.

Las probetas fueron limpiadas antes de realizar el ensayo utilizando acetona en un limpiador ultrasónico. El ensayo se realizó utilizando una densidad de corriente de  $6.2 \text{ A/m}^2$  durante 24 horas.

Luego de transcurrido ese tiempo, las probetas fueron extraídas y se realizó una limpieza mecánica con cepillo. El proceso de limpieza continuó según lo recomendado por la norma ASTM G1-03 [15]. Éste consiste en realizar una limpieza química de la probeta mediante una solución que disuelva los productos de corrosión preferencialmente. Para las probetas del zinc, la solución de limpieza utilizada fue preparada utilizando 100 g de persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) disuelto en agua para formar 1000 mL de solución. Para las probetas de aluminio se utilizó ácido nítrico concentrado.

Luego de extraídas, las probetas fueron sumergidas en la solución de limpieza durante 15 segundos las de zinc y 5 segundos las de aluminio, enjuagadas en agua destilada, secadas en aire caliente y pesadas. El proceso fue repetido varias veces hasta observar un cambio en la pendiente de la curva de pérdida de peso. Este cambio es una indicación de que todos los productos de corrosión fueron eliminados, comenzando la disolución del metal base, y en consecuencia, es el peso final utilizado para calcular la eficiencia. La Figura 16 muestra un ejemplo de los datos obtenidos al realizar la limpieza química.



**Figura 16:** Limpieza química

El peso final de las probetas fue determinado pesando la probeta luego de la remoción mecánica de los depósitos formados durante el ensayo, y restándole la pérdida de peso ocurrida durante la limpieza.

La eficiencia fue determinada teniendo en cuenta la carga entregada por el potencióstato y la carga suministrada por el consumo de la probeta:

$$Q_{\text{potenciostato}} = I \cdot t = i \cdot A \cdot t$$

$$m_{\text{probeta}} = \frac{I \cdot t \cdot PA}{n \cdot F} \Rightarrow Q_{\text{probeta}} = \frac{m \cdot F \cdot n}{PA}$$

Donde I=corriente [A]

t=tiempo [s]

PA=peso atómico [g/mol]

$$PA_{Zn} = 65.4 \text{ g/mol}$$

$$PA_{Al} = 27 \text{ g/mol}$$

n= número de equivalentes

$$n_{Zn} = 2$$

$$n_{Al} = 3$$

F= constante de Faraday= 96500 C/mol

La eficiencia fue calculada como el cociente entre la carga entregada por el equipo y la carga debida a la disolución de la probeta.

### 2.1.2 Potencial de corrosión:

El potencial de corrosión fue determinado sumergiendo las probetas en agua de mar y midiendo el potencial con un voltímetro. La duración del ensayo fue de una semana.

## 2.2 Trabajo de campo

El trabajo de campo realizado consistió en hacer un relevamiento e identificación de los ánodos de sacrificio del buque previo a su extracción. Los ánodos fueron extraídos utilizando oxicorte y fueron identificados inmediatamente para ser pesados al finalizar la operación de extracción.

Una vez finalizada la extracción de los ánodos se realizó el pesaje de cada uno tabulando los resultados para su posterior procesamiento. Como fue explicado en la página 23, los ánodos son colocados simétricamente, al extraerlos se identifica a los ánodos simétricos para luego de pesarlos promediar su consumo.

Durante el presente trabajo fueron relevados siete barcos identificados como BPF01 al 07, en la **Tabla 2** se pueden observar las características generales y la actividad de los mismos.

**Tabla 2:** Información general

Barco	Área Mojada [m <sup>2</sup> ]	Actividad	Material del Ánodo
BPF01	612	Pesca	Aluminio
BPF02	450	Pesca	Zinc
BPF03	131	Pesca	Zinc
BPF04	220	Remolcador	Zinc
BPF05	250	Pesca	Zinc
BPF06	160	Pesca	Zinc
BPF07	230	Pesca	Zinc

El consumo de los ánodos fue obtenido comparando los pesos obtenidos de los ánodos extraídos con la información suministrada por el proveedor local sobre el peso inicial de los ánodos.

## Capítulo 3: Resultados y Discusión

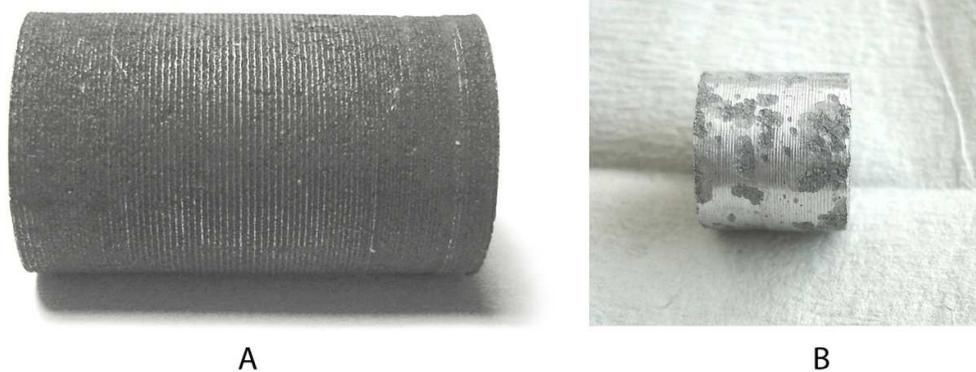
### 3.1 Laboratorio

Los resultados obtenidos del ensayo de eficiencia se muestran en la Tabla 3, se puede observar una marcada diferencia de eficiencia en las muestras 101 y 102 con respecto al resto.

**Tabla 3:** Resultados del ensayo de eficiencia

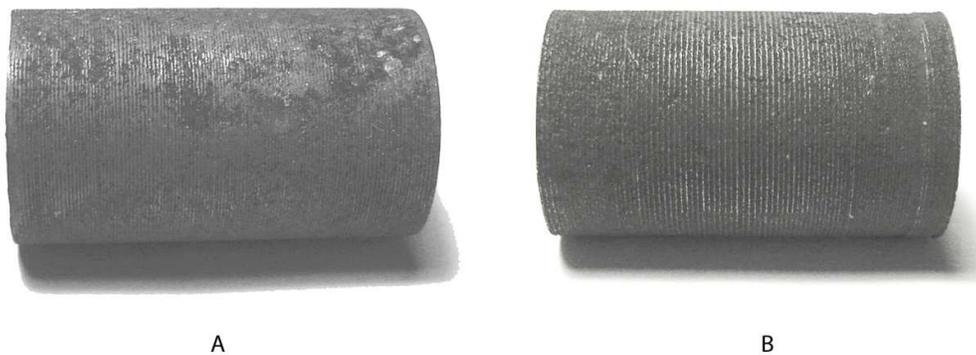
Probeta	Peso Inicial [g]	Peso Final [g]	Tiempo [s]	Consumo [g]	Q <sub>m</sub> [C]	Q <sub>p</sub> [C]	Eficiencia [%]
101	4.527	4.451	71790	0.076	814.89	361.42	<b>44</b>
102	4.43	4.318	85020	0.112	1200.89	441.54	<b>37</b>
201	24.854	24.577	82870	0.277	817.45	708.55	<b>87</b>
301	22.251	21.939	80440	0.312	920.73	635.67	<b>69</b>
302	22.246	21.918	85450	0.328	967.95	665.15	<b>69</b>
401	23.181	22.9	89910	0.281	829.25	740.76	<b>89</b>
402	23.463	23.216	83850	0.247	728.91	688.54	<b>94</b>
501	22.36	22.093	86000	0.267	787.94	727.36	<b>92</b>
601	27.215	26.886	84890	0.329	970.9	772.88	<b>80</b>

En la Figura 17 se muestra en detalle la comparación entre dos probetas de distintos materiales, se observa que la probeta de aluminio (B) presenta claramente evidencia de ataque localizado mientras que la probeta de zinc (A) muestra corrosión generalizada. Este ataque localizado hace que se pierda masa sin disolver, lo que disminuye la eficiencia.



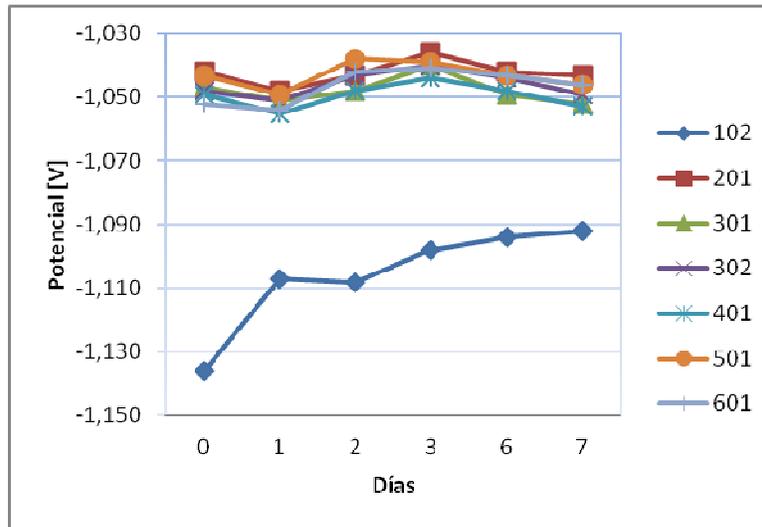
**Figura 17:** Comparación entre probetas de Zn (A) y Al (B)

En la Figura 18 se observa en detalle la comparación entre dos probetas de zinc, la de menor eficiencia (A) vs. la de mayor eficiencia (B), se observa que la (A) muestra un ataque heterogéneo lo que disminuye su eficiencia.



**Figura 18:** Probetas de distinta eficiencia: (A) 69% y (B) 94%

Los resultados del ensayo de potencial de corrosión se muestran en la Figura 19, y se observa que están dentro de los valores esperados.



**Figura 19:** Potencial de corrosión

## 3.2 Trabajo de campo

Los valores de consumo de los ánodos (individualizados por su ubicación y promediando los consumos de los ánodos ubicados en posiciones simétricas) obtenidos para todos los buques se listan en las Tablas 3 a 9. Para mayor claridad se marcan con rojo los ánodos de popa.

## Sistemas de Protección Catódica

BPF01

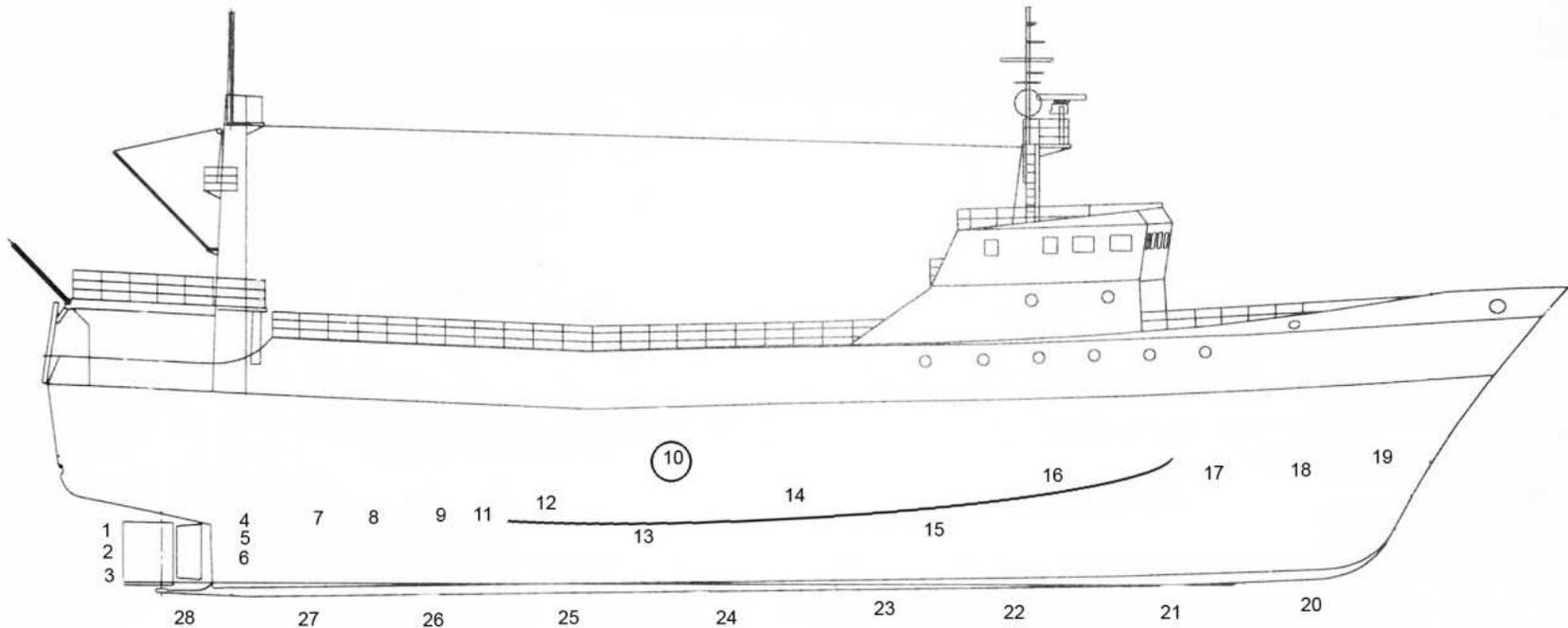
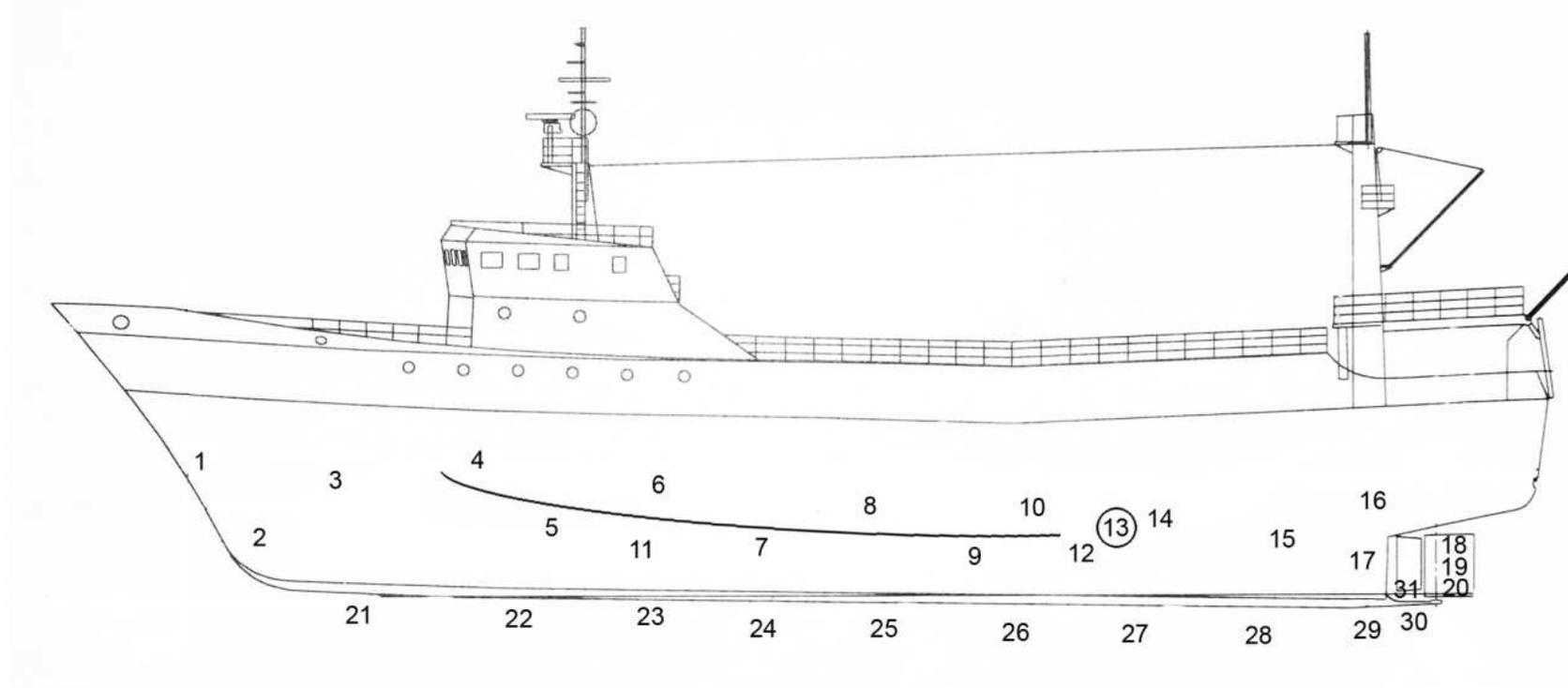


Tabla 4: Consumos BPF01 (entre 12.65 % y 58.07 %)

Ánodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Consumo [kg]	2.2	1.4	2.1	1.7	1.3	1.7	1	1	1.4	0.5	1.9	1.8	1.9	1.8	1.7	1.2	1.9	0.9	1.6	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8	0.8	0.8
Consumo [%]	55.3	35	51.2	42.3	31.6	42.4	25	25.8	33.7	12.7	46.4	44.3	48.2	43.9	41.4	31	48.5	23.5	40.7	53	50.4	44.3	41.9	43.3	51.4	55.5	58.1	56.3

## Sistemas de Protección Catódica

BPF02

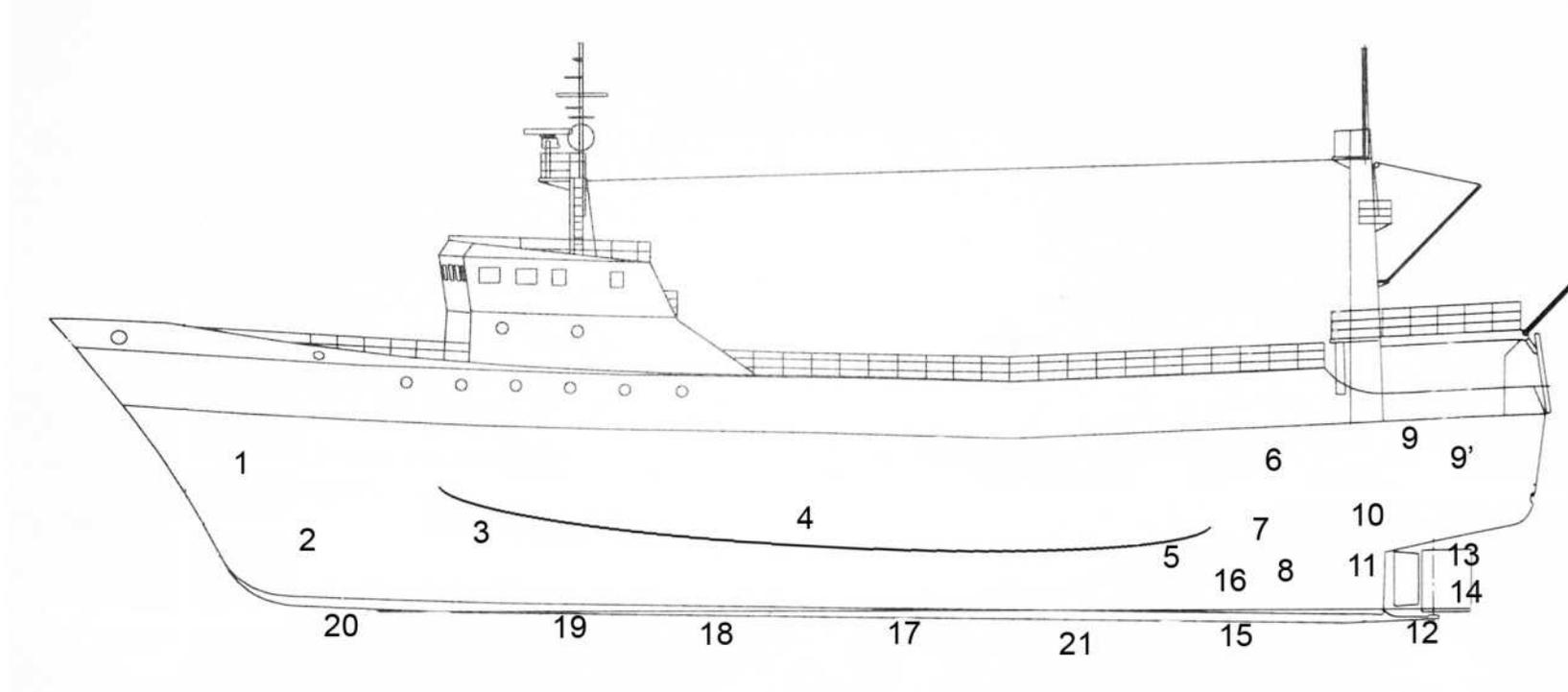


**Tabla 5: Consumos BPF02 (entre 11 % y 100 %)**

Ánodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Consumo [kg]	4.3	4.1	4.1	4.7	0.7	3.9	1.8	4.1	2.7	1.9	2.7	3.1	1.1	3.3	3.1	3.2	3.8	4.2	4.3	4.6	4	2.8	1.4	3.1	1.3	2.1	2.4	3.4	4.6	6	4.4
Consumo [%]	70.8	68.6	68	78.6	11	64.4	29.7	67.8	45.4	31.3	45.6	50.8	17.6	54.7	51.9	53.9	62.5	69.2	71.9	77.2	65.9	47.4	23.3	50.9	20.8	34.1	40.4	55.9	76.5	100	73.2

## Sistemas de Protección Catódica

BPF03

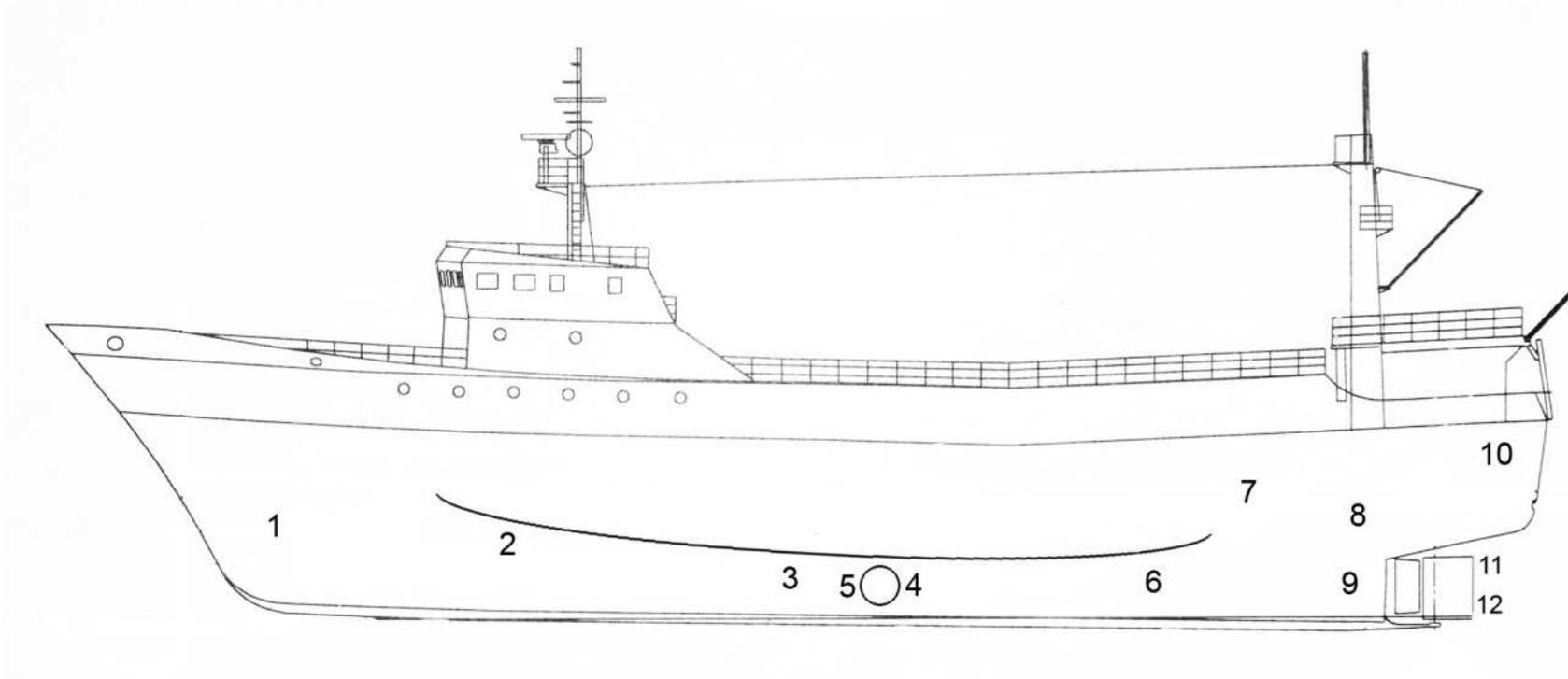


**Tabla 6: Consumos BPF03 (entre 7.3 % y 51.3 %)**

Ánodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9'	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Consumo [kg]	1.2	1.3	1.6	1	0.8	0.8	0.4	0.7	1.4	1.5	0.9	1.5	2.2	1.8	1.9	0.4	2.6	0.7	0.9	1	1.2	0.7
Consumo [%]	24.7	26	32.2	20.7	15.6	15.5	7.3	14.3	28.4	29.2	17.1	30.3	43.1	35.4	37.1	8.7	51.3	14.3	17.4	20.7	23.8	14.1

## Sistemas de Protección Catódica

BPF04

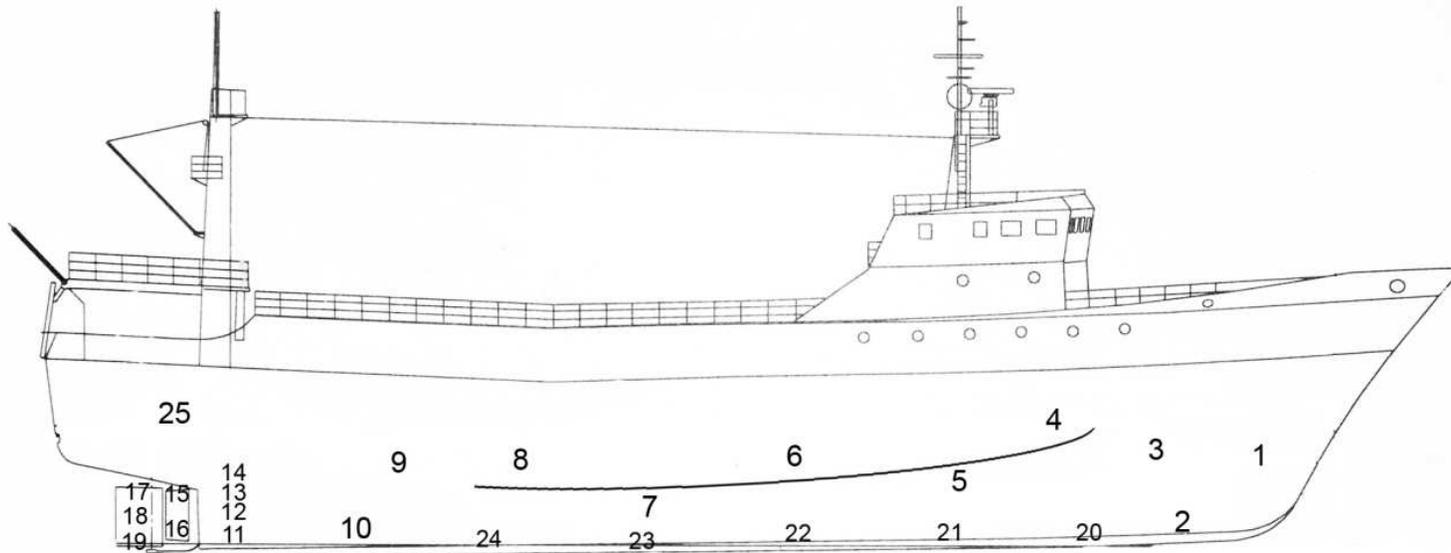


**Tabla 7: Consumos BPF04 (entre 9.8 % y 42.1 %)**

Ánodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Consumo [kg]	1.4	1.2	1.1	3.9	4.2	1.2	1	1.2	1.7	1.4	1.4	1.5
Consumo [%]	14.4	12	10.5	38.8	42.1	12	9.8	12	17	14.2	13.6	15.4

## Sistemas de Protección Catódica

BPF05

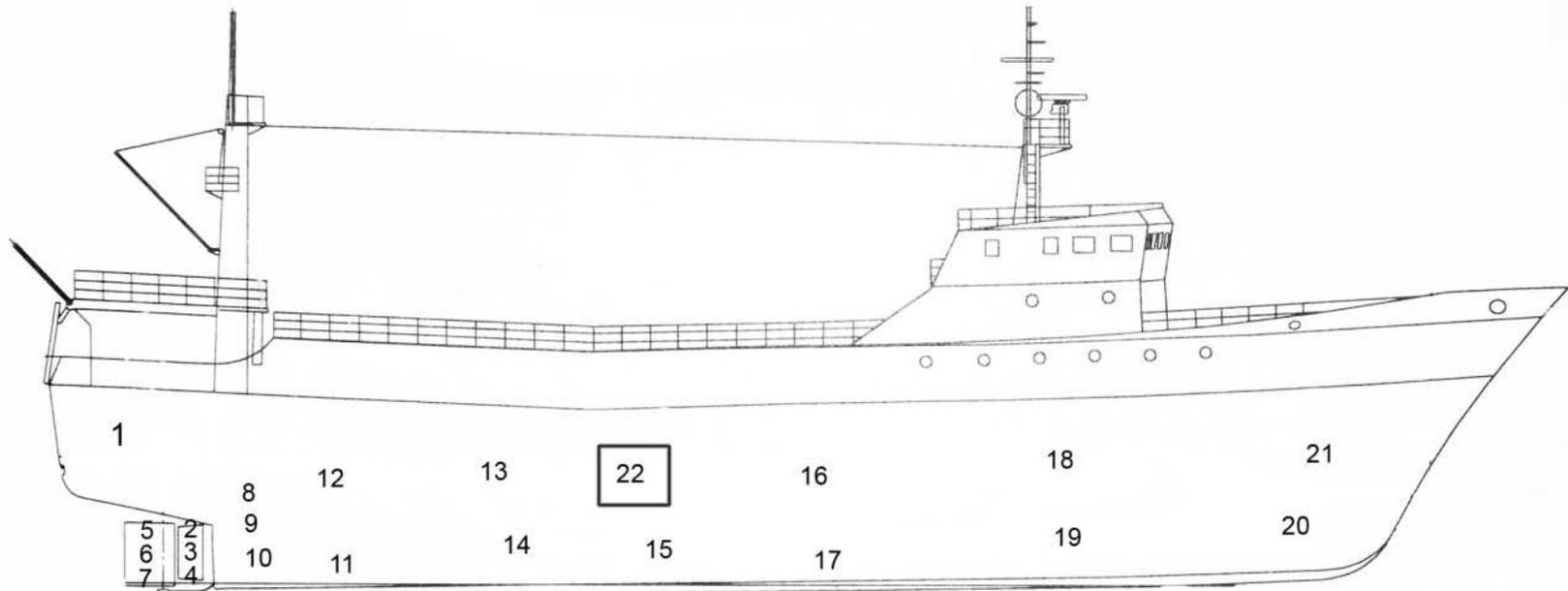


**Tabla 8: Consumos BPF05 (entre 15.7 % y 76.6 %)**

Ánodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Consumo [kg]	1.8	1.4	2.3	2.2	1.9	1.6	1.9	1.8	1.8	1.7	2.7	2.7	2.3	2.1	2.7	2.8	3.8	3.7	3.6	1.2	1.2	1	0.8	1.3	1.4
Consumo [%]	35.7	28	45.9	44.6	37.5	31.9	38	35	36.6	34.6	54.1	53	46.5	42.6	54.4	56	76.6	73.8	71.8	23.3	24.2	20.3	15.7	26.3	28.3

## Sistemas de Protección Catódica

BPF06

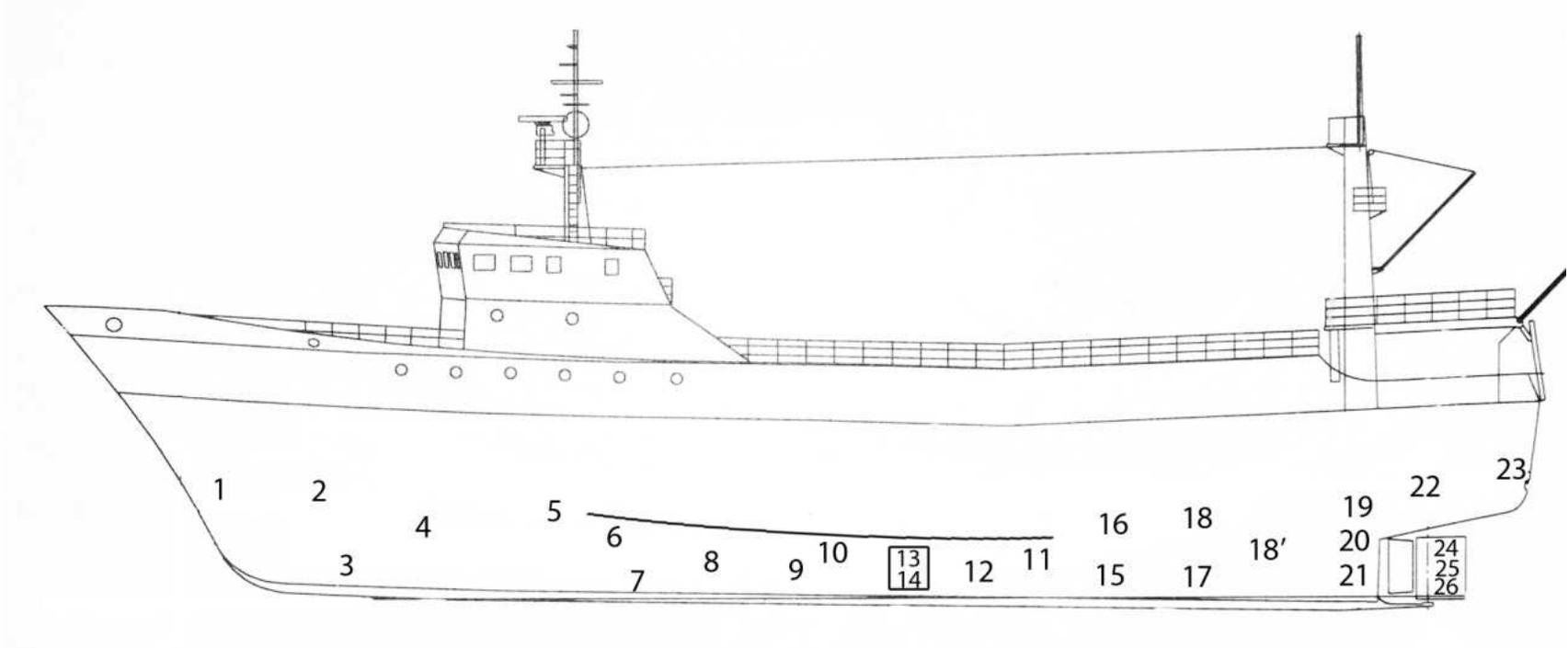


**Tabla 9: Consumos BPF06 (entre 10.6 % y 100 %)**

Ánodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Consumo [kg]	1.8	3.4	3.5	6	3.9	3.2	3.9	3	2.3	4.2	2.4	2	1.6	3	2.8	2.7	1.8	2.7	2.9	3.2	2.1	0.6
Consumo [%]	29.6	56	58.5	100	65	54.1	65	50	38.6	69.6	39.9	34.1	26	49.5	46	44.8	29.5	45.4	48.9	52.7	34.4	10.6

## Sistemas de Protección Catódica

BPF07



**Tabla 10: Consumos BPF07 (entre 12 % y 100 %)**

Ánodo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	18'	19	20	21	22	23	24	25	26
Consumo [kg]	3.3	3.6	0.8	5	5	4.5	2.5	4.5	5	5	2.5	3.1	0.8	0.3	4.5	3.7	3.1	2.5	5	2.9	4.4	4.5	4.4	2.3	4.4	5	5
Consumo [%]	66.3	72.1	15.6	100	100	90.5	100	90.4	100	100	50.1	61.2	31.1	12	90	73.3	62.4	50.2	100	58.7	88.4	89.9	88.8	46.8	88.3	100	100

## Sistemas de Protección Catódica

---

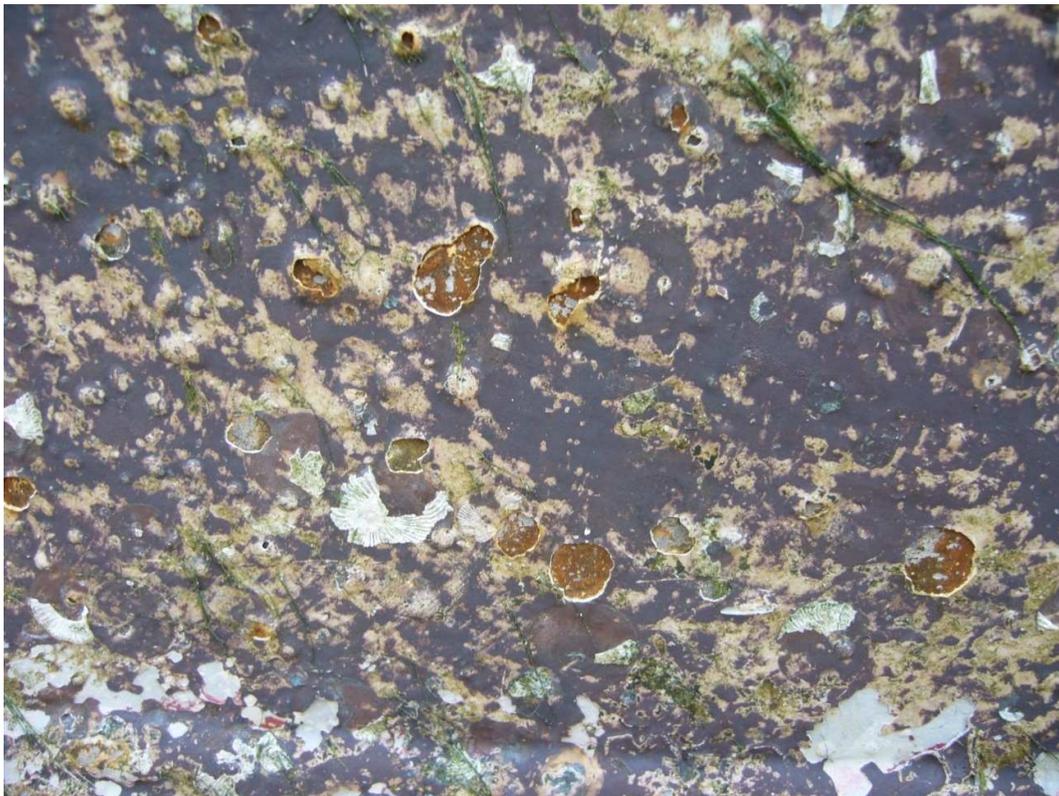
## Sistemas de Protección Catódica

---

Los resultados obtenidos del trabajo de campo realizado (Tablas 3 a 9) muestran que existe una tendencia hacia el consumo preferencial de los ánodos ubicados en la popa, especialmente en la zona del timón y la hélice.

Como excepción a esta tendencia general, se observa que el barco BPF04 presenta un mayor consumo en la parte central que en el resto del casco (ánodos 4 y 5), esto se debe a que por problemas mecánicos, el buque estuvo la mayor parte del tiempo atracado en el muelle. Por este motivo el mayor consumo lo presentan los ánodos ubicados en las tomas de agua, éstas son las entradas y salidas del agua de refrigeración, que permanece en funcionamiento aunque el barco no navegue.

El alto consumo de los ánodos del BPF07 está relacionado con el deterioro de la pintura en algunas zonas del casco, como se observa en la Figura 20.



**Figura 20:** Detalle del deterioro de la pintura

## Sistemas de Protección Catódica

---

Utilizando la ecuación (9), se calcula la masa de ánodos requerida para cada embarcación. Se utiliza el criterio del astillero local.

A modo de ejemplo, se realiza el cálculo para el BPF01:

$$M = \frac{i \cdot A \cdot L \cdot 8760}{Q_r \cdot ef \cdot U} \quad (9)$$

Donde:       $i$ : densidad de corriente requerida [ $A/m^2$ ]  
               $A$ : Área [ $m^2$ ]  
               $L$ : Vida [años]  
               $Q_r$ : Capacidad [ $A \times h/kg$ ]  
               $ef$ : eficiencia  
               $U$ : Factor de uso

En este caso:

$i = 50 \text{ mA}/m^2$  para el sector de popa y  $20 \text{ mA}/m^2$  para el resto

$L = 2$  años

$Q_r = 2965 \text{ A} \times h/kg$

$U = 0.85$

Eficiencia = 95%

Área total =  $612 \text{ m}^2 = 204 \text{ m}^2$  popa +  $408 \text{ m}^2$  resto del casco

Entonces:

$$M_{\text{Popa}} = \frac{50 \cdot 10^{-3} \cdot 204 \cdot 2 \cdot 8760}{2965 \cdot 0.95 \cdot 0.85} = 75 \text{ kg}$$

$$M_{\text{Resto}} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 408 \cdot 2 \cdot 8760}{2965 \cdot 0.95 \cdot 0.85} = 60 \text{ kg}$$

En la

**Tabla 11** se pueden ver los valores de las masas de ánodos calculadas en comparación con las masas presentes en los barcos. Se observa que la masa real colocada en el barco es mayor que la calculada. Esto se debe a que a pesar de las recomendaciones sobre la masa y distribución de los ánodos, la decisión final corre por cuenta del armador. Esta decisión a menudo se basa en la idea de que a mayor masa de ánodos mejor es la protección, el problema de este concepto es que la sobreprotección trae aparejado un aumento de los costos directos (mayor cantidad de ánodos) e indirectos (mayor consumo de combustible). Este aumento de costos puede disminuirse optimizando el diseño de la protección catódica ajustando la masa y distribución de los ánodos de sacrificio.

**Tabla 11:** Masa calculada y real

	Calculado		Real	
	Popa	Resto	Popa	Resto
BPF01	75	60	88	82
BPF02	198	159	246	198
BPF03	58	46	105	100
BPF04	97	78	120	120
BPF05	110	88	120	130
BPF06	71	56	138	120
BPF07	101	81	125	115

Como se dijo anteriormente, los consumos individuales de la **Tabla 4** a la Tabla 10 son heterogéneos, por lo cual para optimizar la ubicación de los ánodos de sacrificio en este trabajo se plantea reemplazar la división tradicional (popa y resto del casco) por una división en cuatro zonas.

En la Figura 21 se muestra un ejemplo de la división en zonas para el barco BPF06. Las Zonas 1 y 2 corresponden a la popa del buque y las 3 y 4 al resto del casco.

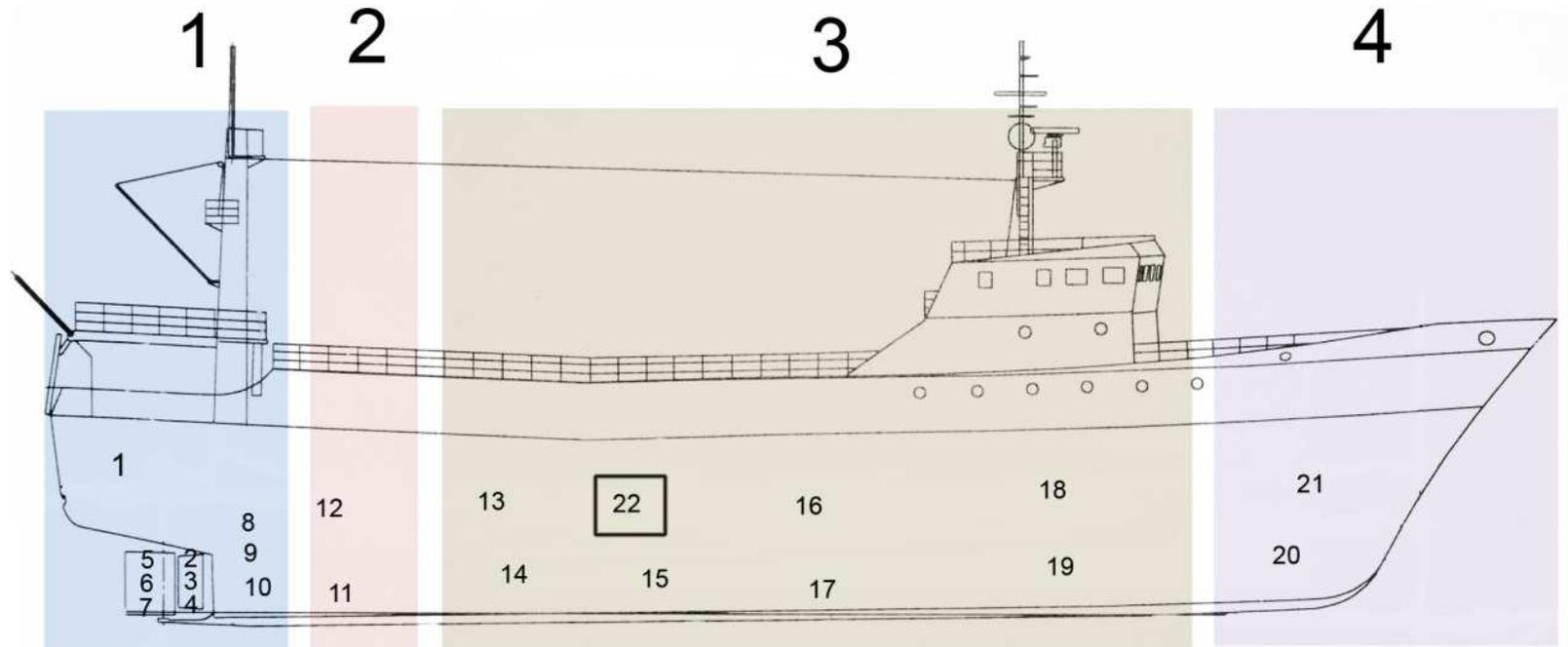
La zona 1 está formada por los dos tercios posteriores de la popa y representa la zona de mayor consumo debido a cuestiones hidrodinámicas y

## Sistemas de Protección Catódica

---

galvánicas. El tercio restante lo constituye la zona 2. La zona 3 está formada por los dos tercios posteriores y la zona 4 por el tercio delantero (proa).

## Sistemas de Protección Catódica

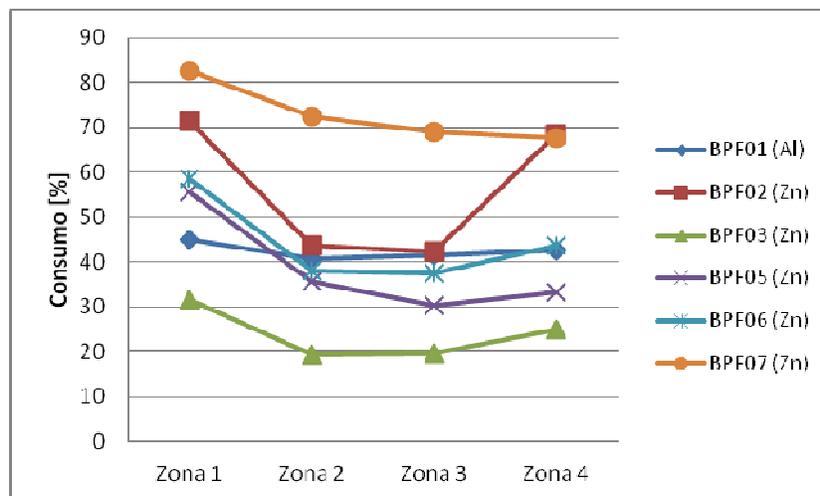


	Zona 1										Zona 2		Zona 3						Zona 4			
Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	22	15	16	17	18	19	20	21
Consumo (%)	30	56	59	100	65	54	65	50	39	70	40	34	26	50	11	46	45	29	45	49	53	34

**Figura 21:** Distribución y consumo de ánodos

## Sistemas de Protección Catódica

En la Figura 22 se presentan los valores de consumo para cada uno de los barcos analizados. No se tiene en cuenta al barco BPF04 debido a las condiciones particulares de servicio descritas previamente (página 38).



**Figura 22:** Masa de ánodos consumidos

Los fabricantes de ánodos especifican que el consumo máximo que puede sostener un ánodo de sacrificio manteniendo el drenaje de corriente es de 85%. Para optimizar el consumo de los ánodos en el presente trabajo, se utiliza este valor máximo recomendado para el cálculo de la masa requerida. El procedimiento consiste en normalizar el consumo promedio con respecto al 85% y luego se multiplica el valor colocado actualmente en el buque por el coeficiente de normalización. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12:** Comparación entre la masa real y la propuesta

	Masa Actual (kg)				Propuesta 85% Consumo			
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
BPF01	50.80	37.60	53.80	28.20	26.81	18.03	26.32	14.08
BPF02	144.00	102.00	150.00	48.00	120.74	52.34	74.45	38.58
BPF03	65.00	50.00	65.00	25.00	24.23	11.42	15.06	7.34
BPF04	100.00	20.00	100.00	20.00	16.98	2.30	27.10	3.39
BPF05	100.00	20.00	90.00	40.00	65.56	8.37	32.17	15.63
BPF06	120.00	18.00	96.00	24.00	82.72	8.03	42.44	12.29
BPF07	80.00	45.00	70.00	45.00	77.75	38.35	58.14	33.61

## Sistemas de Protección Catódica

---

Una vez obtenida la masa necesaria para un consumo del 85% al final del período, se calcula la distribución como porcentaje del total como se muestra en la Tabla 13:

**Tabla 13:** Distribución de ánodos por barco

	Masa Corregida (%)			
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
BPF01	31	21	31	17
BPF02	42	18	26	13
BPF03	42	20	26	13
BPF05	54	7	26	13
BPF06	57	6	29	8
BPF07	37	18	28	16

Promediando los valores de la Tabla 13 se obtiene un nuevo criterio de distribución independientemente de la densidad de corriente utilizada para hacer el cálculo:

**Tabla 14:** Distribución de ánodos propuestos

	MASA PROPUESTA (%)
ZONA 1	44
ZONA 2	15
ZONA 3	28
ZONA 4	13

### Capítulo 4: Comentarios finales

La realización de este proyecto me permitió tener una primera experiencia en el ambiente industrial lo que resultó muy valioso para completar mi formación profesional. Cuando comencé, no sabía con que iba a encontrarme fuera del ambiente académico. La interacción con el personal del astillero S.P.I. S.A. fue muy fructífera ya que respondieron las dudas que les planteaba.

También aprendí que los tiempos de la industria no son a los que estaba acostumbrado, cuando el trabajo llega, hay que terminarlo lo más pronto posible ya que cada día que el barco pasa en dique seco es un día que no está produciendo.

Ya de vuelta en la facultad, tuve que poner en práctica los conocimientos adquiridos durante la carrera, especialmente en Degradación de Materiales ya que tenía la preparación teórica pero muy poca experiencia en el manejo de los equipos.

La experiencia adquirida durante este proyecto me proporcionó herramientas muy útiles para desenvolverme en la industria. En la actualidad me encuentro trabajando en el ámbito privado donde aplico los conocimientos adquiridos durante el trabajo de campo realizado.

### Capítulo 5: Conclusiones

- El criterio de diseño del proveedor local no tiene en cuenta la distribución heterogénea de los consumos ya que no se lleva un registro del estado de los ánodos removidos.
- Como la decisión final de la masa de los ánodos corre por cuenta del armador, se cree erróneamente que a mayor cantidad de ánodos, mayor protección sin considerar la ubicación de los mismos.
- La eficiencia de los ánodos es menor a la encontrada en la bibliografía. Esto se debe al ataque heterogéneo que provoca pérdida de masa sin disolver. Cabe destacar que los ánodos son colocados sin realizar ningún control de calidad previo.
- A partir del trabajo de campo se identificaron 4 zonas con diferentes requerimientos de densidad de corriente.
- Se propone una distribución de los ánodos basada en estos requerimientos para lograr un consumo homogéneo y una protección más eficiente.
- El presente trabajo fue presentado en el “NACE Corrosion 2009 Conference & Expo”. Se adjunta una copia en el Anexo.

#### Agradecimientos:

Tengo que agradecer a toda la gente de la División Corrosión (Profesores y becarios) por su colaboración durante los trabajos de laboratorio. También agradezco al personal de S.P.I. por la colaboración prestada.

## Referencias

- [1] Z. Ahmad, "Principles Of Corrosion Engineering And Corrosion Control", Elsevier Science & Technology Books, 2006
- [2] D. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 1992 Macmillan Publishing Company
- [3] W. von Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, Ed. "Handbook of Cathodic Corrosion Protection", Elsevier, 1997
- [4] S. Bradford, "Practical Self-Study Guide to Corrosion Control", CASTI Publishing Inc., 1998
- [5] N. Perez, "Electrochemistry And Corrosion Science", Kluwer Academic Publishers, 2004
- [6] H. Uhlig, "Uhlig's Corrosion Handbook", John Wiley & Sons Inc., 2000
- [7] ASM Metal Handbook Vol. 13 Corrosion, Cathodic Protection, ASM International, 1987
- [8] L.L. Sheir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, "Corrosion Control Volume 2", Butterworth-Heinemann, 2000
- [9] D. Talbot, J. Talbot, "Corrosion Science and Technology", CRC Press, 1998
- [10] <http://corrosion-doctors.org/CP/an-efficiency.htm>
- [11] Ministry of Defense. Defense Standard 02-704, "Requirements for Cathodic Protection: Part 3. Sacrificial Anodes or Self-Energized System", April 2000
- [12] Proveedor de ánodos: [www.sacor.com.br](http://www.sacor.com.br)
- [13] Comunicación interna con la oficina técnica del proveedor de pintura: Hempel
- [14] NACE TM0190-98, "Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes", NACE International, 1998
- [15] ASTM G1-03, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", ASTM International, 2003

## Anexo