Estudio de las Ventajas de los Nuevos Sistemas de Protección Catódica y Anticorrosiva, Instalados en Buques de Guerra

Raúl Villa Caro.
Escuela Politécnica Superior universidad de la Coruña, España. raul.villa@udc.es

Luis Manuel Carral Couce.
Esuela Politécnica Superior. Universidad de la Coruña. España. lcarral@udc.es

José Ángel Fraguela Formoso.
Escuela Politécnica Superior. Universidad de la Coruña. España. jafraguela@udc.es

Pablo Manuel Novoa Juiz.
Armanda Española. pnovjui@fn.mde.es

Resumen:
El artículo se inicia realizando un breve repaso al fenómeno de la corrosión y los aspectos fundamentales sobre los que se debe incidir para minimizar sus efectos. A continuación, se exponen los principales métodos anticorrosión y anti-incrustación de los que hacen uso actualmente los buques de la Armada Española, así como sus diversas ventajas e inconvenientes. En el ámbito de la anti-incrustación, el estudio se centrará en la protección de circuitos de agua del mar, tanto en el aspecto de bio-incrustación como en el de la consiguiente corrosión.

Palabras Claves: *Corrosión, pintura, ánodos, corrientes, incrustación.*

Title: Study of the Advantages of the New Cathodic Protection Systems and Anticorrosive, Installed in Warships.

Abstract: The article begins with a brief review of the phenomenon of corrosion and fundamental aspects that should be stressed to minimize its effects. Then, the main anti-corrosion and antifouling methods that Spanish Armada Ships are currently using and its various advantages and disadvantages. In the field of antifouling, the study will focus on the protection of the sea water circuits, both in terms of bio-fouling as in the resulting corrosion.

Key Words: Corrosion, paint, anode, current, inlay.

1. Fundamentos de la Corrosión:

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. El fenómeno de que el metal sumergido en el electrolito presente la superficie dividida en una serie de zonas anódicas o catódicas, tiene por origen una proporción inevitable de diferencias químicas, eléctricas, mecánicas, térmicas, etc., que producen una gran cantidad de pares galvánicos causantes de la corrosión.

2. Protección contra la Corrosión:

Los métodos para detener la corrosión se fundamentan, en suprimir el flujo de las corrientes galvánicas de corrosión. A continuación se presentan los principales procedimientos:

- Homogeneidad absoluta de material: Sería lo ideal ya que desaparecerían los pares causantes del fenómeno. Es prácticamente imposible lograr una homogeneidad perfecta.
- Aislamiento eléctrico: Es decir, apertura de circuito exterior de los pares. Esto es realizable solamente para el caso de metales diferentes acoplados entre sí; la corrosión propia (auto-corrosión) no puede ser atacada por este procedimiento.
- Aislamiento entre el metal y el electrolito: Es lo que se pretende con la aplicación de las pinturas, es difícil conseguir una protección total y cuando por algún motivo se descubre una zona pintada, se puede incrementar notablemente la corrosión de las zonas descubiertas, éstas ven incrementado su carácter anódico al aumentar la concentración salina en los depósitos de los productos de corrosión.
- Polarización de las pilas elementales: Esta es precisamente la protección catódica. Existen dos procedimientos generales, el de "ánodos de sacrificio" y el de "corrientes impresas" por medio de ánodos inertes,

consumibles o permanentes. En el primero se conecta a la estructura metálica a proteger un elemento de un cierto metal que sea fuertemente anódico frente a esta; en el segundo se aplica un electrodo inerte activado por medio de una fuente de corriente continua exterior, de modo que, análogamente a lo del sistema anterior se comporte como un ánodo .

2.1 Protección Mediante Pinturas:
Para admitir una pintura que haya de sufrir los efectos de la protección catódica, las condiciones que han de ser tenidas en cuenta, son las siguientes:

- Resistencia ante el ataque alcalino, producto de la reacción de los óxidos metálicos con el agua
- Baja permeabilidad
- Carácter dieléctrico
- Buena adherencia al acero y otros metales
- Facilidad de aplicación
- Resistencia mecánica; abrasión, impacto, vibración y flexión en pinturas ordinarias, espesor mínimo de 0'15mm
- Compatibilidad con pinturas anti-incrustantes
- Precio

Hay que advertir que existen zonas más expuestas al deterioro, por su mayor potencial. Esto ha de tenerse en cuenta de un modo especial en las proximidades de los ánodos.

En la práctica se utilizan también unas pinturas con pigmentos de carácter anódico, que alteran la distribución de las zonas anódicas y catódicas, para aplicar en las regiones próximas a hélices, tomas y descargas de agua, etc. No son recomendables porque su acción decrece rápidamente con el tiempo.

Igualmente se puede considerar preciso pintar, por lo menos, con un compuesto a base de anti-incrustantes.

2.2 Protección por Medio de Ánodos de Sacrificio:
Como resultado de experimentos de laboratorio en agua salada, Sir Humphrey Davy informó en 1824, que se podía proteger eficazmente el cobre contra la corrosión uniéndolo a hierro o zinc, y recomendaba la protección catódica de embarcaciones de forro exterior de cobre mediante la utilización de bloque de sacrificio de hierro, adosados al casco en la relación de superficies hierro-cobre del orden de 1 a 100. En la práctica la velocidad de corrosión de forro de cobre se redujo considerablemente. Mediante el empleo adecuado de pinturas anti-organismos en combinación con pinturas anticorrosivas se demostró que era factible la protección catódica de embarcaciones obteniéndose economías considerables en los costes de mantenimiento.

Los elementos anódicos activos más utilizados son el zinc, el magnesio y el aluminio. Su consumo se determina a base del rendimiento, el equivalente electroquímico y el agotamiento eléctrico.

La forma ideal de disponerlos sería en nichos practicados en las planchas del forro, pero por lo costoso que resultaría, se procura diseñarlos de forma que produzcan las mínimas perturbaciones con la velocidad del buque. Se debe tener sumo cuidado al disponer el montaje de modo que este sea muy robusto y que suministre una conexión eléctrica eficiente con el casco.

Este sistema tiene el inconveniente del precio, ya que la corriente así generada sale muy cara sobre todo si se pretende una protección total. Otro inconveniente es la frecuente renovación de ánodos.

En principio, desde el punto de vista de la corrosión, no habría ningún inconveniente para utilizar estos sistemas como único medio de protección. Sin embargo, por consideraciones técnicas y económicas, para la protección de grandes superficies, será interesante la combinación con otros sistemas de protección que actuarán en forma complementaria.

2.3 Ánodos de Zinc:
Por su facilidad de manejo, es el material anódico más popular y el único empleado por la Armada Española. Es muy adecuado para ser utilizado en forma de ánodos distribuidos por la superficie mojada de cascos pintados.

No es adecuado su empleo para la protección de cascos desnudos en el agua dulce, ni ofrece las debidas garantías cuando la pintura se encuentra en mal estado. Se regulan automáticamente y la potencia de la corriente está en gran parte controlada por la demanda del cátodo.

El potencial del zinc medido con electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, es de -150mV, valor compatible con la presencia de la pintura. Su producción de corriente puede estimarse en 743 Amp-h/Kg, cuando se trabaja a un rendimiento del 90%. Cuando la demanda de corriente de los ánodos es menor del 100% de la máxima, la anticorrosión consume el 10%.

2.4 Ánodos de Aluminio:
El aluminio es muy similar en su utilización al zinc. Puede instalarse también en los cascos de los buques, aunque la protección que proporciona es de menor cuantía. Ensayando un electrodo de aluminio con el 5.5% de zinc en agua de mar, frente a un electrodo de Ag/Ag Cl como referencia se comprobó que su potencial era de -1000 mV. Pero su comportamiento

es muy inestable; se sabe que la auto-corrosión alcanza el 44%. Análogamente al zinc, es auto-regulante en presencia del acero polarizado.

2.5 Ánodos de Magnesio:
De los tres materiales anódicos mencionados, este es el más enérgico. Con un electrodo patrón de Ag/Ag Cl, se obtuvo en agua de mar, un potencial de -1500mV. Con este elevado potencial, surgen dificultades en su empleo en cuanto a compatibilidades con la pintura. Habrá que disponer sobre el casco en toda la zona próxima a él, un recubrimiento dieléctrico especialmente resistente.

El consumo de estos electrodos trabajando a rendimiento elevado, es de 7,7 Kg/Amp Año; suministran una corriente de 1100 Amp-h/Kg, trabajando al 50%.

Son más adecuados que los del zinc y aluminio para instalaciones en aguas de gran resistividad (superior a los 1,000 ohm.cm). Se puede mejorar su rendimiento con la adición del 3% de zinc y el 6% de aluminio.

Otro inconveniente es la mala distribución de corriente que produce; claro que esto se puede corregir con las pantallas y la regulación del circuito exterior.

2.6 Protección Mediante Corrientes Impresas:
Por medio de una corriente eléctrica aplicada exteriormente (corrientes impresas), la corrosión se reduce virtualmente a cero. La teoría consiste en llevar la polarización del cátodo más allá del potencial de corrosión, hasta alcanzar el potencial de ánodo en circuito abierto. Ambos electrodos adquieren de esta manera el mismo potencial y no puede haber corrosión del zinc.

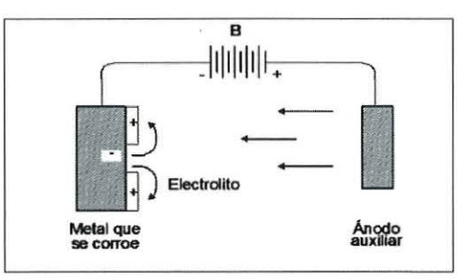

Figura 1. Protección catódica por superposición de corriente impresa sobre la corriente de acción local

La protección catódica se consigue suministrando una corriente externa al metal que se corroe, en cuya superficie funcional pilas de acción local como se ilustra en la Figura 2. La corriente abandona el ánodo auxiliar (compuesto por algún cuerpo conductor, metálico o no metálico) y entra en las áreas catódicas y anódicas de las pilas de corrosión, retomando a la fuente de corriente continua B. Cuando las áreas catódicas están polarizadas por una corriente externa hasta alcanzar el valor del potencial en circuito abierto de los ánodos, toda la superficie del metal, está al mismo potencial y no fluye corriente de acción local. Por lo tanto, el metal no puede corroerse en tanto se mantenga la corriente externa.

La corriente en exceso no es conveniente y puede dañar los metales anfóteros o los recubrimientos. En la práctica la corriente se mantiene próxima al mínimo teórico.

La ilustración que se muestra a continuación denominada "Diagrama de Pourbaix", representa las regiones que caracterizan el comportamiento del hierro a 25° C, en función de su potencial y del pH del electrolito, delimitándose las zonas de corrosión, pasivación e inmunidad:

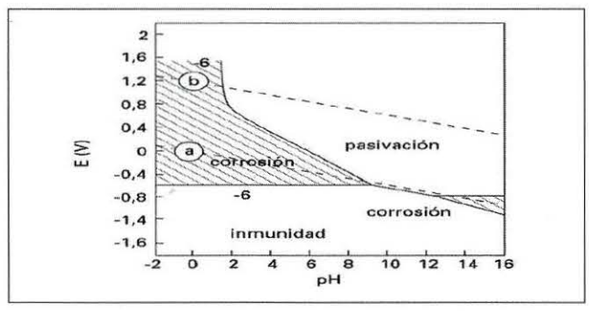

Figura 2. Diagrama de Pourbaix.

La Protección catódica se basa pues en colocar el metal a proteger en la zona de inmunidad, rebajando el potencial desde su valor normal hasta el de protección, tal como se indicó anteriormente. En el caso del acero habría que rebajar el potencial hasta un valor aproximado de -0,8 V respecto al electrodo de Ag/Ag Cl.

El problema del potencial que hay que lograr, el de las densidades de corriente y la adecuada distribución de esta, se ha resuelto experimentalmente, aunque en cada caso particular de aplicación, es conveniente cerciorarse bien antes de tomar como definitivos los criterios generales. Se puede considerar como tope de seguridad los -1000 mV.

Respecto a las densidades de corriente, se puede considerar suficiente, para cascos en reposo y recién pintados la cifra de 1 mA/m2, llegando hasta un máximo de 54mA/m2, para el casco desnudo. Estas cifras varían sustancialmente para el caso en que el buque se encuentre en movimiento que el medio presente condiciones especiales.

Otra causa que influye decisivamente en los requerimientos de corriente es la presencia en el agua de oxígeno disuelto. En este caso, la corriente se lleva a través del agua hasta el cátodo, por iones de hidrógeno cargados positivamente, los cuales deben de descargarse en el cátodo para convertirse en átomos de H. En ese momento pueden combinarse entre sí y formar moléculas que se desprenderán en forma de hidrógeno gaseoso. Ahora bien, si en el cálculo hay algún agente oxidante, los iones tienen más facilidad para desprenderse, puesto que pueden combinarse con él. Cuanto mayor es la cantidad de oxígeno disponible, más fácilmente pueden liberarse los iones hidrógeno, y por lo tanto, más alto será el potencial de la reacción catódica. De esto se deduce que hay que aplicar una corriente más elevada, para alcanzar el mismo potencial.

Otro factor importante es la velocidad con que el agua fluye sobre las superficies objeto de la protección, pues tiene influencia en la facilidad de aportación de oxígeno en las zonas catódicas.

También hay que considerar como elemento determinante del problema, los cambios de temperatura, los cuales influyen sobre el coeficiente de difusión del oxígeno.
Otra causa de incremento de las necesidades de corriente está constituida por la presencia de bacterias reductoras, que estimulan la corrosión del acero en condiciones anaerobias. Donde aparecen más frecuentemente es en estructuras enterradas, aunque también pueden aparecer en el agua de mar. El efecto de las bacterias, consiste en reducir los sulfatos, pasándolos a sulfuros y liberando oxígeno que actúa como despolarizador de un modo análogo al oxígeno disuelto.

Este método tiene la ventaja en que los ánodos son de un menor peso, pueden construirse de forma más hidrodinámicas y se precisa un número meno de electrodos.

Resulta interesante la combinación de ánodos de sacrificio con los inertes para tener una garantía de protección en el caso en que le falle este último sistema, muy expuesto a averías eléctricas, así como para complementar la acción de los inertes en cuanto a alcanzar zonas de difícil acceso, pues estos últimos se instalan en número pequeño.

Los electrodos más utilizados son los de platino, grafito o hierro.

Un problema específico de este tipo de electrodos consiste en lograr que su desgaste, a lo largo del servicio, sea uniforme. Respecto a esto, citaremos las siguientes causas.

- Composición Química Homogénea. Los de grafito y hierro fundido de alto contenido de silicio se descompondrán de una forma desigual si hubiese variaciones locales en la composición del material.
- Forma Geométrica. Los cilindros y esferas se consumen más uniformemente que las formas con bordes agudos, pues la corriente tiende a concentrarse en las esquinas.
- Persistencia de los Productos de la Reacción Anódica. Los oxicloruros destruirán el material anódico si se les permite concentrarse y permanecer largo tiempo en contacto con aquél.
- Tratamiento Superficial. La impregnación del grafito con materias adecuadas, tales como la parafina, da origen a un desgaste más uniforme, al reducir el ataque electroquímico en la superficie.

Como última observación de carácter general, se puede destacar que la mayoría de los fallos producidos en el funcionamiento de estas instalaciones han sido, debido a defectos en el aparellaje eléctrico: cables, prensaestopas, aislantes, interruptores, etc.

3. Conclusiones:
Generalmente la formación de las incrustaciones tiene lugar en los momentos en que el buque se encuentra en reposo, ya que durante la marcha, la corriente de agua los hará desprenderse en este período inicial. No sucede así, cuando ya han arraigado, puesto que entonces siguen creciendo rápidamente.

Se han hecho estudios de reducir los posibles efectos de los campos eléctricos y corrientes producidas por la protección catódica, sobre las adherencias en la obra viva de los buques, y se ha podido comprobar que hay una ligera distribución de aquéllas, aunque, desgraciadamente, por magnitud no sean de consideración práctica. Sin embargo, no cabe duda de que la formación de la capa alcalina continua, producida por la protección catódica, será algo beneficioso en este sentido.

Por todo esto, no puede desecharse, de momento, la protección antiincrustante por el método clásico de aplicación de materias tóxicas que vayan disolviéndose lentamente en el agua del mar. Se insiste en que la protección catódica no altera el efecto de las pinturas anti-incrustantes.

Como novedad entre los sistemas anti-incrustantes actuales

destinados a la protección de la superficie metálica de los circuitos de agua de mar, cabe destacar la utilización de ánodos en combinación. Consiste en la colocación de cada toma de fondo (TF) de un par de electrodos, uno de cobre y otro de aluminio o hierro según sea el caso. Estos electrodos tienen una masa anódica en peso, calculada de tal forma que pueden estar en servicio hasta la próxima varada del buque, por lo que se esperan periodos desde 1 hasta 4 años de duración. Algunas aplicaciones van instaladas en lugares distintos a las TF, como en los filtros de agua de mar o en estructuras dedicadas conocidas con el nombre de tanques electrolíticos.

Figura 3. Ánodos de Cobre y Hierro en Caja de Mar.

Estos electrodos son controlados en su operación por un panel con módulos automatizados que envían la corriente necesaria para el funcionamiento de los electrodos. El funcionamiento consiste en lo siguiente: por efecto de la corriente impresa, los ánodos anticorrosivos (Fe) generan iones hierro, mientas que los ánodos anti-incrustantes (Cu), liberan iones cobre a la disolución. El hidróxido de hierro mantiene en suspensión los iones cobre, siendo este compuesto altamente gelatinoso se difunde a las áreas de baja turbulencia en las cajas de mar, donde las larvas de incrustación marina son más propensas a adherirse.

La acción del ánodo anticorrosivo no es exclusivamente la producción de la suspensión coloidal, sino que además actúa como ánodo dispersor de corriente protegiendo la estructura de la reacción adversa del depósito de iones cobre. Este doble sistema garantiza la ausencia de bio-incrustación marina, reduce considerablemente la corrosión, no origina la formación de picaduras y además es seguro en lo que a contaminación se refiere.

Los ánodos situados por ejemplo, en las cajas de mar, tratan el agua antes de distribuirse a los servicios de la planta. Entre los componentes que reciben la protección, se pueden citar las rejillas, cajas de mar, tanques, túneles de hélices, tuberías, condensadores, intercambiadores de calor, válvulas, bombas contra-incendios, etc. Cada instalación, por tanto, debe ser diseñada específicamente fin de determinar los parámetros del sistema junto con los servicios a proteger.

4. Bibliografía:

(1) Aguilar, E., Corrosión y Control de Corrosión. URMO S.A., 1979

(2) Cesáreo, F., Manual Básico de Corrosión para Ingenieros. EDITUM, 2004.