

**“EVALUACIÓN DE LOS ÁNODOS DE SACRIFICIO DE ZINC UTILIZADOS EN
UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS GALVANICOS EN
BUQUES DE HASTA 3600 TONELADAS”**

PEDRO MARTIN CARVAJAL JIMENEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA**

Bucaramanga

2005

**“EVALUACIÓN DE LOS ÁNODOS DE SACRIFICIO DE ZINC UTILIZADOS EN
UN SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS GALVANICOS EN
BUQUES DE HASTA 3600 TONELADAS”**

PEDRO MARTIN CARVAJAL JIMENEZ

**Proyecto de grado modalidad práctica empresarial realizada en la
Corporación para la Investigación de la Corrosión con el fin de optar al título
de Ingeniero Metalúrgico**

Tutor:

Msc. CUSTODIO VAZQUES

Cotutor:

Ing. OMAR RODRIGO DELGADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA**

Bucaramanga

2005

TITULO: “EVALUACIÓN DE LOS ÁNODOS DE SACRIFICIO DE ZINC UTILIZADOS EN SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS GALVANICOS EN BUQUES DE HASTA 3600 TONELADAS”¹

AUTOR: CARVAJAL JIMENEZ PEDRO MARTIN

PALABRAS CLAVES:

**Protección catódica
Ánodos de Zinc
Distribución de Corriente
Líneas equipotenciales
Diseño de sistemas de protección catódica
Distribución de ánodos galvanicos**

RESUMÉN:

Al diseñar un sistema de protección catódica por ánodos galvanicos la correcta distribución de los ánodos influye directamente sobre la vida útil del sistema, esto redundando en efectos económicos, que para el caso de buques corresponden a millones de pesos. En este momento la CIC en asociación con la corporación de tecnología marítima (COTECMAR) se encuentra realizando estudios para optimizar el proceso de diseño de los sistemas de protección, como herramientas para evaluar los diseños a escala de laboratorio se midió la corriente emitida por el ánodo, por medio de un circuito en serie, y el potencial de la estructura, circuito en paralelo, marcando curvas equipotenciales con respecto al centro de la estructura a proteger.

Los ensayos de laboratorio del sistema de protección se realizo en dos tiempo; el primero, el de diseño para el cual se diagramo y realizo un programa computacional que elabora diseños de sistemas de protección según la norma DNV RP B401, el segundo, el de prueba, en el que se adelantaba la prueba diseñada anteriormente.

Como conclusión de este trabajo se obtuvieron dos recomendaciones principales aparte del mencionado software, la primera aconseja instalar ánodos del menor peso posible sobre la estructura y segundo instalar los ánodos en el centro geométrico de la figura a proteger; por consiguiente, el número total de ánodos se distribuyen en la superficie del buque.

¹ Práctica empresarial realizada en la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC).

TITLE: "EVALUATION OF THE ZINC'S ANODES USED IN GALVANIC CATHODIC PROTECTION SYSTEM IN SHIPS OF UP TO 3600 TONS"²

AUTHOR: CARVAJAL JIMENEZ PEDRO MARTIN

KEYS WORDS:

**Cathodic Protection.
Zinc Anodes.
Current Distribution.
Equipotencial Lines.
Design Cathodic Protection system.
Distribution of Galvanic anodes**

RESUMÉ:

When design a cathodic protection system by anodes galvanics the correct distribution of these, influences directly in the design life of the system, this results in economics effects, for the protection in ships this is equal to millions of pesos. In this moment the CIC in association with Corporación de Tecnología Marítima (COTECMAR) are making studies to optimise the design's process of this protection system, as tools to evaluate the design on laboratory scale the current emitted by the anode were measure, by means of a circuit in series, and the structure potential, by a circuit in parallel, making a equipotencial curves with respect to the center of the structure to protect.

The practice in laboratory of the protection system was made in two times; the first time, the design time, to diagrammed and wrote a computer program, it made a design of galvanic cathodic protection system using the norm DNV RP B401, the second time, the probe time, in this one the probe run like was design in the first time.

As conclusion of this work, two main recommendations aside from the mentioned software obtained, the first one advises to install anodes of the smaller weight possible on the structure and the second one install the anodes on the geometric center of the structure to protect; therefore, the total number of the anodes are distributed on the superficies of the ship

² Practice made in the Corporación de Investigación de la Corrosión (CIC)

DEDICATORIA

A mis papas que los quiero demasiado.

A mis hermanas de las cuales cada día estoy mas orgulloso.

A Omar y a Custodio que me ayudaron con el proyecto.

A “Guacamayo” y a Dario por acompañarme en el estudio.

A la UIS y a la Escuela por que aprendí hasta lo que no debía.

A Colombia por que me hace sentir lo que siento ahora.

Y a todos y a cada una de esas personas que estuvieron ligados a este trabajo y a este ciclo de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

"Gracias a la vida que me ha dado tanto"

Mercedes Sosa

Sin embargo para especificar gracias a mis padres, Blas y Marina, que espero hayan gozado una linda noche el día en que me concibieron.

Mis hermanas, Jenny y Lili, mujeres destinadas a tener el mundo en sus manos.

A mis profesores, no solo por convertirme en Ingeniero sino por haberme terminado de construir como persona, verdaderos maestros.

A mis amigos y amigas, pocos pero de muy buena calidad. A mis camaradas de los cuales estoy seguro que la lucha continua.

A mi escuela y universidad que como lo dije anteriormente me formaron como persona.

Y a una mujer que es tan especial es mejor olvidarla.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION	1
1. OBJETIVOS	3
1.1. Objetivo general	3
1.2. Objetivos específicos	3
2. MARCO TEORICO	4
2.1. Principios de corrosión para estructuras metálicas enterradas o sumergidas	4
2.1.1. La Naturaleza de la Corrosión Metálica.	4
2.1.2. Polarización	7
2.2. Principios de protección catódica	11
2.3. Sistemas de Protección catódica por ánodos de sacrificio	14
2.3.1. Características de los ánodos de Sacrificio.	15
2.3.2. Tipos de ánodos	15
2.3.3. Características de los ánodos Galvánicos	16
2.4. Variables del medio ambiente en sistemas de proteccion catodica de anodos galvanicos a escala real	25
2.4.1. Efectos del medio en la velocidad de corrosión.	25

2.5. Estado del Arte	36
3. DISEÑO DE SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS GÁLVANICOS UTILIZANDO LA NORMA DNV RP B 401.	43
3.1. Cálculo de la corriente total de protección.	43
3.2. Cálculo de la masa total de ánodos de sacrificio.	48
3.3. Cálculo del número de ánodos a instalar.	49
3.4. Diagrama de flujo para la elaboración de sistemas de protección catódica.	51
3.5. Herramienta de diseño de sistema de PC.	60
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	61
4.1. Celda de ensayo	61
4.2. Ánodo	63
4.2.1. Material Anódico	63
4.2.2. Forma y dimensiones de los ánodos	64
4.3. Electrolito	65
4.4. Variables ambientales	66
4.4.1. Resistividad del medio y pH	66
4.4.2. Concentración de oxígeno	67
4.5. Cátodo	72
4.6. Electrodo de referencia a utilizar	74
4.7. Montaje de los sistemas de protección	75

4.7.1.	Ensayos de un solo ánodo y recubrimiento	75
4.7.2.	Ensayos de dos ánodos sin recubrimiento	77
4.8.	Monitoreo de las pruebas experimentales.	80
4.8.1.	Monitoreo de los ensayos de un ánodo y recubrimiento	80
4.8.2.	Monitoreo de los ensayos de dos ánodos.	82
5.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	84
5.1.	Gráficas experimentales de potencial contra tiempo para las pruebas con recubrimiento	84
5.2.	Gráficas de potencial de protección con respecto al tiempo de los ensayos sin recubrimiento.	91
5.3.	Gráficas experimentales de corriente contra tiempo para pruebas con recubrimiento.	95
5.4.	Cálculo de la velocidad de desgaste del ánodo.	102
6.	CONCLUSIONES	106
7.	RECOMENDACIONES	108
	BIBLIOGRAFIA	109
	ANEXOS	111

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Características de las Aleaciones Utilizadas como Ánodos de Sacrificio.	17
Tabla 2 Composición típica de metal primario utilizado para fabricar ánodos de Zinc.	21
Tabla 3 Composiciones de los tipos de aleaciones más comunes para ánodos de Zinc.	22
Tabla 4 Nomenclatura utilizada por la norma MIL – A – 18001K.....	24
Tabla 5. Clasificación de los ánodos por clases según la norma MIL – A – 18001K	25
Tabla 6 Efecto de la profundidad y la temperatura en las densidades de corriente de diseño.	35
Tabla 7 Densidades de corriente de protección en estado inicial/final	44
Tabla 8 Densidades de corriente de protección en estado promedio.....	45
Tabla 9. Condiciones del recubrimiento para pertenecer a alguna categoría.....	47
Tabla 10. Constantes k1 y k2 para cálculo de factores de rompimiento.....	48
Tabla 11 Composición de los ánodos de Zinc utilizados durante la fase experimental.	64
Tabla 12. Composición Típica del Aire	70
Tabla 13. Concentraciones de Oxígeno obtenidas en la práctica.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de polarización representando la electroquímica de la corrosión acuosa.	8
Figura 2. Efecto de la velocidad del agua (a) y el efecto de el aumento en la concentración de oxígeno (b).	10
Figura 3. Diagrama de polarización del acero en solución marina.	12
Figura 3 Relación entre el oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión.	26
Figura 4 Relación entre la velocidad del barco y la velocidad de corrosión	28
Figura 5. Relación entre Salinidad, temperatura y resistividad.	32
Figura 6. Geometría de la celda para ensayos de los ánodos de sacrificio (Lab CIC)	62
Figura 7. Anodo de zinc Tipo ZHS, Hull Slab (Steel traps) o ánodo tipo loza	65
Figura 8. Red de aireación de la Celda de Prueba	68
Figura 9. Montaje de la celda electrolítica y la lámina.	72
Figura 10. Diseño y forma de las láminas con porcentaje de daño de: 80%	73
Figura 11. Diseño y forma de las láminas con porcentaje de daño de: 60%	74
Figura 12. Celda electrolítica para el ensayo de sistemas de protección catódica con recubrimientos.	76

Figura 13. Montaje eléctrico entre el ánodo y la lámina para los ensayos de protección catódica más recubrimiento y protección catódica con dos ánodos.	76
Figura 14. Plantilla para toma de datos sobre las láminas de prueba y puntos de toma de datos en la fase inicial	81
Figura 15. Mediciones discretas en la lámina y localización de los puntos de medición.	83

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Potencial Vs tiempo de la lámina totalmente recubierta un con recubrimiento de categoría 1	84
Gráfica 2. Potencial Vs. Tiempo de la lámina recubierta un 40% con un recubrimiento de categoría 1.	85
Gráfica 3. Potencial Vs. Tiempo de la lámina recubierta un 20% de un recubrimiento de categoría 1.	86
Gráfica 4. Potencial Vs Tiempo de la lámina desnuda.....	87
Gráfica 5. Potencial Vs Tiempo de la lámina totalmente recubierta con recubrimiento de categoría 2.	88
Gráfica 6. Potencial Vs. Tiempo de la lámina recubierta un 40% de un recubrimiento de categoría 2.	89
Gráfica 7. Potencial Vs. Tiempo de la lámina recubierta un 20% de un recubrimiento de categoría 2.	90
Gráfica 8. Potencial de la Estructura contra el tiempo de la CEDAS 1.	91
Gráfica 9. Potencial de la estructura con respecto al tiempo de la CEDAS 2.	92
Gráfica 10. Potencial de la estructura con respecto al tiempo de la CEDAS 3.	93
Gráfica 11. Potencial de la estructura con respecto al tiempo de la CEDAS 4.	94

Gráfica 12. Corriente drenada por el ánodo en lámina totalmente recubierta con recubrimiento de categoría 1.	96
Gráfica 13. Corriente drenada por el ánodo en lámina recubierta un 40% de un recubrimiento de categoría 1.	97
Gráfica 14. Corriente drenada por el ánodo en lámina recubierta un 20% de un recubrimiento de categoría 1.	98
Gráfica 15. Corriente drenada por el ánodo en lámina desnuda.....	99
Gráfica 16. Corriente drenada por el ánodo en lámina totalmente recubierta con recubrimiento de categoría 2.	100
Gráfica 17. Corriente drenada por el ánodo en lámina recubierta un 40% de un recubrimiento de categoría 2.	101
Gráfica 18. Corriente drenada por el ánodo en lámina Recubierta un 20% con recubrimiento de categoría 2.	102
Gráfica 19. Porcentaje de ánodo desgastado con respecto al tiempo en las láminas con un recubrimiento de categoría 1.	104
Gráfica 20. Porcentaje de ánodo desgastado con respecto al tiempo en las láminas con recubrimiento de categoría 2.	105

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografía 1. Montaje de laboratorio de las CEDAS para llevar a cabo las pruebas experimentales.	78
Fotografía 2. Ánodo de zinc de 100gr sobre la lámina de acero naval.	78
Fotografía 3. Separación de los ánodos de zinc de 50gr a una distancia de 2X.	79
Fotografía 4. Separación de los ánodos de zinc de 50gr a una distancia de 6X.	79

INTRODUCCION

Los sistemas de protección catódica por ánodos galvánicos son de gran utilidad para estructuras sumergidas en agua de mar, en la actualidad se están realizando diferentes estudios con el fin de conocer el comportamiento de los ánodos de Zinc para su utilización como ánodos de sacrificio.

Los parámetros a tener en cuenta para evaluar si un ánodo de sacrificio es un buen protector son la corriente drenada por el ánodo y el radio de acción. Con estos datos se puede llegar a predecir el nivel de protección catódica que ofrece el material anódico cuando se trabaja sobre una lámina de acero naval, en este estudio se utilizara el acero ASTM A151 grado A, el cual se utiliza como acero estructural en la construcción de barcos.

Primero se estudiaron bases teóricas para entender las variables a tener en cuenta en el diseño y puesta en marcha un sistema de protección catódica para buques.

Como segundo paso se realizó una herramienta informática que presta ayuda al momento de elaborar estos sistemas con base en la norma DNV RP B 401, que es la aceptada mundialmente para diseñar los sistemas de protección catódica para estructuras marinas, en la cual se especifica paso a paso como se realiza este tipo de diseños.

Se realizaron dos clases de experimentos con diferentes objetivos; en el primero se determinó la relación existente entre el sistema de protección catódica y el sistema utilizado como recubrimiento; en el segundo experimento se determino

relación existente entre la separación de los ánodos y el funcionamiento del sistema de protección.

El análisis de las pruebas se realizó por medio de las curvas de corriente contra tiempo y potencial de la estructura contra tiempo.

Los datos de potencial de la estructura se realizaron teniendo como referencia el electrodo de plata – cloruro de plata, las gráficas de potencial contra tiempo son gráficas que se realizan teniendo en cuenta diferentes puntos de la misma estructura en un tiempo de terminado, mientras que las gráficas de corriente contra tiempo es la evolución de la corriente drenada por el ánodo medida al realizar un circuito en serie, ánodo – amperímetro – lámina de prueba, en el tiempo total del experimento.

De los avances significativos de este trabajo se resalta la metodología de diseño y la herramienta de software para la elaboración de sistemas de protección catódica con ánodos galvánicos en buques y el avance en el conocimiento de las relaciones existentes entre la separación de los ánodos y la relación entre recubrimiento y sistema de ánodos galvánicos.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

Evaluar los niveles de protección catódica ofrecida por los ánodos de zinc en un sistema de protección catódica por ánodos galvánicos en un ambiente simulado de agua de mar

1.2. Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del recubrimiento tipo 1 y 2³ en un sistema de protección catódica por ánodos galvánicos en un ambiente sumergido en agua de mar simulada.
- Valorar el efecto de la separación de los ánodos en un sistema de protección catódica, por medio de las curvas de potencial contra tiempo.
- Diseñar una herramienta informática de ayuda al momento de diseñar sistemas de protección catódica, teniendo como base la norma DNV RP B 401

³ Según la Norma DNV RP B 401

2. MARCO TEORICO

2.1. Principios de corrosión para estructuras metálicas enterradas o sumergidas

2.1.1. La Naturaleza de la Corrosión Metálica.

Cuando un metal se corroe en contacto con un electrolito pasan al seno de la solución iones cargados positivamente, producto de la descomposición del metal, además en el metal se ubican electrones generados por esta misma reacción. El proceso de corrosión del hierro es expresado así:



Por lo tanto, el proceso de corrosión es acompañado por un flujo de corriente eléctrica del metal al electrolito debido a los movimientos de los iones positivos en el electrolito y de los electrones dentro del metal. Las áreas de las cuales fluye corriente son llamadas zonas anódicas y la reacción es llamada reacción anódica. Los iones metálicos pueden reaccionar con iones negativos dentro el electrolito y producir elementos de corrosión insolubles (por ejemplo: óxido en el caso del acero). Cada reacción no afecta el proceso de corrosión excepto cuando los productos de reacción insolubles demoran las reacciones de corrosión.

En las reacciones de corrosión se debe mantener la neutralidad eléctrica. Entonces, el movimiento de los electrones en el metal y el movimiento de los iones positivos dentro del electrolito a las áreas anódicas debe ser contrapesado con el consumo de electrones en otras áreas conocidas como áreas catódicas.

Varias reacciones pueden ocurrir en las áreas catódicas y son conocidas como reacciones catódicas.

Las siguientes reacciones son las que comúnmente suceden en un cátodo.



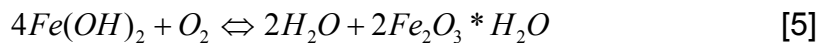
La primera de estas reacciones ocurre en presencia de oxígeno y condiciones de pH cercanas a la neutralidad.

La segunda sucede en presencia de iones de hidrógeno (valores de pH bajos), mientras que la tercera predomina en valores básicos a grandes valores de pH.

En condiciones neutrales y con oxígeno disuelto en la solución, los iones producidos por la reacción anódica forman en presencia del ión hidroxilo el hidróxido férrico en sitios catódicos de la superficie metálica.



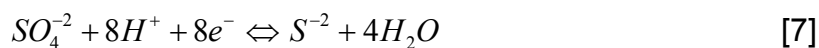
El hidróxido férrico producido reacciona con el oxígeno disuelto para formar $Fe_2O_3 \cdot H_2O$



Entonces la reacción total sin pasar a través de los pasos intermedios podría escribirse así:



En soluciones acuosas neutrales sin aire donde tienen presencia bacterias sulfato reductoras la reacción catódica varía en el caso de corrosión del hierro y acero. Estos microorganismos reducen los sulfatos disueltos a sulfuros a través de la siguiente reacción.



Este tipo de corrosión se caracteriza por que ocurre en un medio que cumple con las siguientes características: ausencia de aire y sulfatos presentes en los productos de corrosión.

Debido a la composición de los productos de corrosión que se forman, es probable que el mecanismo de corrosión de la despolarización catódica pueda ser simplificado por la siguiente reacción:



2.1.2. Polarización

Un fenómeno de corrosión, sucede por la diferencia de potencial entre las dos superficies que provee la fuerza necesaria para la reacción. Como resultado, ambas reacciones son retiradas de sus condiciones de equilibrio causando una sucesión de reacciones anódicas y catódicas de un lado y del otro. Los dos potenciales se aproximan ya que una parte de la diferencia de potencial se usa en la sucesión de reacciones individuales. Para procesos de corrosión espontáneos, no solo tiene que haber una diferencia entre los potenciales, sino que el potencial del proceso catódico tiene que ser mas positivo que el potencial del proceso anódico.

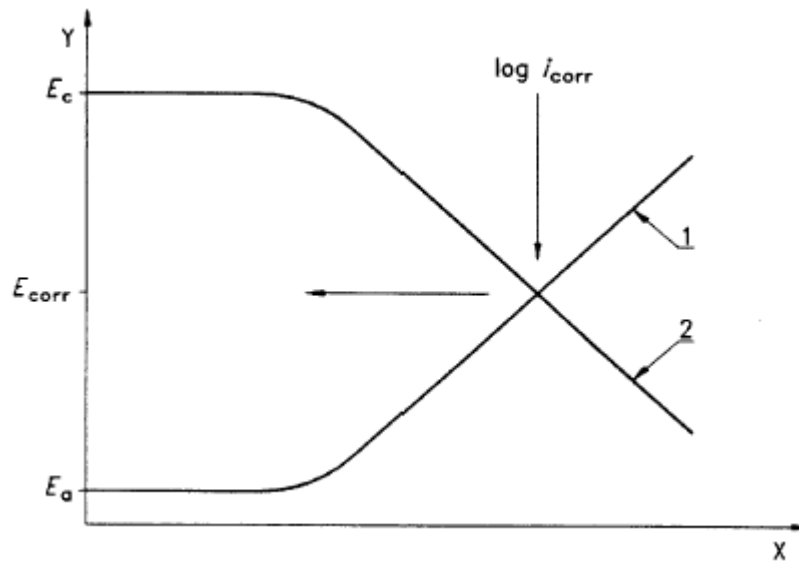


Figura 1⁴. Diagrama de polarización representando la electroquímica de la corrosión acuosa.

Donde:

x = representa el logaritmo de la velocidad de corrosión

y = representa el potencial del electrodo

1 = reacción anódica

2 = reacción catódica

Estos elementos son representados esquemáticamente en la figura 1, que muestra el potencial del electrodo, E, contra el logaritmo de la velocidad de

⁴ Tomado de DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

reacción, debido a la relación entre las reacciones catódicas y anódicas y el consumo de electrones, respectivamente, las velocidades de reacción anódica y catódica son representadas por una corriente eléctrica, i . Para simplificar el diagrama, ambas reacciones se dibujan en los mismos ejes, la dirección de la corriente se ignora y solo las magnitudes de la misma se representan.

E_c es el potencial de equilibrio de la reacción catódica donde este no implica el potencial de todas las reacciones catódicas que pueden suceder. La pendiente negativa de la curva muestra que a medida que el potencial varía a valores más negativos, la velocidad de reacción aumenta. Por lo tanto, E_a es el potencial para la reacción anódica [1] y no implica todas las reacciones anódicas que se pueden presentar. La pendiente positiva de la curva implica que a medida que los potenciales aumentan a valores más positivos la reacción anódica incrementa su velocidad.

Al momento de suceder la corrosión, la velocidad de reacción anódica es exactamente igual que la velocidad de reacción catódica. En medios de alta conductividad (por ejemplo: agua de mar, fango marino) el metal corroyéndose muestra un único potencial entre E_c y E_a . En la figura 1 esto ocurre donde la curva anódica y catódica se cruzan. El potencial en este punto se refiere como potencial de corrosión, E_{corr} . Este es el único potencial al cual sucede la corrosión. La corriente, i_{corr} , se refiere a la corriente de corrosión y es una representación eléctrica de la velocidad de corrosión.

Mientras que la forma de las curvas individuales de E vs. $\log i$ pueden variar, dependiendo de las condiciones del medio, estos diagramas son llamados curvas de polarización y se interpretan en términos de E_{corr} e i_{corr} .

En el sistema acero-agua de mar, el proceso anódico ocurre con mayor facilidad que la reacción catódica pero es limitada por la velocidad de la reacción catódica. Esta reacción catódica se controla por la difusión del oxígeno a la superficie metálica, el cual depende de la concentración de oxígeno disuelto en el agua de mar y la velocidad de flujo de la misma.

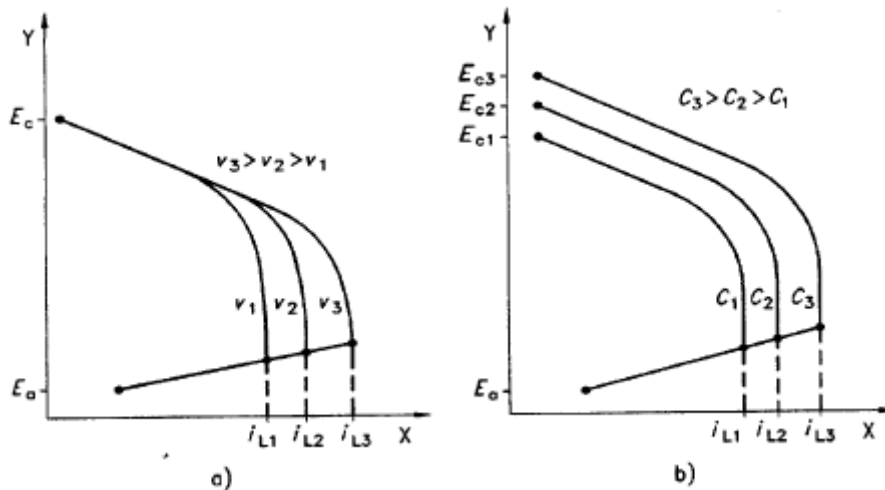


Figura 2⁵. Efecto de la velocidad del agua (a) y el efecto del aumento en la concentración de oxígeno (b).

Donde:

x = representa el logaritmo de la velocidad de corrosión

y = representa el potencial del electrodo

1 = reacción anódica

2 = reacción catódica

⁵ Tomado de DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

Incrementando la velocidad del agua y/o la concentración del oxígeno se podría tener un aumento en la velocidad de corrosión o corriente límite.

La solubilidad de oxígeno en agua de mar se encuentra en función de la temperatura y la salinidad, por lo tanto varía dependiendo de la profundidad del agua y la ubicación geográfica.

2.2. Principios de protección catódica

La protección catódica se puede definir como una técnica que reduce la corrosión de una superficie metálica, haciendo circular por la misma superficie corriente catódica, de tal forma que la velocidad de la disolución anódica llega a ser despreciable.

En la figura 3 se presenta un diagrama de polarización del acero en solución marina el cual se utiliza para analizar las variables electroquímicas influyentes en el proceso de protección catódica.

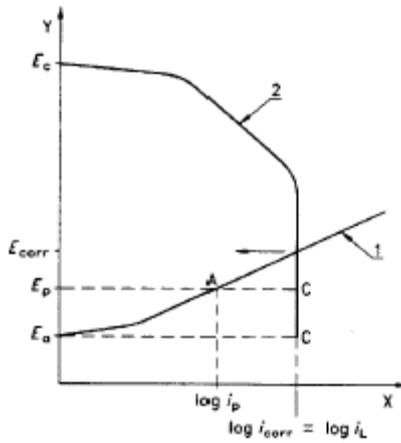


Figura 3⁶. Diagrama de polarización del acero en solución marina.

Donde:

x = representa el logaritmo de la velocidad de corrosión

y = representa el potencial del electrodo

1 = reacción anódica $Fe \Leftrightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$

2 = reacción catódica $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \Leftrightarrow 4OH^{-}$

El potencial de corrosión esta dado por E_{corr} y la velocidad de corrosión es i_{corr} es igual a la corriente límite, i_L , para reducción de oxígeno.

⁶ Tomado de DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

Suponiendo que el potencial se disminuye de E_{corr} a E_p , la velocidad de reacción anódica disminuirá a i_p , y la velocidad de corrosión de la reacción catódica se mantiene en i_L . Sin embargo, la reacción catódica recibe los electrones de dos fuentes distintas (vía el proceso anódico o vía de corriente externa). La reacción anódica provee electrones iguales a i_p , y la fuente externa de corriente suministra los electrones faltantes (mínimo c menos a) para que se lleva a cabo la reacción catódica.

Si el potencial es disminuido a E_a la velocidad de corrosión a valores cercanos a cero y la velocidad de reacción catódica permanece en i_L . Como no hay reacción anódica a este potencial, la reacción catódica ahora solo se realiza con la corriente suministrada por la fuente externa.

Si el potencial se baja de E_a solo un proceso secundario al catódico puede ser termodinámicamente viable sin afectar la reacción de corrosión espontánea.

Los requerimientos de corriente para reducir la velocidad de corrosión a cero pueden ser $i(E_{corr}) - i(E_a)$ y si la corrosión se debe solamente a la reducción de oxígeno disuelto en solución esto debe ser igual a i_L , el límite de corriente de reducción de oxígeno.

La disminución del potencial de corrosión es el elemento base para la protección catódica.

En principio la protección catódica es usada para una variedad de aplicaciones donde el metal está inmerso en una solución acuosa de un electrolito que varía de agua pura a agua de mar, de lodos a tierra firme y de soluciones básicas a ácidas.

Esto da como resultado de consideraciones electroquímicas y ambos tanto estructura protegida como ánodo usado para protección deben estar en contacto con el electrolito. La protección catódica no es aplicada entonces para controlar corrosión atmosférica ni tipos similares de corrosión.

Las formas de corrosión que pueden controlarse por un sistema de protección catódica incluye todas las formas de corrosión uniforme, picado, disolución selectiva, efecto rendija, agrietamiento influido por el medio, cavitación y corrosión bacteriana.

2.3. Sistemas de Protección catódica por ánodos de sacrificio

Se fundamenta en el mismo principio de la corrosión galvánica, en el que un metal más activo es anódico con respecto a otro más noble, corroyéndose el metal anódico.

En la protección catódica con ánodos galvánicos, se utilizan metales fuertemente anódicos conectados a la tubería a proteger, dando origen al sacrificio de dichos metales por corrosión, descargando suficiente corriente, para la protección de la tubería.

La diferencia de potencial existente entre el metal anódico y la tubería a proteger, es de bajo valor porque este sistema se usa para pequeños requerimientos de corriente, pequeñas estructuras y en medio de baja resistividad.

2.3.1. Características de los ánodos de Sacrificio.

Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo, para polarizar la estructura de acero (metal que normalmente se protege) a -0.8 V. Sin embargo el potencial no debe de ser excesivamente negativo, ya que eso motivaría un gasto superior, con un innecesario paso de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 a -1.7 V; corriente suficientemente elevada, por unidad de peso de material consumido; buen comportamiento de polarización anódica a través del tiempo; bajo costo.

2.3.2. Tipos de ánodos

Considerando que el flujo de corriente se origina en la diferencia de potencial existente entre el metal a proteger y el ánodo, éste último deberá ocupar una posición más elevada en la tabla de potenciales (serie electroquímica o serie galvánica). Los ánodos galvánicos que con mayor frecuencia son:

Magnesio: Los ánodos de Magnesio tienen un alto potencial con respecto al hierro y están libres de pasivación. Están diseñados para obtener el máximo rendimiento

posible, en su función de protección catódica. Los ánodos de Magnesio son apropiados para oleoductos, pozos, tanques de almacenamiento de agua, incluso para cualquier estructura que requiera protección catódica temporal. Se utilizan en estructuras metálicas enterradas en suelo de baja resistividad hasta 3000 ohmio-cm.

Zinc: es utilizado para estructura metálica inmersas en agua de mar o en suelo con resistividad eléctrica de hasta 1000 ohm-cm

Aluminio: se utiliza para estructuras inmersas en agua de mar.

2.3.3. Características de los ánodos Galvánicos

En la tabla 1 se dan las propiedades más comunes de las aleaciones que se utilizan como ánodo galvánico para proteger un metal sumergido en agua de mar.

Tabla 1⁷ Características de las Aleaciones Utilizadas como Ánodos de Sacrificio.

	ANODO ZINC	ANODO MAGNESIO	ANODO ALUMINIO
EFICIENCIA	95%	50%	95%
RENDIMIENTO AM-HR/KG	778	1102	2817
CONTENIDO DE ENERGIA AM-HR/KG	820	2204	2965
POTENCIAL DE TRABAJO (V)	-1.10	-1.45 A -1.70	-1.10

- Características de los ánodos de Sacrificio Utilizados en Sistemas de Protección Catódica para Buques

Una embarcación marina metálica se puede proteger contra la corrosión uniéndola con otro metal mucho más electronegativo, que actuara de ánodo frente a ella, corroyéndose al tiempo que la protege. Esta es la idea básica de la protección catódica por ánodos de sacrificio, en la que se consigue la corriente necesaria para la protección sin necesidad de fuente externa.

Los ánodos de sacrificio, que son materiales muy electronegativos suplen a la de energía externa, por lo que el procedimiento es particularmente útil donde no

⁷ LISBERG A. Ánodos galvánicos para protección catódica de buques.

existe la posibilidad de utilizar una instalación eléctrica o es antieconómico utilizarla. Naturalmente la protección cesa al consumirse los ánodos y es preciso prever su reemplazo.

Tres metales: magnesio, aluminio y zinc o aleaciones basadas en estos metales, pueden ser utilizados para proteger acero en agua de mar.

El magnesio tiene la ventaja de tener un potencial más negativo que el aluminio y el Zinc; como los ánodos de magnesio manejan un mayor potencial, muchas veces es necesario agregar una resistencia al circuito para limitar la salida de corriente y optimizar el consumo del ánodo. Los valores de potencial anódico más comúnmente manejados por las aleaciones de magnesio son -1.5 V y -1.7 V vs. Ag/AgCl. Su desventaja es que tiene una eficiencia baja entre 47 y 57%.

Para utilizar el aluminio como ánodo de sacrificio, la suma de las composiciones de aluminio y cinc deben ser como mínimo 99.8% con respecto a los demás elementos de la aleación que constituyen el ánodo según lo estipulado en la norma MIL-A-24779 (SH). Las aleaciones de aluminio tienen un potencial anódico entre -1.05 y -1.15 V vs. Cu/CuSO₄. Tiene una capacidad de corriente de 1342 A-H/lb, y permite su uso en medios de mayor resistividad eléctrica que el agua de mar, como por ejemplo las aguas fluviales. Tiene una eficiencia entre 85 y 95 %.

El Zinc ha sido sin duda, hasta la actualidad, el material de mayor utilización en la práctica como ánodo de sacrificio, si bien, esta siendo desplazado gradualmente por las aleaciones de aluminio que pueden alcanzar parecidos rendimientos en

corriente, con la ventaja de proporcionar mayor suministro real de corriente por unidad de masa, debido a su menor densidad y equivalente electroquímico.

✓ Composición del Ánodo De Zinc

Aunque el zinc y el magnesio son lo suficientemente electronegativos para actuar como ánodos de sacrificio, y proteger el acero en numerosas situaciones, la composición y distribución de los elementos aleantes constituyentes son vitales en el rendimiento del ánodo.

Debido a la naturaleza crítica de los elementos aleantes, se requiere un análisis espectrográfico de los materiales introducidos en cada fundición y en el material resultante de la fundición.

La forma como se llegó a las composiciones óptimas de los ánodos de sacrificio actualmente en uso, es totalmente empírica. Existe una gran posibilidad de que estas aleaciones sean mejoradas si se hace un estudio cuidadoso de los fenómenos involucrados y de las razones que hacen que ciertos elementos aleantes sean nocivos.

Idealmente la composición de la aleación dará como resultado un ánodo que tendría las siguientes propiedades:

Un potencial de corrosión que sea lo suficientemente negativo para la aplicación específica de este ánodo en protección catódica; en general, la adición de aleantes es para ser más negativo el potencial con respecto al metal base primario no aleado.

Una alta eficiencia del ánodo, lo cual significa que las impurezas que resulten de la corrosión propias del ánodo deben removerse o convertirse en inocuas.

Tener capacidad para permanecer activo y para corroerse uniformemente y no llegar a pasivarse en el medio ambiente donde será usado para proteger catódicamente la estructura, puesto que implicaría una notable disminución en la salida de la corriente.

El metal primario es el metal base que se usa como punto de partida para la fabricación de los ánodos, y debe ser de un alto grado de pureza.

El metal primario está disponible en más de una presentación, dependiendo del método de manufactura y la cantidad y forma de purificación o refinación llevada a cabo.

Un análisis típico o común de metal primario utilizado para fabricar ánodos de sacrificio de zinc se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2⁸ Composición típica de metal primario utilizado para fabricar ánodos de Zinc.

ELEMENTO	PORCENTAJE
Zn	99.9 %
Cd	0.003 % máximo
Cu	0.001 % máximo
Fe	0.002 % máximo
Pb	0.003 % máximo
Sn	0.001 % máximo

En la Tabla No.3 se dan los análisis de varios de ánodos de zinc disponibles comercialmente. La aleación No. 2 de esta tabla, es la composición química dada por la especificación militar de EE.UU. 18001-H.

⁸ MIL-A1800LK. Military specification anodes, sacrificial zinc alloy. 1983.

Tabla 3⁹ Composiciones de los tipos de aleaciones más comunes para ánodos de Zinc.

ELEMENTO	TIPO DE ALEACIÓN			
	No.1	No.2	No.3	No. 4
Cu	0.005% máx.	0.005% máx.	0.005% máx.	0.002% máx.
Al	0.3 – 0.5	0.1 – 0.5	0.4 – 0.6	-----
Si	0.003 máx.	0.125 máx.	0.125 máx.	-----
Fe	0.002 máx.	0.005 máx.	0.0014 máx.	0.0014 máx.
Pb	0.005 máx.	0.006 máx.	0.3 máx.	-----
Cd	0.025 – 0.1	0.025 – 0.1	0.075-0.125	-----
Hg	-----	-----	-----	0.1-0.15
Zn	Remanente	Remanente	Remanente	Remanente
EFICIENCIA	95%	95%	95%	95%
POTENCIAL	-1.05 vs. Ag/AgCl	-1.05 vs. Ag/AgCl	-1.05 vs. Ag/AgCl	-1.05 vs. Ag/AgCl
CAPACIDAD A – H / KG	780	780	780	780

En las aleaciones 1, 2 y 3 el aluminio es adicionado para producir una corrosión mas uniforme que la ocurrida si este no estuviera presente, por que contrarresta el

⁹ MIL-A1800LK. Military specification anodes, sacrificial zinc alloy. 1983.

efecto perjudicial del contenido de hierro. El cadmio es adicionado para dar un producto de corrosión mas blando, el cual se desintegre bajo su propio peso y se remueva por sí mismo. El silicio es adicionado para remover el hierro como impureza del tipo ferrosilicio.

En la aleación No. 4 el mercurio es adicionado para permitir que el ánodo mantenga un potencial constante, el cual no decrezca con el paso del tiempo.

En todas las aleaciones para fabricar ánodos de Zinc, el hierro debe ser controlado a su mas bajo nivel para prevenir la corrosión del ánodo por sí mismo por la formación de micro cátodos en su superficie.

En la tabla 4 aparece la nomenclatura utilizada por la norma MIL- A -18001K para los ánodos de sacrificio:

Tabla 4¹⁰ Nomenclatura utilizada por la norma MIL – A – 18001K.

Primera Letra:	Segunda letra:	Tercera letra:
Designa el metal del ánodo.	Designa la forma o uso general:	Designa el Núcleo metálico del ánodo
Z – (Zinc) A – (Aluminio)	H - Hull Slab S - Submarine Slab T - Teardrop Shape E - Heat exchanger slab R - Rod Cylindrical P - Plate B - Bar, square D - Disc, segmented M - Mooring Cain	B - Brass Strap S - Steel Strap C - Core Strap P - Pipe Core M - Machine formed interlocking core N - No Core

¹⁰ MIL-A1800LK. Military specification anodes, sacrificial zinc alloy. 1983.

Tabla 5¹¹. Clasificación de los ánodos por clases según la norma MIL – A – 18001K

Clase 1: Fundidos en corazones metálicos	Clase 2. Plano, sin Corazón
Tipo ZRN - Zinc , barra, hueca, extruida o trabajada	
Tipo ZNP - Zinc, placa, hueca, trabajada.	

2.4. Variables del medio ambiente en sistemas de protección catódica de ánodos galvánicos a escala real

2.4.1. Efectos del medio en la velocidad de corrosión.

Las características físicas y químicas del medio y la velocidad del barco pueden cambiar diariamente o temporalmente afectando la velocidad de corrosión y por consiguiente la forma de protección o los datos de diseño del sistema de protección. Entre los diferentes parámetros están: velocidad de movimiento, salinidad, pH, temperatura y profundidad de la estructura con su efecto en el contenido de aire disuelto, depósitos calcáreos y fouling marino

¹¹ ibid

➤ Oxígeno del aire disuelto¹².

Una de los factores de mayor importancia que se toma en cuenta al momento de diseñar sistemas de PC es el oxígeno disuelto en agua de mar.

Se considera que existe una correlación directa entre oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión en el agua de mar (ver figura 3) y que la densidad de corriente requerida para proveer protección contra la corrosión es proporcional a la velocidad a la cual se difunde el oxígeno disuelto a la superficie del acero.

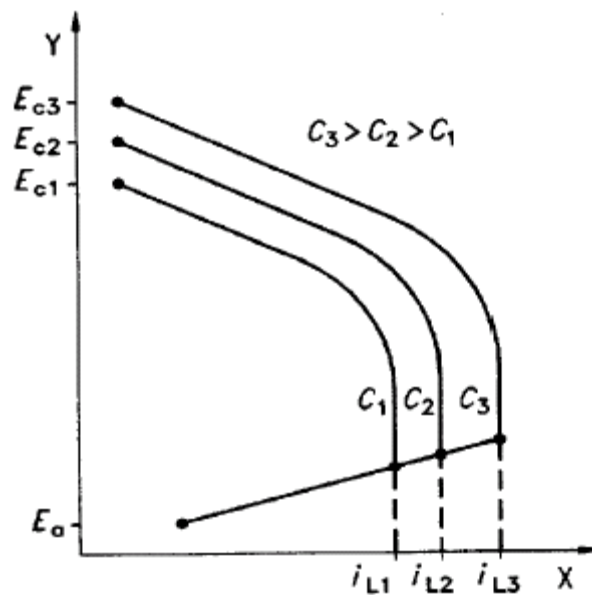


Figura 3¹³ Relación entre el oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión.

¹² BRITISH STANDARD. General Principles of Cathodic Protection in Sea Water. United Kingdom: BS EN 12473:2000.

¹³ Tomado de DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

Donde

C_1, C_2, C_3 son las concentraciones de oxígeno

i_{L1}, i_{L2}, i_{L3} son las corrientes límites de corrosión

El contenido de oxígeno en agua de mar varía considerablemente con respecto a la ubicación geográfica y a la profundidad de la estructura y la solubilidad a su vez es función de la temperatura y la salinidad lo cual varía con respecto al clima.

➤ Velocidad de la Embarcación¹⁴

Como la velocidad de transporte del oxígeno disuelto a la superficie del acero está controlada por un proceso de difusión, al incrementarse la velocidad del barco se incrementa la densidad de corriente necesaria para proteger una lámina desnuda, particularmente durante la polarización inicial antes de la formación de depósitos calcáreos. Los sólidos suspendidos en el agua de mar pueden rayar la superficie e incrementar la corriente de protección.

En la figura 4 se muestra la relación proporcional que existe entre la velocidad de la embarcación y la velocidad de corrosión.

¹⁴ BRITISH STANDARD. General Principles of Cathodic Protection in Sea Water. United Kingdom: BS EN 12473:2000.

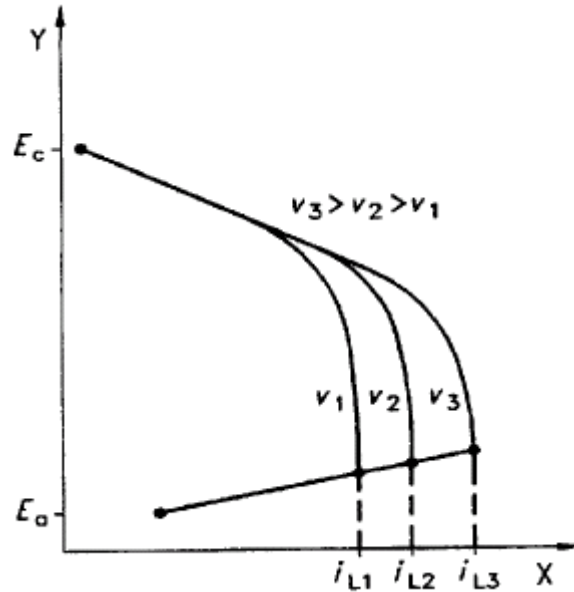


Figura 4¹⁵ Relación entre la velocidad del barco y la velocidad de corrosión

Donde:

V_1, V_2, V_3 es la velocidad del barco

i_{L1}, i_{L2}, i_{L3} son las corrientes límites de corrosión

➤ Depósitos calcáreos¹⁶

Al momento de formarse depósitos calcáreos se presenta una reducción en la velocidad de difusión del oxígeno disuelto desde el agua de mar hacia la superficie

¹⁵ Tomado de DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

¹⁶ DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

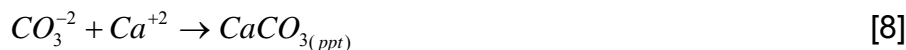
de acero y entonces se reduce la densidad de corriente necesaria para mantener la polarización catódica.

El componente de mayor presentación en los depósitos es el CaCO_3 polimorfo, la aragonita y calcita, y el compuesto de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucita), pero la real composición depende entre otros factores del pH, la temperatura, la densidad de corriente, la velocidad del agua y la profundidad. El agua de mar toma CO_2 de la atmósfera y de los organismos cerca a la superficie del océano lo cual da por resultado la sobresaturación del CaCO_3 .

Las reacciones entre el dióxido de carbón, el carbonato y agua pueden ser las siguientes:



Al añadir OH^- el sistema pasa a través de los siguientes procesos catódicos



Precipitando en las áreas catódicas.

Por encima de los rangos de densidad de corriente se forma la película calcárea y en ésta predomina el carbonato de calcio. Con un incremento en la densidad de corriente se forma una película más delgada y más compacta que ofrece una mayor protección. Se acepta de manera general inducir unas altas densidades de corriente iniciales para sobrepolarizar el acero con esto se promueve una rápida polarización y por consiguiente la formación de los depósitos calcáreos. Sin

embargo, a muy altas densidades de corriente los depósitos pueden tener una mayor cantidad de magnesio. Este se encuentra principalmente en forma de $Mg(OH)_2$ aunque es posible que se encuentre en él $MgCO_3$. El $Mg(OH)_2$ es inestable en agua de mar y normalmente no se precipita a pH menores de 9.7. En general, los depósitos ricos en carbonato de calcio son mejores protectores que los ricos en magnesio.

➤ Temperatura¹⁷

La temperatura tiene una influencia significativa en la resistividad del agua de mar, el oxígeno disuelto y la formación de los depósitos calcáreos.

Como la temperatura se relaciona con la salinidad del agua de mar ésta tiene un gran efecto sobre la resistividad del agua y esta directamente relacionada con la resistencia efectiva de los ánodos de sacrificio, ésto se tiene en cuenta el momento de diseñar los sistemas de protección catódica.

El efecto en la temperatura en la densidad de corriente límite es complejo debido a que al aumentar la temperatura la solubilidad del oxígeno disminuye pero la difusividad del oxígeno aumenta. El efecto total puede ser una disminución leve en los requerimientos de densidad de corriente con respecto a la temperatura. La situación se complica mucho más debido al aumento en la solubilidad del $CaCO_3$ con la disminución de la temperatura. Esto podría reducir la protección natural de los depósitos y potencialmente aumentar la densidad de corriente necesaria para la protección.

¹⁷ BRITISH STANDARD. General Principles of Cathodic Protection in Sea Water. United Kingdom: BS EN 12473:2000.

➤ Salinidad¹⁸

El mayor efecto de la salinidad en la protección catódica es su influencia en la resistividad del agua de mar, a una temperatura dada, el aumentar la salinidad se disminuye la resistividad y el contenido de oxígeno disuelto (ver figura 5).

Entonces un incremento en la salinidad es benéfico ya que reduce el oxígeno disuelto y la resistencia del ánodo.

¹⁸ BRITISH STANDARD. General Principles of Cathodic Protection in Sea Water. United Kingdom: BS EN 12473:2000.

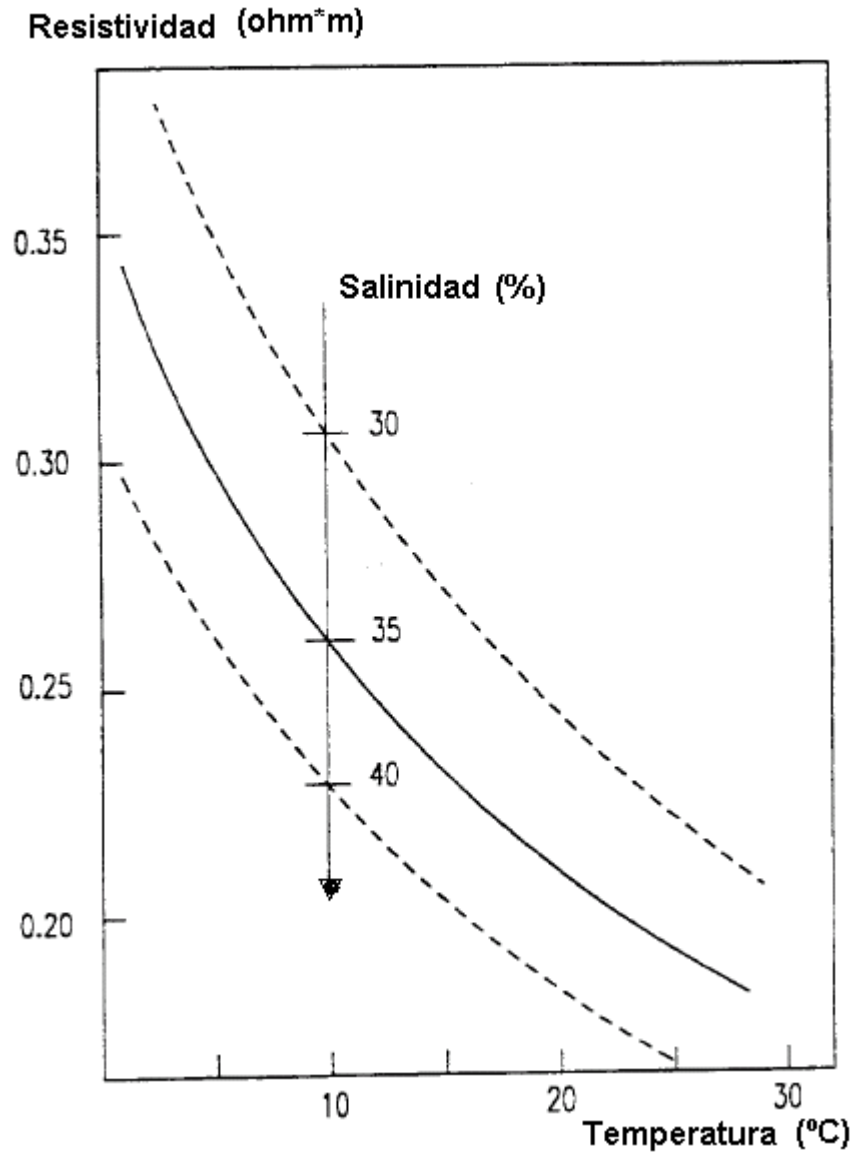


Figura 5¹⁹. **Relación entre Salinidad, temperatura y resistividad.**

Como se puede ver en la figura 5 existe una relación inversamente proporcional entre la salinidad y la resistividad, ya que el espacio que ocupan los iones de cloruros y otras sales desplaza al oxígeno disuelto.

¹⁹ Tomado de DET NORKSE VERITAS. Recommended Practice RP B401: Cathodic Protection Design. 1993.

➤ pH²⁰

El pH a mar abierto oscila entre 7.4 y 8.4 y es altamente estable debido a un complejo sistema de carbonatos. Sin embargo, una pequeña disminución en el pH puede ocurrir cerca del lecho marino debido a la descomposición de los materiales orgánicos. Esta descomposición consume oxígeno y en consecuencia la velocidad de corrosión disminuye, pero al bajar el pH se retarda la formación de la película calcárea. De otro lado, la alcalinidad producida por las reacciones catódicas ayuda a la producción de depósitos calcáreos y reduce la densidad de corriente requerida para protección.

➤ Fouling marino²¹

El fouling sucede en las estructuras marinas a varios grados dependiendo del tipo de acero, las zonas geográficas de navegación, el calado, velocidad de la embarcación y el clima.

El fouling añade peso y distorsión a la estructura, incrementa costos de mantenimiento y puede degradar el recubrimiento. El fouling marino reduce la superficie efectiva expuesta al agua de mar previniendo la difusión del oxígeno a la superficie metálica reduciendo la densidad de corriente requerida para protección. Sin embargo, de otro lado, los organismos fouling pueden ser encerrados por los depósitos calcáreos causando ampolladuras en el depósito sobre el organismo muerto. El micro ambiente producido por la muerte del

²⁰ ibid

²¹ BRITISH STANDARD. General Principles of Cathodic Protection in Sea Water. United Kingdom: BS EN 12473:2000.

organismo puede producir condiciones de alta conductividad y altas velocidades de corrosión.

Es increíble que los ánodos de corriente impresa elaborados de metales preciosos puedan estar sujetos a fouling marino durante la operación y aunque el fouling marino tenga lugar en los ánodos de sacrificio, es probable que solo cáscara dura pueda reducir la efectividad de los ánodos.

➤ Calado²²

El efecto de la profundidad está asociada con parámetros de cambio de temperatura, la solubilidad de oxígeno y las velocidades de flujo del dióxido de carbono entre otros parámetros ambientales. Estos efectos pueden considerarse aunque el principal efecto está en la formación de la película calcárea.

A mayores profundidades la presión hidrostática tiene una gran influencia en la fragilidad inducida por hidrógeno de elementos expuestos a esfuerzos de tensión. En pruebas la carga de falla de probetas de acero a alta tensión entalladas disminuye con un incremento en la presión hidrostática, aunque la velocidad de permeabilidad del hidrógeno permanezca constante.

Aunque el efecto específico entre la profundidad y la densidad de corriente de protección no se tiene claro, se conoce por norma que las densidades de corriente de protección varían según la tabla 6.

²² DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

Tabla 6²³ Efecto de la profundidad y la temperatura en las densidades de corriente de diseño.

Profundidad (m)	Densidades de corriente de diseño en A/m ²			
	Tropical (>20° C)	Sub Tropical (12 – 20° C)	Templado (7-12°C)	Artico (<7° C)
0-30	0,0030	0,0025	0,0015	0,0010
>30	0,0020	0,0015	0,0010	0,0008

➤ Cambio de clima y tormentas²⁴

Los cambios de clima generan en la superficie del mar cambios en temperatura y oleaje causa rupturas en las películas calcáreas que pueden causar un incremento en los requerimientos de densidad de corriente en la superficies del acero cerca de la superficie marítima.

➤ Efecto del recubrimiento²⁵

El uso de los recubrimientos no-metálicos reduce los requerimientos de corriente necesaria para la protección catódica y disminuye el peso de los ánodos de sacrificio. En algunos casos, para estructuras sensibles al peso con una vida de diseño larga la combinación entre recubrimientos y protección catódica produce

²³ DET NORKSE VERITAS. Recommended Practice RP B401: Cathodic Protection Design. 1993.

²⁴ DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

²⁵ DET NORKSE VERITAS. Recommended Practice RP B401: Cathodic Protection Design. 1993.

una protección contra la corrosión muy efectiva con buena relación costo beneficio. Los recubrimientos ayudan a una rápida polarización y una mejor distribución de las corrientes para elementos de geometrías complejas.

Para elementos que se encuentran sumergidos y en continuo proceso de inspección para detectar grietas por fatiga no es recomendable el uso de recubrimientos, ya que los ciclos de remoción y aplicación del recubrimiento hacen costoso su uso.

2.5. Estado del Arte

Es usual escuchar que los navegantes y propietarios de yates narren historias sobre la desintegración de parte del material de una hélice, un eje propulsor, alguna zona de un casco de aluminio, de acero o el aflojado de los tornillos de las tracas en un casco de madera, refiriéndose genéricamente a que son efectos producidos por la corrosión.

Realmente estas causas de corrosión por fenómenos electroquímicos tan notables están ubicadas normalmente en la parte sumergida del casco, que no se pueden observar hasta que se pone la embarcación en seco.

Los dos principales tipos de degradación electroquímica de los materiales que provoca la corrosión que son:

a) La corrosión electrolítica

b) La corrosión galvánica.

Ambas están producidas por la incidencia directa del medioambiente marino sobre los metales utilizados en la construcción de barcos. Hoy todavía muchos marinos no conocen la historia de como se descubrieron los destructivos efectos de la corrosión.

En el año 1761 la armada británica realizó un experimento sobre el HMS “Alarm” para proteger su carena de los ataques del teredo (gusano de la madera). Este pequeño y artero enemigo le producía a la flota de su majestad permanentes gastos en mantenimiento y reparaciones en todos los cascos de la famosa armada invencible.

Así pues recubrieron la obra viva del “Alarm” con planchas de cobre para evitar la entrada de la broma en las tracas de madera. El experimento resultó un éxito total respecto a defender la carena del ataque del gusano pero, los oficiales navales que realizaron la inspección de verificación, tiempo después, quedaron impresionados al descubrir el alto grado de deterioro que presentaba el timón de hierro y los bulones de fijación de la falsa quilla a tal punto, que una de ellas se había soltado y perdido.

El cobre tenía la habilidad de atacar y destruir al hierro cuando estos dos metales estaban sumergidos en agua de mar. Los dos metales creaban en ese medio líquido salino un par galvánico.

Este fenómeno es el resultado de la diferencia de potencial existente entre dos metales cuando están unidos e inmersos en un electrolito (agua de mar) formando técnicamente lo que se denomina una pila eléctrica. La corriente circula desde el metal de menor potencial (ánodo) al metal de mayor potencial (cátodo).

Este fenómeno solo puede producirse cuando los dos metales están en contacto eléctrico y puede ser detenido cuando ese contacto se interrumpe. A bordo de una embarcación el potencial de todos los elementos metálicos o que tengan conductibilidad eléctrica, pueden ser medido utilizando un electrodo de referencia de plata /cloruro de plata sumergido en agua salada y conectado al polo negativo de un voltímetro, el polo positivo se lo conecta al elemento metálico sobre el que se desee medir su potencial: válvulas del casco, eje porta hélice, hélice, partes de la estructura metálica, quillas, tornillos de fijación de la quilla, etc.

Los técnicos que inspeccionan las carenas utilizan estas medidas para ver el origen de la corrosión y chequear la eficiencia de la protección catódica instalada.

Para los metales mas usados en construcciones navales son aceptables los valores que varían entre - 800 a 1050 milivoltios para el acero; - 850 a - 950 milivoltios para las aleaciones de aluminio y; - 500 a - 700 milivoltios para el bronce. Un potencial menor o más negativo que 1050 mV puede provocar la formación de álcali y presentar un ataque a la pintura de protección de la parte del casco o pieza que se esté analizando y midiendo.

En los cascos metálicos las tensiones producidas en algunas partes de la estructura durante su laboreo en construcción pueden incrementar el riesgo de corrosión al modificar su potencial. Para ello habrá que seguir secuencias precisas para el ensamble y soldadura de todas las partes, a los efectos de disminuir o eliminar la posibilidad de producir corrosión galvánica.

Por ejemplo: en un barco construido en aleación de aluminio, las válvulas del casco de bronce o de acero inoxidable, las bombas de achique con partes de acero y otros accesorios metálicos construidos con diferentes materiales deben ser cuidadosamente aislados para evitar la degradación del metal del casco (aluminio) colindante a estas piezas que se presentará como más anódico. Hoy satisfactoriamente muchas de esas partes necesarias para el alistamiento de la embarcación son manufacturadas con materiales sintéticos considerados potencialmente neutros o inactivos a los nocivos efectos de la acción galvánica.

A principios del siglo XIX la naval británica ante la intensa corrosión que se presentaba en el cobre de la estructura de sus barcos, comisionó a Sir Humprey Davis, para que estudiara y tratara de resolver este grave problema, fue entonces cuando por primera vez se atacó el problema desde un punto de vista científico.

Como resultado de experimentos de laboratorio en agua salada Davis informó en 1824 que se podía proteger eficazmente el cobre, contra la corrosión uniéndolo al hierro o al zinc, recomendando la protección catódica de embarcaciones con forro exterior de cobre mediante la utilización de bloques de sacrificio de hierro, adosados al casco con una relación de superficie hierro cobre del orden de 1:100.

En la práctica la velocidad de corrosión del forro de cobre se redujo de manera apreciable tal como se había predicho, pero por desgracia el cobre protegido catódicamente está sujeto al incrustamiento de organismos marinos, al contrario del comportamiento del cobre no protegido que suministra iones de cobre en suficiente concentración para envenenar los organismos que se fijan al casco.

Puesto que el incrustamiento reduce la velocidad de los barcos, el almirantazgo británico se pronunció en contra de la idea.

Después de la muerte de Davis en 1829 su primo Edmund Davis protegió la estructura de hierro por acoplamiento de ánodos de zinc y Robert Mallet produjo en 1840 una aleación de zinc muy adecuada para ánodos de sacrificio.

Siguiendo la línea cronológica de investigaciones, en 1903 W.R. Whitney presentó una teoría desarrollada posteriormente acerca del carácter electroquímico de la corrosión del hierro en un medio acuoso.

Cuando los cascos de madera se reemplazaron por cascos de acero, se hizo tradicional acoplar placas de Zinc a todos los buques de almirantazgo. Estas placas de zinc dieron protección localizada en especial contra la acción galvánica de las hélices de bronce, pero la protección catódica total de las embarcaciones marinas no volvió a explorar otras alternativas sino hasta 1950, esta vez por la marina canadiense.

3. DISEÑO DE SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS GÁLVANICOS UTILIZANDO LA NORMA DNV RP B 401.

La norma DNV RP B401 describe la fase de diseño en tres pasos, el primer paso es la fase de cálculo de la corriente necesaria para la protección del material, el segundo es el cálculo de la masa total del ánodo de sacrificio para proteger la lámina y el tercero es un proceso iterativo donde se halla el número de ánodos a instalar.

3.1. Cálculo de la corriente total de protección.

La corriente total de protección se calcula por medio de la ecuación [9], donde se mezclan dos variables del sistema y una constante dada por la norma y descrita en la tabla 7 u 8 según sea el caso.

$$I_c = i_c * f_c * A_c \quad [9]$$

De donde:

f_c = Factor de recubrimiento.

i_c = Densidad de corriente de protección (A/m^2)

A_c = Área a proteger o área de la sección (m^2).

I_c = Corriente necesaria para proteger el área (A)

➤ Área a proteger: Al elaborar un sistema de protección catódica para barcos se divide éste en una serie de elementos que cumplen con las mismas condiciones, por ejemplo: que sean elaborados del mismo material, si están o no en movimiento, si almacenan agua, si hay continuidad eléctrica, etc. Los elementos que cumplen condiciones semejantes se suman y se utilizan como área a proteger; para cada serie de elementos que son compatibles se realiza un proceso de diseño del sistema de protección catódica.

➤ Densidad de corriente de protección: Esta densidad de corriente de protección depende de la temperatura y la profundidad a la cual trabaja el elemento a proteger, la DNV RP B401 clasifica estos datos según las siguientes tablas:

Tabla 7²⁶ Densidades de corriente de protección en estado inicial/final

Profundidad (m)	Densidades de corriente (inicial/final) en A/m ²			
	Tropical (>20° C)	Sub. Tropical (12 - 20° C)	Templado (7-12°C)	Ártico (<7° C)
0-30	0,150	0,170	0,200	0,250
	0,090	0,110	0,130	0,170
>30	0,130	0,150	0,180	0,220
	0,080	0,090	0,110	0,130

²⁶ DET NORSKE VERITAS INDUSTRI NORGE AS. Recommended Practice RP B401, Cathodic Protection Design. 1993.

Tabla 8²⁷ Densidades de corriente de protección en estado promedio.

Profundidad (m)	Densidades de corriente (promedio) en A/m ²			
	Tropical (>20° C)	Sub. Tropical (12 - 20° C)	Templado (7-12°C)	Ártico (<7° C)
0-30	0,070	0,080	0,100	0,120
>30	0,060	0,070	0,080	0,100

Como se puede ver la corriente de protección varía según tres etapas claramente distinguidas, la primera etapa es en la que se requiere mayor cantidad de corriente ya que el ánodo todavía no a polarizado el elemento, la segunda fase es una fase de mantenimiento en la cual el ánodo emite corriente para mantener esa capa polarizada y la tercera etapa es en la que el ánodo ya empieza a perder la capacidad de emitir corriente para proteger la lámina y empieza la despolarización.

El valor utilizado para diseñar el sistema de protección es el valor de densidad de corriente de protección promedio, aunque los valores de densidad de corriente inicial y final se utilizan para realizar la posterior iteración en la cual se calcula el número de ánodos a instalar.

➤ Factor de recubrimiento: Es la variable del diseño que trae mayores problemas al definirla ya que su valor varia con respecto al tiempo por el desgaste natural de cada recubrimiento, se han realizado varios estudios sobre el efecto del recubrimiento en los sistemas de protección y sin embargo no se tiene claro como afecta el sistema. Para nuestro caso este factor depende del tiempo y de

²⁷ DET NORSKE VERITAS INDUSTRI NORGE AS. Recommended Practice RP B401, Cathodic Protection Design. 1993.

constantes dadas por la norma. Sin embargo la norma aclara que si f_c es igual a 1 si la lámina está desprotegida y desde luego desnuda o f_c es 0 si se considera que la lámina está totalmente recubierta.

El comportamiento de esta variable es parecido al comportamiento de la corriente de protección, ya que la norma habla de tres f_c .

$$f_{c(\text{inicial})} = k_1 + k_2 * t \quad [10]$$

$$f_{c(\text{promedio})} = k_1 + k_2 * (t * T) / 2 \quad [11]$$

$$f_{c(\text{final})} = k_1 + k_2 * (t + T) \quad [12]$$

Donde:

k_1 y k_2 son constantes que dependen de la categoría del recubrimiento (ver tabla 9) y la profundidad de trabajo del sistema (ver tabla 10).

En la tabla 9 se muestran las condiciones para considerar que un recubrimiento pertenezca a alguna categoría.

Tabla 9²⁸. Condiciones del recubrimiento para pertenecer a alguna categoría.

Categoría del recubrimiento	Condiciones
I	Una película de <i>primer</i> de 50 μm en espesor de película seca
II	Una película de <i>primer</i> + una película final con un espesor total entre 150 y 250 μm en espesor de película seca
III	Una película de <i>primer</i> + dos películas intermedias + una película final con un espesor de mínimo 300 μm en espesor de película seca
IV	Una película de <i>primer</i> + tres películas intermedias + una película final con un espesor mínimo de 450 μm en espesor de película seca

En la tabla se muestran las constantes utilizadas para realizar el cálculo del factor de rompimiento según la profundidad y el tipo de recubrimiento

²⁸ DET NORSKE VERITAS INDUSTRI NORGE AS. Recommended Practice RP B401, Cathodic Protection Design. 1993.

Tabla 10²⁹. Constantes k1 y k2 para cálculo de factores de rompimiento.

Profundidad (m)	Tipo de recubrimiento			
	I	II	III	IV
	(k1=0.10) K2	(k1=0.05) K2	(k1=0.02) K2	(k1=0.02) K2
0-30	0,10	0,03	0,015	0,012
>30	0,05	0,02	0,012	0,012

t= Tiempo de uso del recubrimiento en años. Corresponde al tiempo total que lleva el recubrimiento en uso.

T= Vida útil del sistema de protección catódica en años. Equivale a la cantidad de tiempo en años para el cual se diseña el sistema de protección catódica.

3.2. Cálculo de la masa total de ánodos de sacrificio.

La masa total de ánodos de sacrificio se calcula con la siguiente formula:

$$M = \frac{I_{c(\text{promedio})} * T * 8760}{u * \xi} \quad [12]$$

De donde:

$I_{c(\text{promedio})}$ = Corriente de protección promedio (A).

T = Tiempo de vida útil del sistema de protección catódica (años).

u = factor de utilización.

²⁹ DET NORSKE VERITAS INDUSTRI NORGE AS. Recommended Practice RP B401, Cathodic Protection Design. 1993.

ξ = Eficiencia electroquímica (A*h/Kg)

- Corriente de protección promedio: Está valor proviene de la ecuación 1 en la cual todos los valores se toman promedios, $i_{c(\text{promedio})}$, $f_{c(\text{promedio})}$.
- Factor de utilización: El factor de utilización equivale al porcentaje de ánodo que se gasta, según la norma depende de la forma del ánodo, para este caso el valor de u será de 0.8^{30} .
- Eficiencia Electroquímica: La eficiencia electroquímica es la cantidad de corriente emitida en un lapso de tiempo por una masa de ánodo, para ánodos de zinc la eficiencia electroquímica es de $700 \text{ A}\cdot\text{h}/\text{Kg}$.

3.3. Cálculo del número de ánodos a instalar.

Para el cálculo de ánodos a instalar se tienen en cuenta 4 variables, dos que dependen de la cantidad de corriente requerida por el material para seguir protegiéndose y otras 2 que dependen de la cantidad de corriente que puede emitir el ánodo en el proceso de desgaste. Estas variables se relacionan de esta manera:

$$I_{a(\text{inicial})} * n \geq I_{c(\text{inicial})} \text{ y } I_{a(\text{final})} * n \geq I_{c(\text{final})} \quad [13]$$

- Corriente anódica inicial ($I_{a(\text{inicial})}$): El cálculo de esta variable se realiza por medio de la ley de Ohm, donde:

³⁰ Dato obtenido de la norma DNV RP B 401

$$I_{a(\text{inicial})} = \frac{V_e - V_0}{R_i} \quad [14]$$

Donde:

V_e = Voltaje de protección de la estructura (-0.8 V vs. electrodo plata cloruro de plata)

V_0 = Potencial natural del ánodo en agua de mar (-1.0 V vs. electrodo plata cloruro de plata)

R_i = Resistencia inicial del ánodo, es función del área inicial y de la resistividad del medio, está se calcula por medio de las ecuaciones convencionales o variaciones de las ecuaciones de Dwight.

- Corriente anódica final ($I_{a(\text{final})}$): Al igual que la corriente anódica inicial se tiene como base para realizar este cálculo ley de Ohm (ecuación 9), aunque la variable de R_i (resistencia inicial del ánodo), se cambia por la variable de resistencia final del ánodo que a su vez es función del área final del ánodo.

- Corriente de protección Inicial ($I_{c(\text{inicial})}$): Este dato se deriva de la ecuación 9 donde los valores de sus respectivas variables se toman como datos iniciales, en el caso de $i_{c(\text{inicial})}$ corresponde a la tabla 7 y para el caso de $f_{c(\text{inicial})}$ equivale a la ecuación 10.

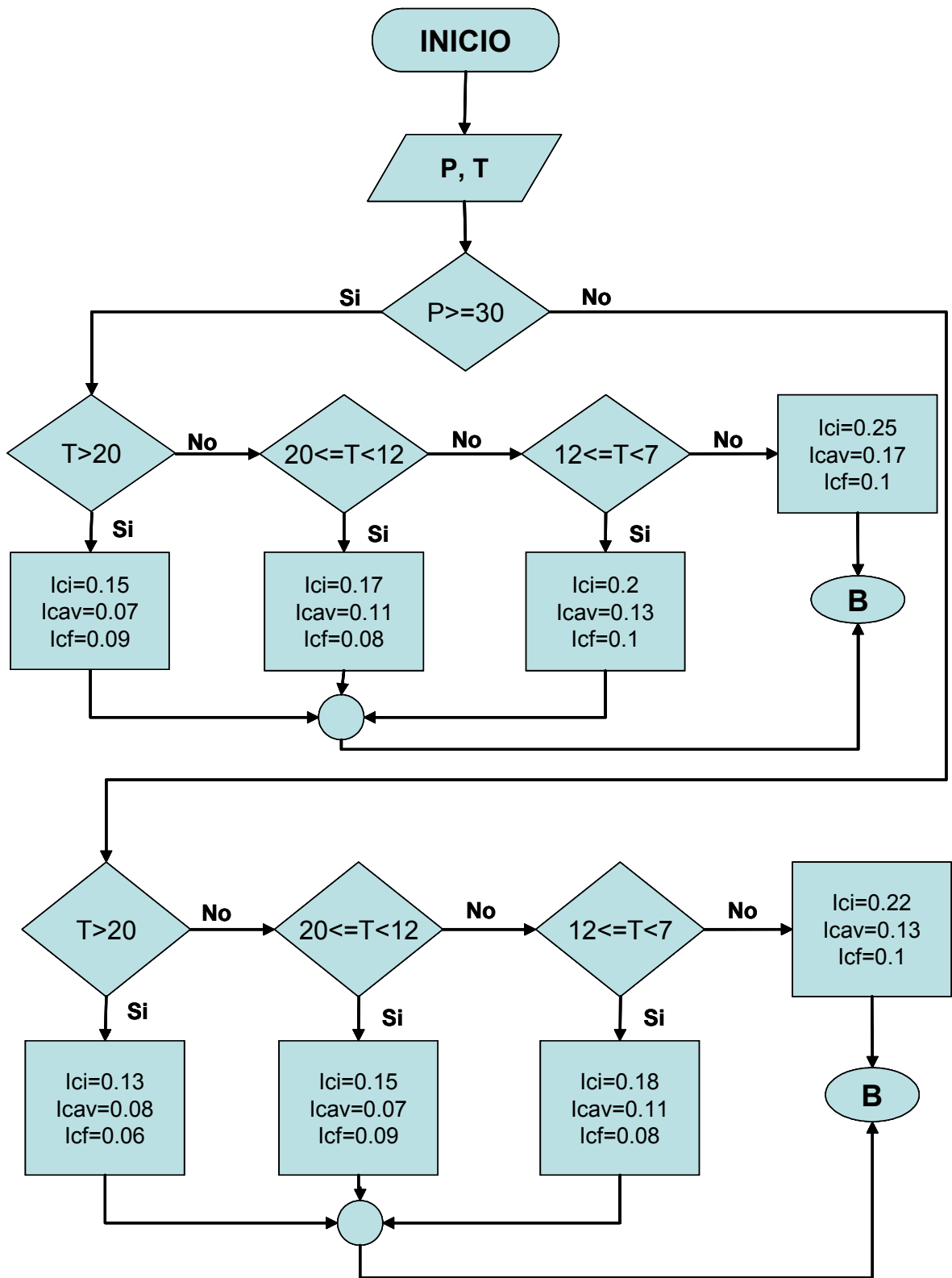
- Corriente de protección final ($I_{c(\text{final})}$): Este dato como en el caso anterior se deriva de la ecuación 9 donde los valores de sus respectivas variables se toman como datos finales, en el caso de $i_{c(\text{final})}$ corresponden a la tabla 7 y para el caso de $f_{c(\text{final})}$ equivale a la ecuación 12.

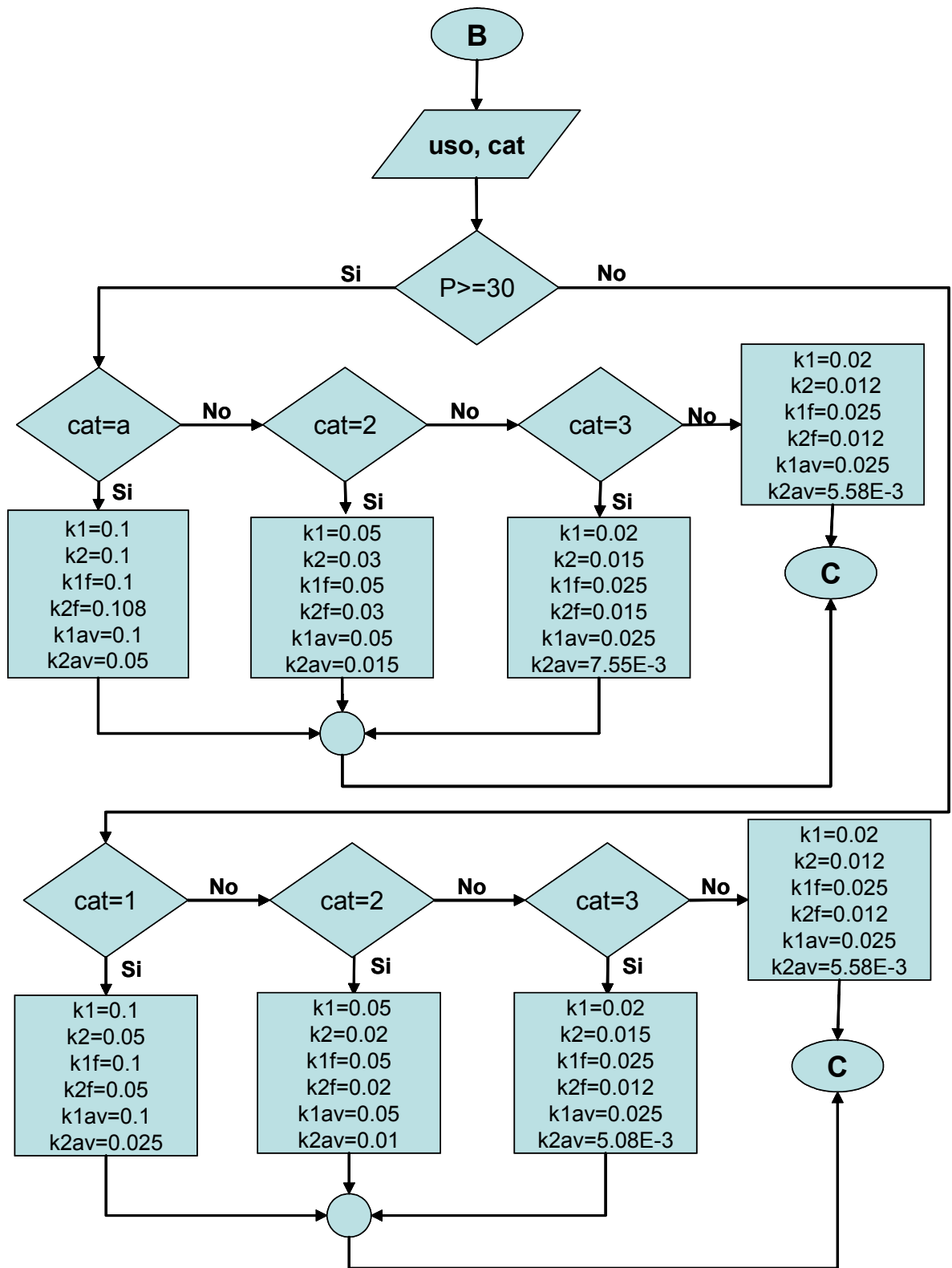
➤ Número de ánodos a instalar (n): En el momento en el cual la relación expresada en la ecuación 13 no se cumple la masa total de ánodos se divide de uno en uno progresivamente hasta cumplir con la condición de la ecuación.

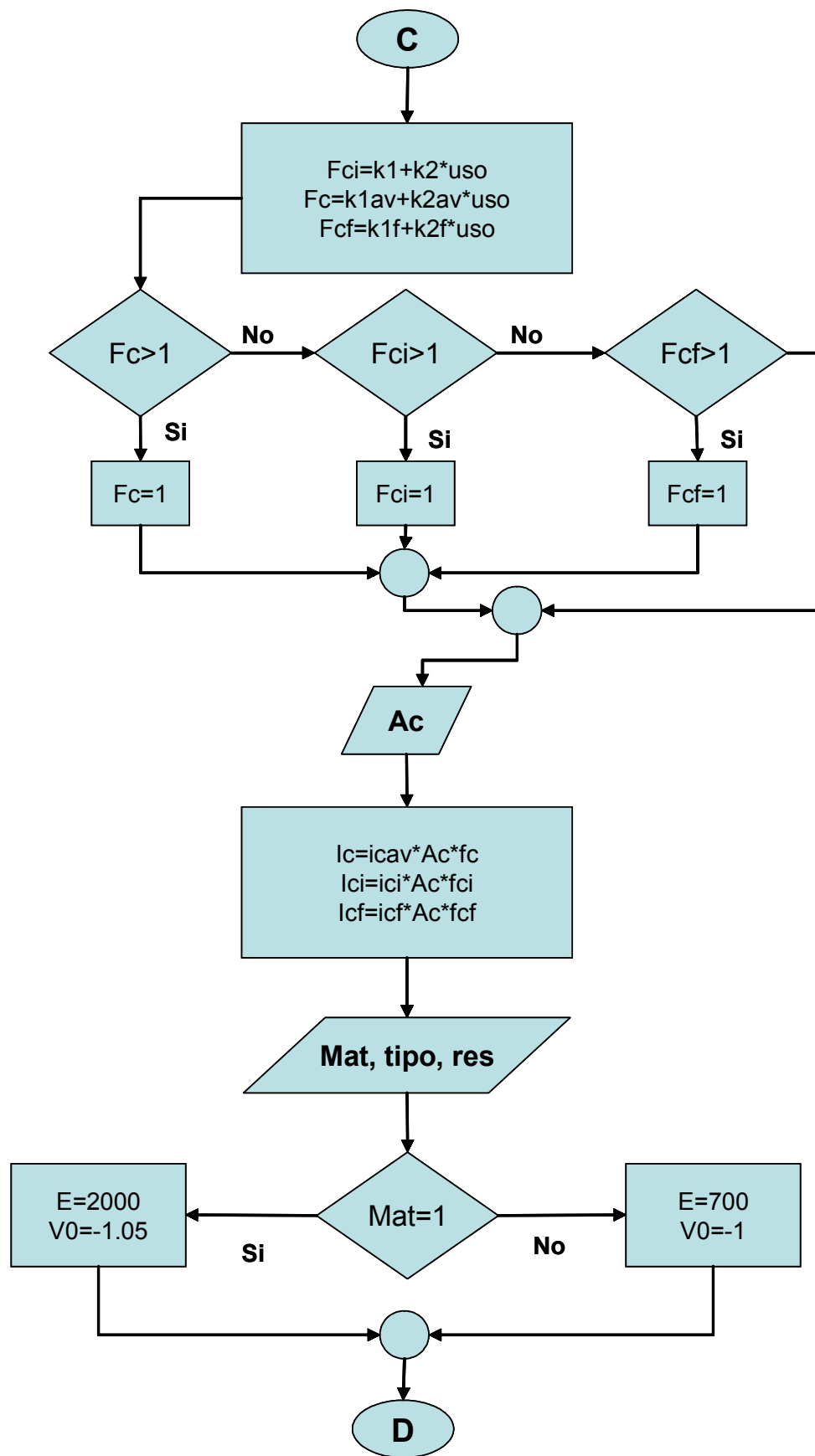
El número de iteraciones realizadas se toma como la cantidad de ánodos a instalar y la masa total dividida en ese número de ánodos indica el peso de cada ánodo.

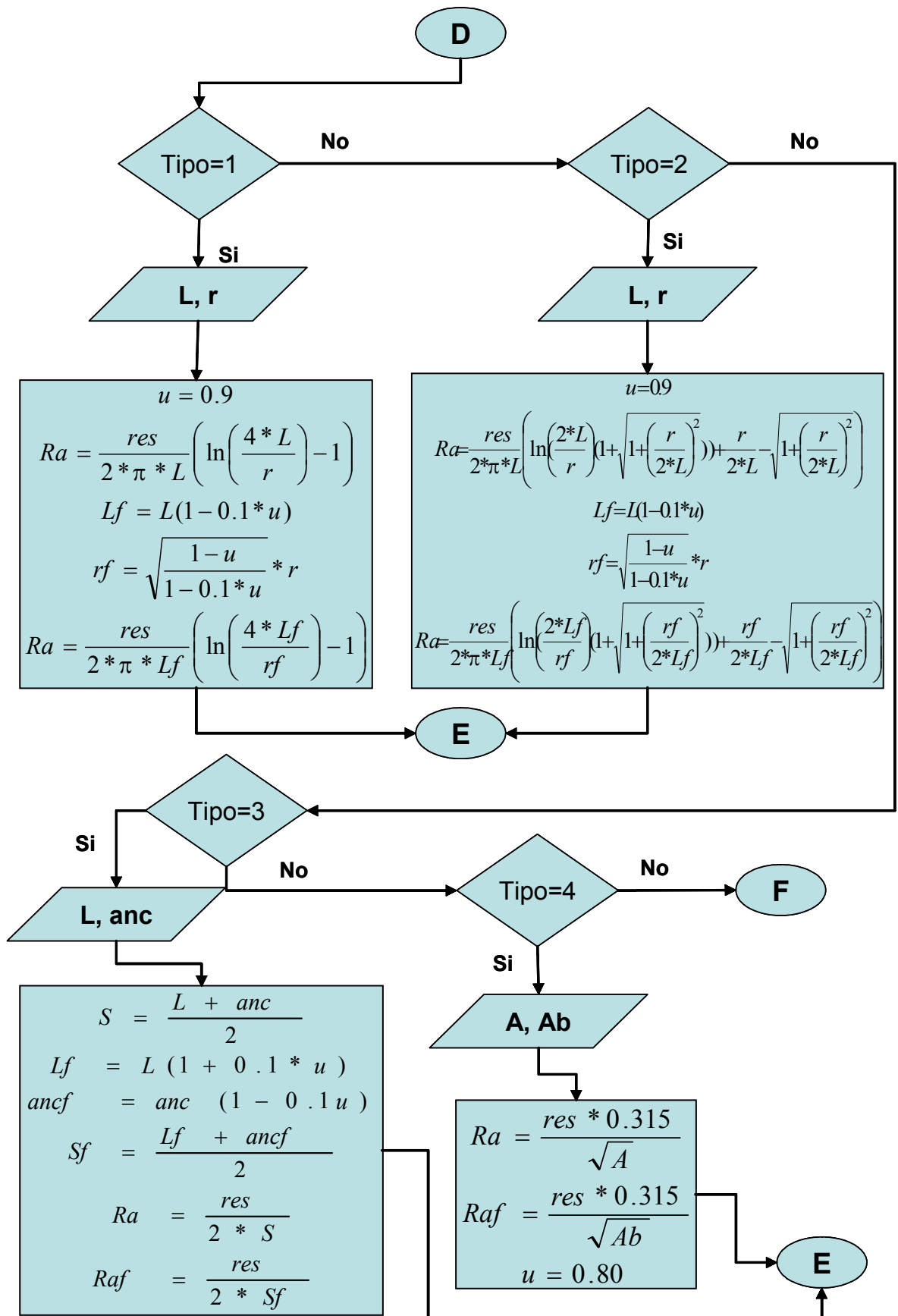
3.4. Diagrama de flujo para la elaboración de sistemas de protección catódica.

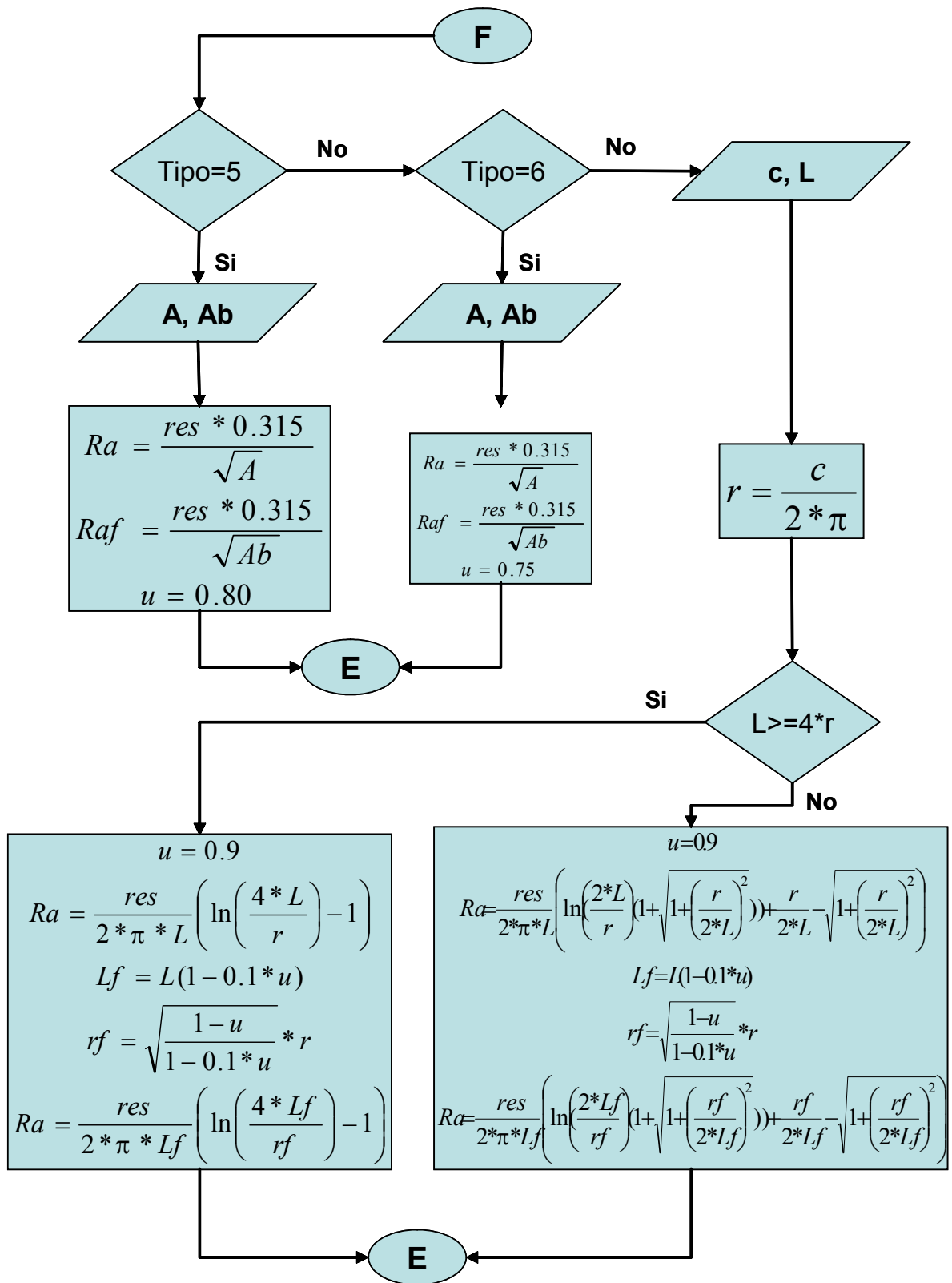
El diagrama de elaboración de sistemas de protección catódica es la herramienta para obviar procesos matemáticos utilizando elementos informáticos, este diagrama es la primera fase de construcción de esta herramienta, a partir de este es posible cambiar el sistema a cualquier lenguaje computacional.

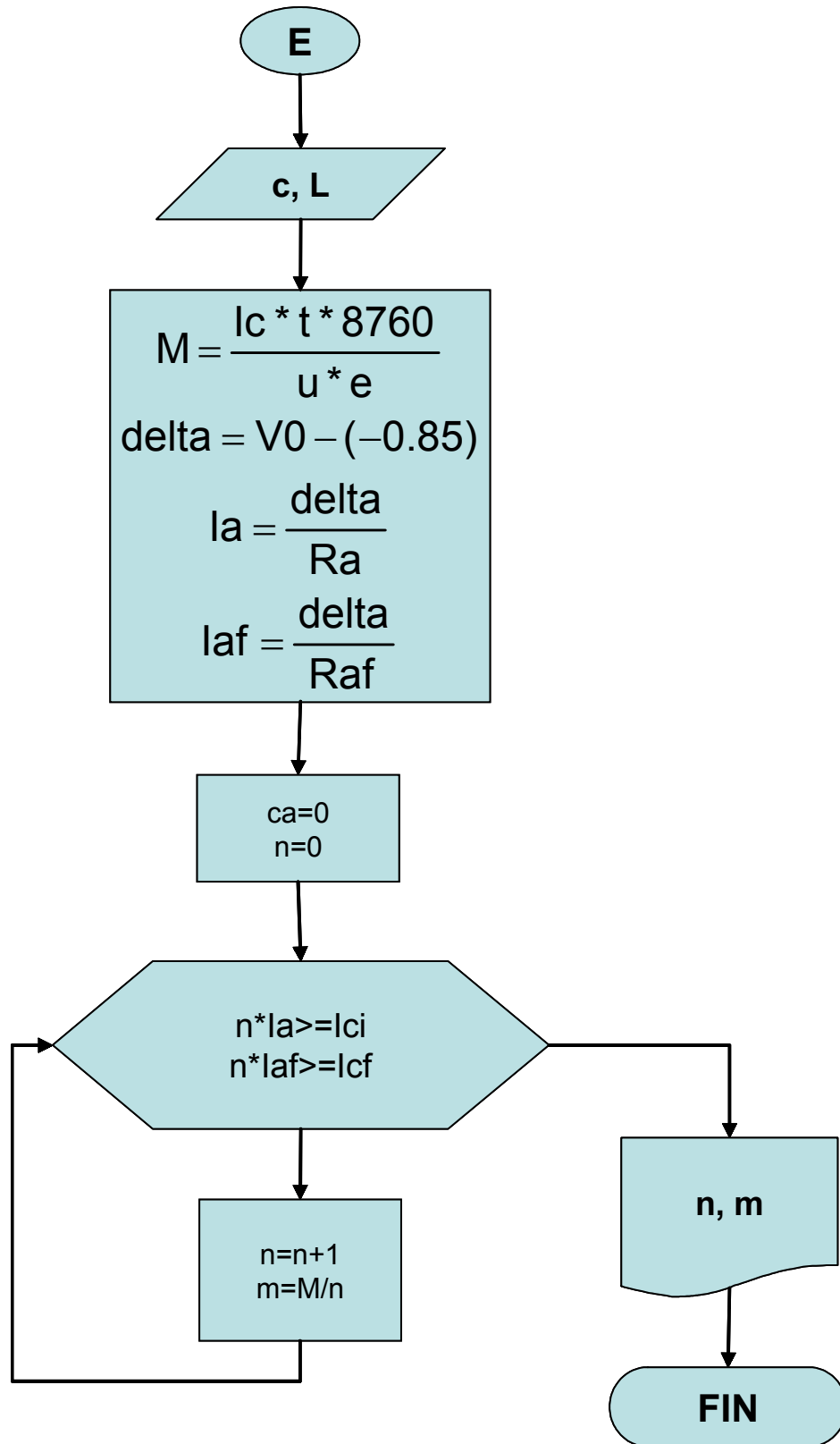












De donde las variables son:

1. A_c = Área a proteger católicamente (m^2).
2. I_c , I_{cf} , I_{cav} = corriente que debe drenar el ánodo para la protección del sistema (A).
3. P = Profundidad de trabajo del sistema de PC (m).
4. T = Temperatura de trabajo del PC ($^{\circ}C$)
5. uso = Tiempo de uso del sistema de recubrimientos (años).
6. cat = Categoría del recubrimiento según la norma DNV RP B 401, toma valores de 1, 2, 3 y 4 según la norma.
7. I_c , I_{cf} , I_{cav} = Corriente de protección que debe drenar el ánodo para la protección del sistema (A).
8. k_1 , k_2 , k_{1f} , k_{2f} , k_{1av} , k_{2av} = Constantes del recubrimiento.
9. f_c , f_{ci} , f_{cav} = factor de rompimiento del recubrimiento, valores ente 0 y 1
10. i_{ci} = Densidad de corriente inicial de protección (A/m^2).
11. i_{cav} = Densidad de corriente promedio de protección (A/m^2).
12. i_{cf} = Densidad de corriente final de protección (A/m^2).
13. mat = material de fabricación del ánodo de sacrificio (aluminio y zinc).
14. $tipo$ = forma del ánodo existen 7 tipos, toma valores de: 1 si es long slender (tipo lápiz), 2 si es short slender (tipo lápiz corto), 3 long flush mounted (tipo loza), 4 short flush mounted (tipo loza corta), 5 brazaletes medio, 6 brazaletes segmentado y 7 si es de cualquier otra forma.
15. res = Resistividad del agua de mar ($ohm \cdot m$).
16. e = Eficiencia electroquímica ($A \cdot h / Kg$).
17. V_0 = Potencial natural del ánodo de sacrificio en circuito cerrado (V).
18. U = Factor de utilización del ánodo.

19. L, L_f = Longitud del ánodo inicial y final respectivamente (m).
20. r, r_f = Radio del ánodo inicial y final respectivamente (m).
21. $anc, anca$ = Ancho del ánodo inicial y final respectivamente (m).
22. A = Área superficial del ánodo en contacto con el electrolito (m^2).
23. Ab = Área de la base que se encuentra en contacto con el cátodo y no está en contacto con el electrolito (m^2).
24. c = Perímetro del área transversal del ánodo (m).
25. Ra = Resistencia anódica inicial ($ohm \cdot m$).
26. Raf = Resistencia anódica final ($ohm \cdot m$).
27. t = Tiempo de diseño del sistema de protección catódica (años).
28. M = Masa total de la red de ánodos (Kg).
29. m = Masa de un ánodo (Kg).
30. n = número de ánodos a instalar.
31. Ia, Iaf = Corriente anódica inicial y final (A).
32. ca = Capacidad de corriente por ánodo.

Las variables 1, 3, 5, 6, 13, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 23, 24 y 27 independientes manejadas por el usuario mientras que las variables 29, 30 y 28 son las respuestas del diseño, el resto de variables son variables temporales del diseñador.

3.5. Herramienta de diseño de sistema de PC.

En este libro se adjunta el modelo del software en el programador de Visual Basic y en el anexo 1 se adjunta el manual de manejo del software que se elaboró para diseñar los sistemas de protección catódica por ánodos de sacrificio para buques.



4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para realizar los ensayos de los sistemas de protección catódica se diseñaron herramientas especiales que ayudaron a simular el efecto de este proceso. A continuación se listan los diferentes elementos que se diseñaron para este proceso.

4.1. Celda de ensayo

La celda para la evaluación del desempeño de ánodos de sacrificio se fabricó en fibra de vidrio ya que el material garantizaba cumplir siguientes consideraciones:

- ✓ Material resistente al electrolito (agua de mar sintética).
- ✓ Material no conductor que garantiza que no allá interferencias en las mediciones de los potenciales.
- ✓ Material inerte que garantiza que no habrá contaminación de la solución.
- ✓ Material resistente y de poco peso lo cual facilita su manejo en la fase experimental.

Las dimensiones de la celda fueron determinadas por el tamaño de la lámina de trabajo (0.8*0.8 m). A su vez, el tamaño de la lámina de acero naval se estableció a partir de los cálculos del escalamiento de los ánodos.

Una lámina de acero naval de 0.7*0.7 m requiere de un ánodo de zinc de 104 gr, el tamaño para esta masa, es el adecuado para realizar pruebas en laboratorio.

Ánodos de menor masa son de difícil manejo a nivel de laboratorio debido a su fabricación.

La geometría de la celda es rectangular para permitir la toma de potenciales siguiendo una cuadrícula sobre la lámina de acero naval. Estos datos de potenciales en coordenadas X y Y son de más fácil manejo al momento de establecer las curvas equipotenciales.

Inicialmente, la geometría que se propone son celdas rectangulares de 0.8 x 0.8 x 0.2 metros.

Un esquema de la celda se muestra en la Figura 6.

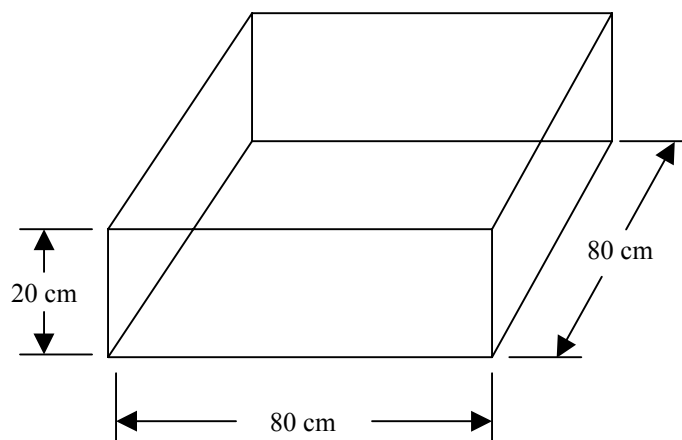


Figura 6. Geometría de la celda para ensayos de los ánodos de sacrificio (Lab CIC)

4.2. Ánodo

4.2.1. Material Anódico

En este trabajo de desarrollo tecnológico se escogió el zinc como material de los ánodos de sacrificio teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- ✓ El potencial de protección alcanzado con los ánodos de zinc ha mostrado que protege el acero y no causa deterioro al recubrimiento, además de presentar una eficiencia elevada de aproximadamente 95%, mientras que los ánodos de magnesio generan un potencial de protección que exige el control de la corriente drenada pues de lo contrario puede generar daños al recubrimiento.
- ✓ Los ánodos de zinc son los más utilizados en la protección anódica de estructuras metálicas enterradas y sumergidas en agua de mar, por su efecto protector cuando se pone en contacto con aceros de baja aleación como el acero naval.
- ✓ Los costos de inversión para proteger una embarcación con ánodos de zinc son menores comparados con la utilización de ánodos de magnesio o de aluminio.

Los ánodos a utilizar en este trabajo de investigación son producidos por la industria Colombiana y con ellos se abastece la demanda interna para protección de estructuras enterradas y sumergidas en agua de mar. Las especificaciones técnicas consultadas a los proveedores, cumplen con la Norma MIL-A 18001K y con la norma ASTM F1182-90.

En la tabla 11 se muestra la composición aproximada de la aleación base Zinc que se utiliza en la elaboración de los ánodos.

Tabla 11³¹ Composición de los ánodos de Zinc utilizados durante la fase experimental.

Elemento	Concentración (%)
Cu	0.005% máx.
Al	0.3 - 0.5
Si	0.003 máx.
Fe	0.002 máx.
Pb	0.005 máx.
Cd	0.025 – 0.1
Hg	-----
Zn	Remanente
EFICIENCIA	95%
POTENCIAL	-1.05 Vs Ag/AgCl
CAPACIDAD A – H / KG	780

4.2.2. Forma y dimensiones de los ánodos

Las formas de los ánodos se seleccionaron con base en la observación de los sistemas de protección tanto de barcos como de embarcaciones submarinas.

La forma seleccionada para los ánodos corresponde a los conocidos como Hull Slap ó ánodo tipo loza (ver figura 7), los cuales han mostrado óptimos valores de drenaje de corriente, relaciones de masa/área apropiadas y eficiencias de rendimiento adecuadas para la protección de estructuras metálicas en barcos y submarinos.

³¹ MIL-A1800LK. Military specification anodes, sacrificial zinc alloy. 1983.

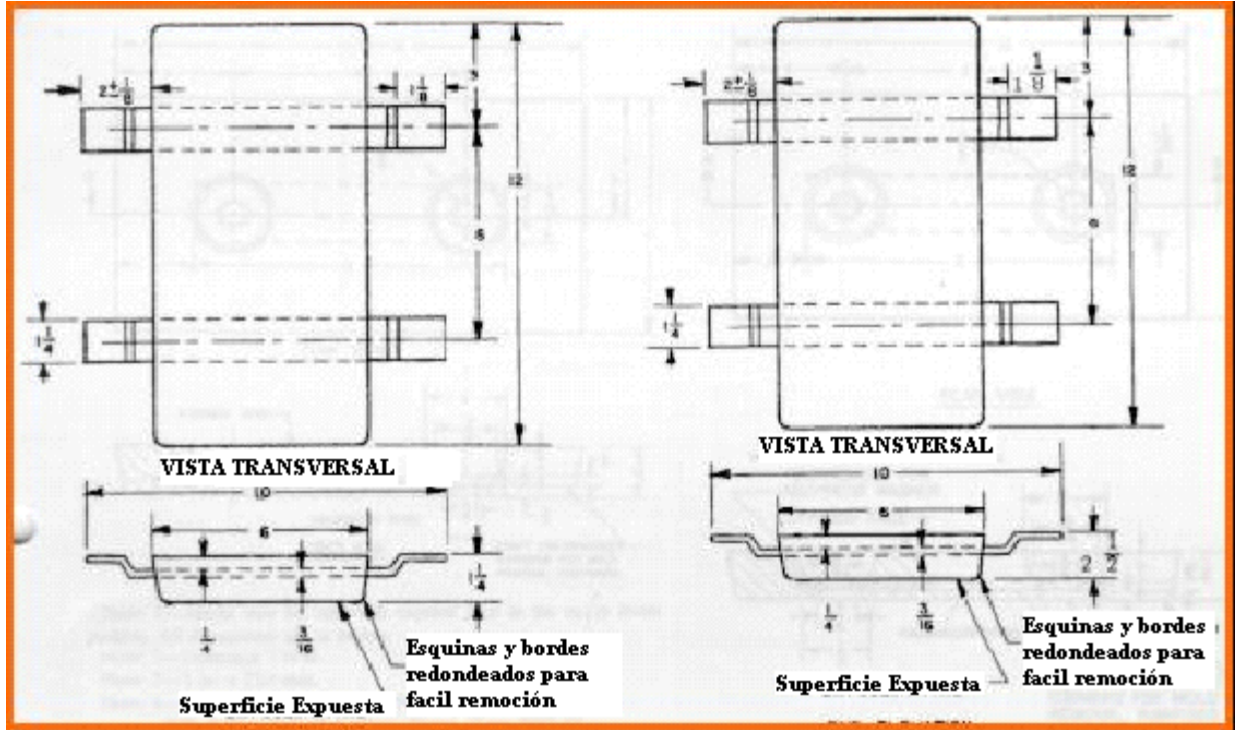


Figura 7³². Anodo de zinc Tipo ZHS, Hull Slab (Steel traps) o ánodo tipo loza

El ánodo de la figura 7 se distribuye con un peso de 10500 gramos, los ánodos utilizados en el laboratorio se escalaron a 100 y 50 gramos (ver planos en el anexo 2).

4.3. Electrolito

El electrolito fue una solución artificial que simula agua de mar según la norma ASTM D-1141-98. Esta especificación cubre la preparación de soluciones conteniendo sales inorgánicas en proporciones y concentraciones representativas del agua de mar.

³² MIL-A1800LK. Military specification anodes, sacrificial zinc alloy. 1983.

La norma establece la preparación de tres soluciones base, cada una relativamente concentrada, pero estable en almacenamiento. Para la preparación del agua sustituta del agua de mar, alícuotas de las primeras dos soluciones base, son combinadas en un gran volumen. Un mejoramiento agregado para la corrección de la concentración por los metales pesados, se logra adicionando una pequeña cantidad de alícuota de la tercera solución a la anterior solución.

4.4. Variables ambientales

Debido a las limitantes de espacio físico y costos la simulación del proceso de protección catódica no se llevó a cabo teniendo en cuenta todas las variables que hacen parte del este proceso.

Variables como los efectos de las tormentas, las partículas suspendidas, la profundidad entre otras se obviaron para poder realizar el experimento en el espacio físico disponible. Las variables que se tomaron en cuenta al momento de realizar la experimentación fueron el pH, la resistividad del medio, la concentración de oxígeno disuelto y temperatura.

4.4.1. Resistividad del medio y pH

Estas variables depende de la solución que se utiliza como electrolito, en este caso corresponde a agua de mar simulada (norma ASTM D1141) que se espera tenga una resistividad de 25 ohm*cm. En cuanto al pH se regula con una solución de KOH para que permanezca en 8.2.

4.4.2. Concentración de oxígeno

La solución electrolítica se mantiene saturada de oxígeno por medio de una red de aire que distribuye el oxígeno de manera uniforme, el sistema de distribución tiene una forma cuadrada (figura 8).

A la tubería del sistema se le elaboraron unas perforaciones a través de las cuales el aire entra a la solución. El número de perforaciones y el tamaño de las mismas se calcularon teniendo en cuenta el aire que entra a la tubería y el diámetro de la tubería madre.

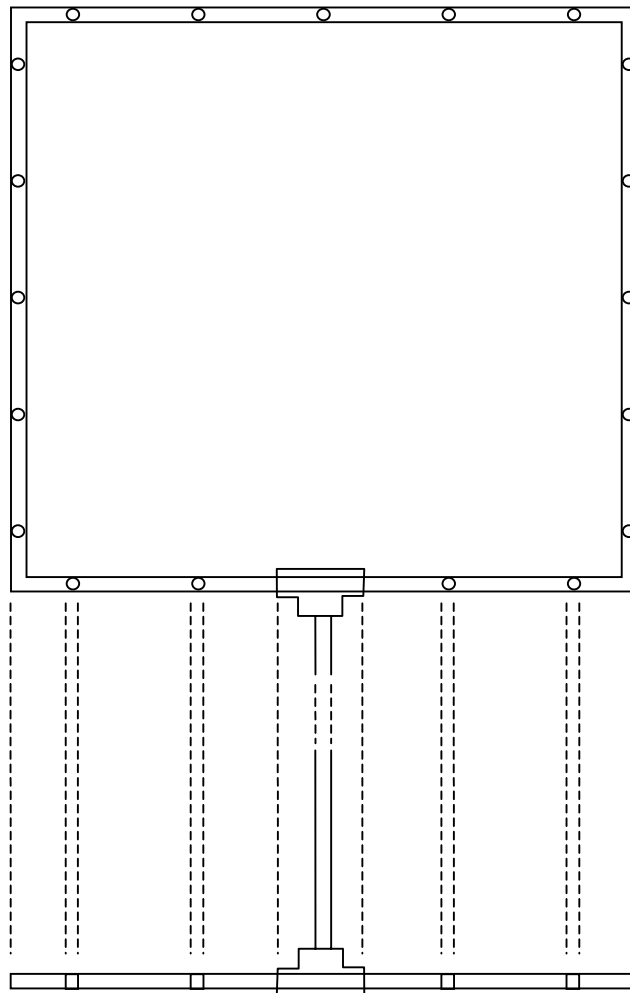


Figura 8. **Red de aireación de la Celda de Prueba**

Debido a la falta de una herramienta adecuada mediante la cual se pueda medir exactamente el flujo de aire de entrada en la celda, se realizaron los cálculos necesarios para determinar una presión mínima de entrada de aire, con este dato se analizó el contenido de oxígeno que entra en la solución y para satisfacer los requerimientos de saturación a las condiciones del laboratorio.

➤ Concentración de oxígeno teórico:

Se calculó suponiendo que la presión de entrada de aire debe ser igual o mayor que la presión ejercida por el agua en la celda.

Datos iniciales:

h= Altura del nivel de la solución salina en la celda (± 15 cm).

ρ = Densidad de la solución salina ($\pm 1 \frac{gr}{cm^3}$).

g= Gravedad ($\pm 9.8 \frac{m}{seg^2}$).

La presión de la solución se calculó por la formula:

$$P_{ss} = \rho * g * h$$

realizando los cambios dimensionales y reemplazando en la ecuación, se obtiene que la presión ejercida por la solución es:

$$P_{ss} = 1.49E - 2 \frac{kg}{cm^2}$$

Como se desea que la presión del aire sea mayor o igual a la presión ejercida por la solución, se calcula la cantidad de oxígeno que entra en la solución por la red de aire.

Datos iniciales:

d= Diámetro interno del tubo con el que se elabora la red de aire ($\pm 15/32$ ").

Con este dato se calcula los kilogramos de aire (W_{aire}) que entran a la solución

$$W_{aire} = P_{ss} * A_T$$

Donde A_T es el área transversal del tubo por el cual se introduce el aire.

Reemplazando en la ecuación se obtiene:

$$W_{aire} = 5.27E - 3 \text{ Kg}_{aire}$$

Como se conoce la composición típica del aire (tabla 12) se puede calcular el porcentaje de oxígeno que entra en la solución.

Tabla 12. Composición Típica del Aire

Elemento	Porcentaje
Nitrógeno	78.08
Oxígeno	20.45
Otros elementos	1.47

Al realizar el cálculo de oxígeno que entra en la solución se tiene que la cantidad de O₂ que entra en la solución es:

$$33.4E - 3 \text{ mol de O}_2 = 1.07E - 3 \text{ Kg de O}_2 = 1.07E + 3 \text{ mg de O}_2$$

Por lo tanto, si la solución diluyera todo el oxígeno disponible con la red de aire la concentración de oxígeno sería:

$$1.07E + 3 / 120 = 8.9 \text{ ppm}$$

Con este valor de presión se garantiza que siempre la solución se encuentre saturada de oxígeno, logrando la máxima velocidad de corrosión para la solución de trabajo.

➤ Concentración de oxígeno obtenidas

En las condiciones de laboratorio realizadas en la sede Guatiguará en cuatro celdas distintas se obtuvieron los siguiente datos:

En la tabla 13 se lista las concentraciones de oxígeno obtenidas para cuatro celdas distintas.

Tabla 13. Concentraciones de Oxígeno obtenidas en la práctica

CELDA	CONCENTRACION DE OXÍGENO (ppm)
1	6.0
2	6.3
3	6.2
4	6.3
Promedio	6.2

Se observa que la solución salina contiene un 70% de saturación de oxígeno con respecto al oxígeno teórico. El valor promedio obtenido en las celdas se encuentra en el rango de concentración de oxígeno del agua de mar del área de Cartagena.

4.5. Cátodo

Como cátodo se utilizaron láminas de acero naval planas cuadradas de 0.7*0.7 m, esto con el objeto de poder estudiar el desempeño de los ánodos en superficies con estas características, el montaje lámina y celda se muestra en la figura 9.

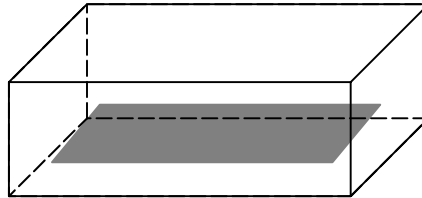


Figura 9. **Montaje de la celda electrolítica y la lámina.**

Para este estudio se consideraron tres estados del recubrimiento sobre la lámina: desnudas, parcialmente pintadas y pintadas completamente.

En la Figura 10 se muestra el esquema de la preparación superficial de las laminas de acero naval con un porcentaje de daño del 80%, en la figura 11 se muestra el esquema de la preparación superficial con un porcentaje de daño del 60% que van a ser protegidas con los ánodos de sacrificio.

Las láminas recubiertas se limpiaron previamente con chorro de arena a alta presión, el recubrimiento utilizado para el estudio fue de categoría I.

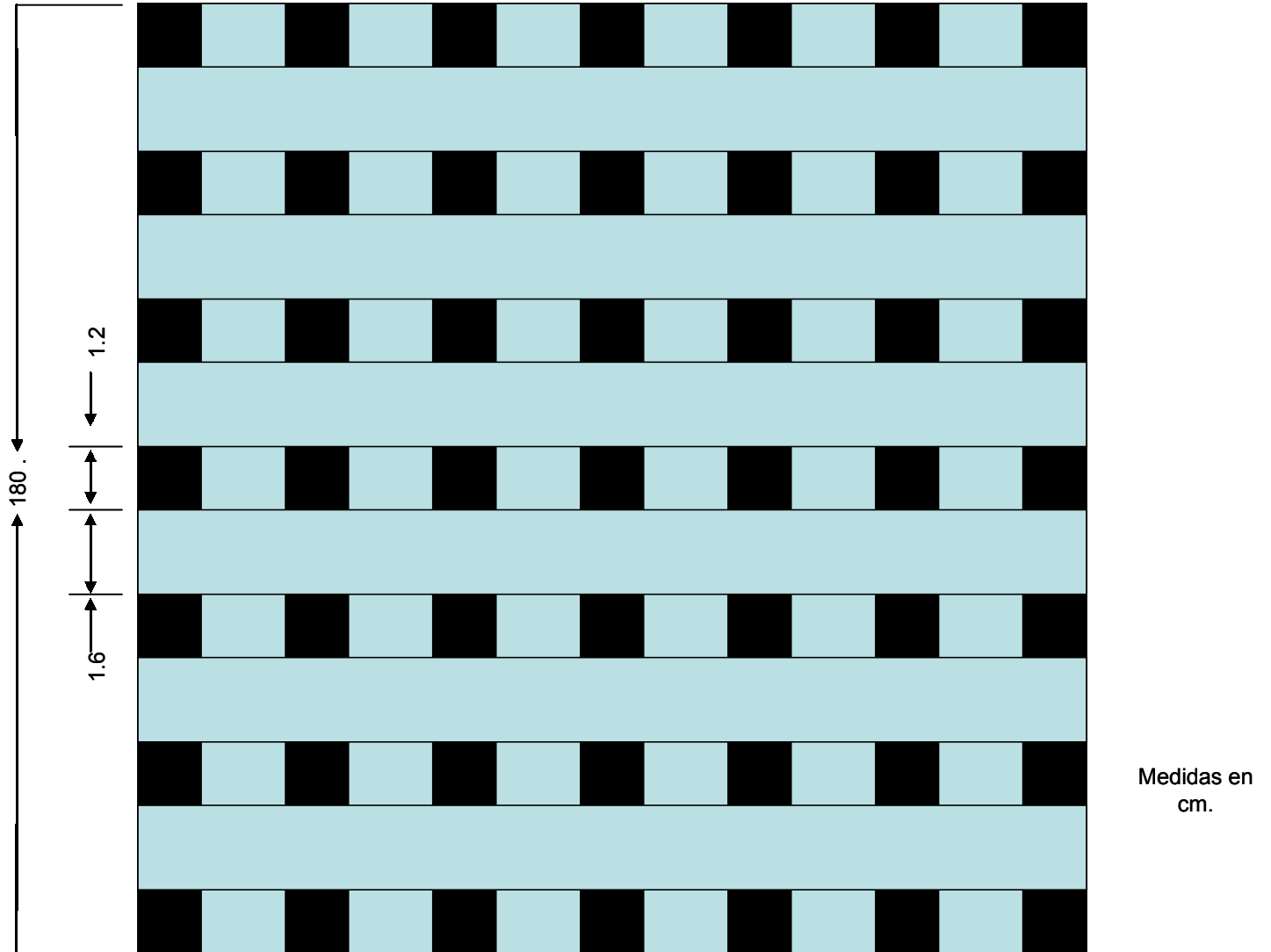


Figura 10. Diseño y forma de las láminas con porcentaje de daño de: 80%

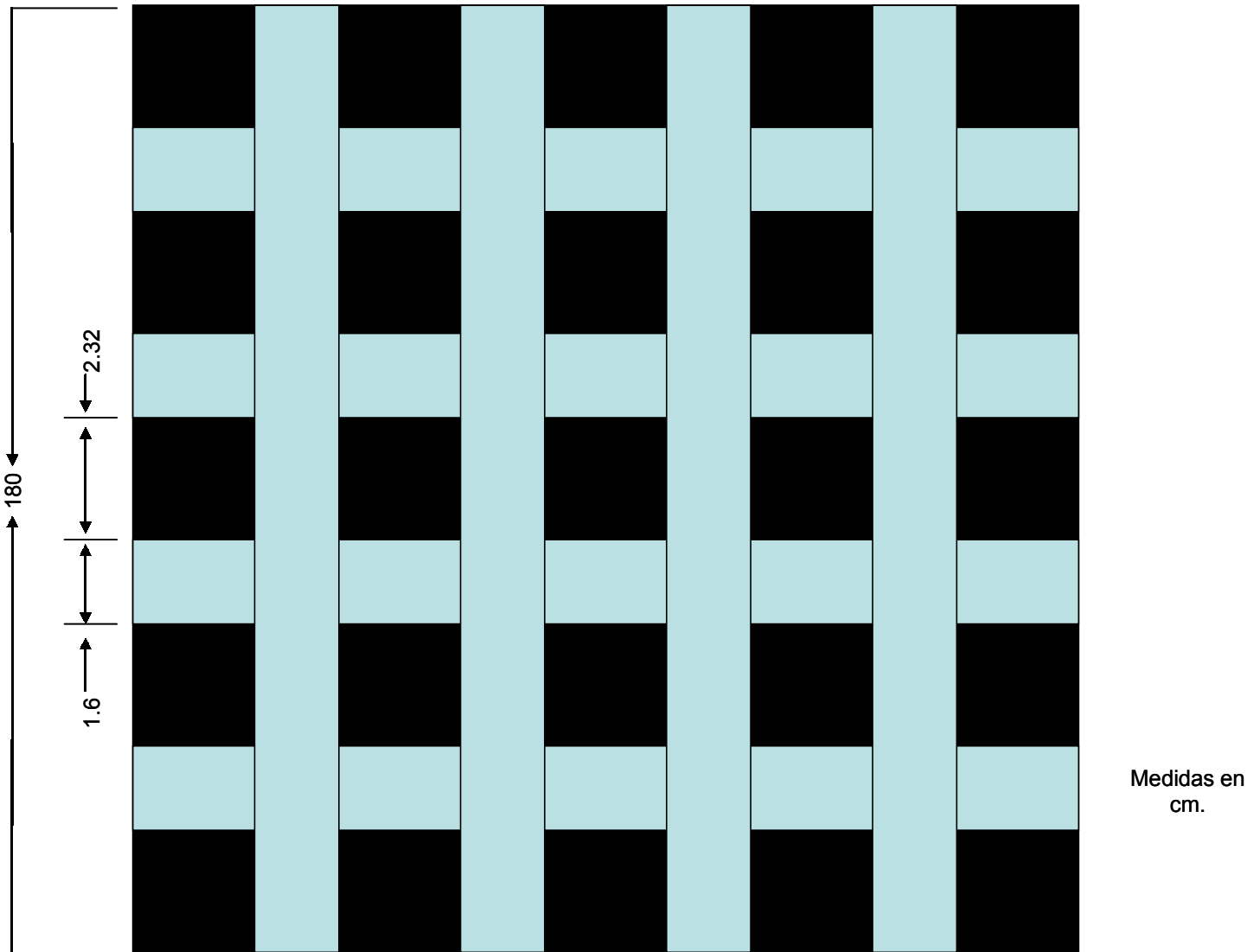


Figura 11. Diseño y forma de las láminas con porcentaje de daño de: 60%

4.6. Electrodo de referencia a utilizar

Para tomar los potenciales en la celda se utilizarán electrodos de Ag /AgCl, los cuales son los recomendados para ser utilizados en la toma de potenciales en aguas de mar.

4.7. Montaje de los sistemas de protección

Al realizar este estudio se realizaron dos tipos de experimentos, el primero utilizando las láminas recubiertas con un solo ánodo de zinc cuyo peso era de 1.4 gramos. Y el segundo que se realizó con la lámina desnuda y la masa anódica de 104 gramos dividiéndola en dos para los ensayos en los cuales se varió la separación entre ellas y un ensayo en el cual se tomo la masa total sin dividirla.

4.7.1. Ensayos de un solo ánodo y recubrimiento

- Elaboración de las láminas de prueba con recubrimientos de categoría 1 y 2 según la norma DNV RP B 401, cada categoría de recubrimiento con un porcentaje de lámina desnuda de 0%, 80% (figura 10) y 60% (figura 11) y una lámina desnuda como referencia (las láminas se limpian superficialmente con chorro de arena a alta presión antes de ser pintadas).

- Elaboración y montaje de los ánodos de sacrificio (para este ensayo los ánodos de sacrificio tuvieron un peso de 1.4 gramos)

- Elaboración de la celda electrolítica (figura 12) y el montaje de la lámina (figura 9)

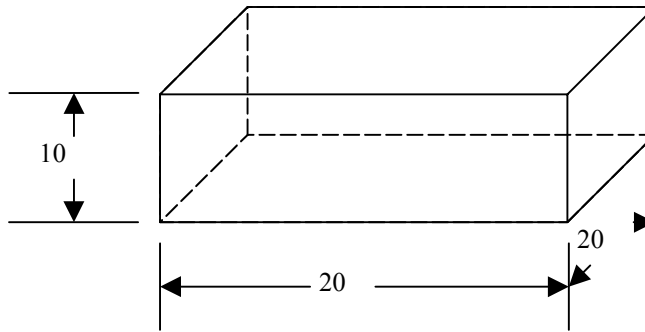


Figura 12. **Celda electrolítica para el ensayo de sistemas de protección catódica con recubrimientos.**

Elaboración del montaje eléctrico que garantizó la continuidad eléctrica y medición de corriente y potencial de la lámina con respecto al electrodo de referencia de plata / cloruro de plata (figura 13).

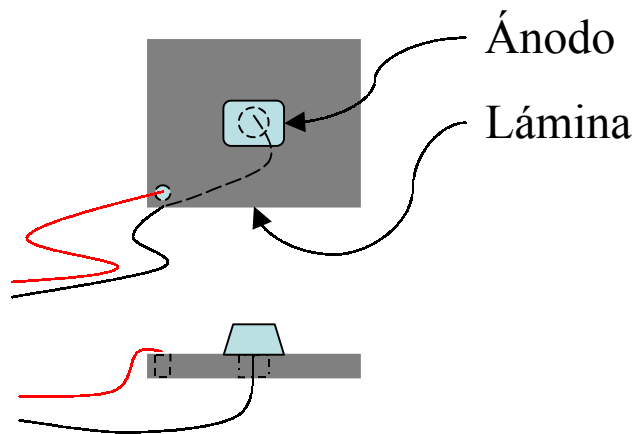


Figura 13. **Montaje eléctrico entre el ánodo y la lámina para los ensayos de protección catódica más recubrimiento y protección catódica con dos ánodos.**

4.7.2. Ensayos de dos ánodos sin recubrimiento

Para esta serie de ensayos se ideó el concepto de CEDAS que significa Celdas Electrolyticas de Adquisición Automática de Datos.

- CEDAS 1. Se instaló un ánodo de 100 gr a escala del ánodo ZHS, conservando la misma forma geométrica de construcción en todo el centro de lámina de acero naval.

- CEDAS 2. Se instalaron dos ánodos de 50 gr cada uno a escala del ánodo ZHS, conservando la misma forma geométrica de construcción. La distancia de separación entre ánodos a instalar en la lámina de acero naval se hará tomando como referencia la longitud del ánodo de 50 gr, que de acuerdo al escalamiento realizado la longitud es de 5 cm y para efectos de este informe a esta longitud se denominará X. Para la CEDAS 2 la distancia de separación es de 2X.

- CEDAS 3. Esta celda de prueba cumple los mismos requerimientos que la CEDAS 2, salvo a lo correspondiente a la distancia de separación entre ánodos, que para este caso, es de 4X.

- CEDAS 4. Cumple con los mismos requerimientos de las dos CEDAS anteriores, la distancia de separación entre ánodos es de 6X.

En las siguientes fotografías se muestran las fotos del montaje final de estas cuatro CEDAS



Fotografía 1. Montaje de laboratorio de las CEDAS para llevar a cabo las pruebas experimentales.



Fotografía 2. Ánodo de zinc de 100gr sobre la lámina de acero naval.



Fotografía 3. Separación de los ánodos de zinc de 50gr a una distancia de 2X.



Fotografía 4. Separación de los ánodos de zinc de 50gr a una distancia de 6X.

4.8. Monitoreo de las pruebas experimentales.

Una vez cumplida las anteriores disposiciones, corroborar el cumplimiento de las condiciones experimentales establecidas, se procedió a sumergir simultáneamente, las láminas de acero naval con sus ánodos en sus respectivas celdas de prueba; dando inicio así, a la actividad de monitoreo.

4.8.1. Monitoreo de los ensayos de un ánodo y recubrimiento

El monitoreo se realizó con mediciones de potencial estructura / electrolito con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl,

El sistema de protección catódica se evaluó midiendo la corriente drenada por el ánodo y el potencial en 9 puntos distintos en la superficie de la lámina que se protegió. Con estos datos se realizaron las gráficas de resultados que muestran la evolución del potencial en función del tiempo y la separación del punto con respecto al centro geométrico de la superficie y los datos de corriente se muestran con respecto al tiempo recorrido en la prueba.

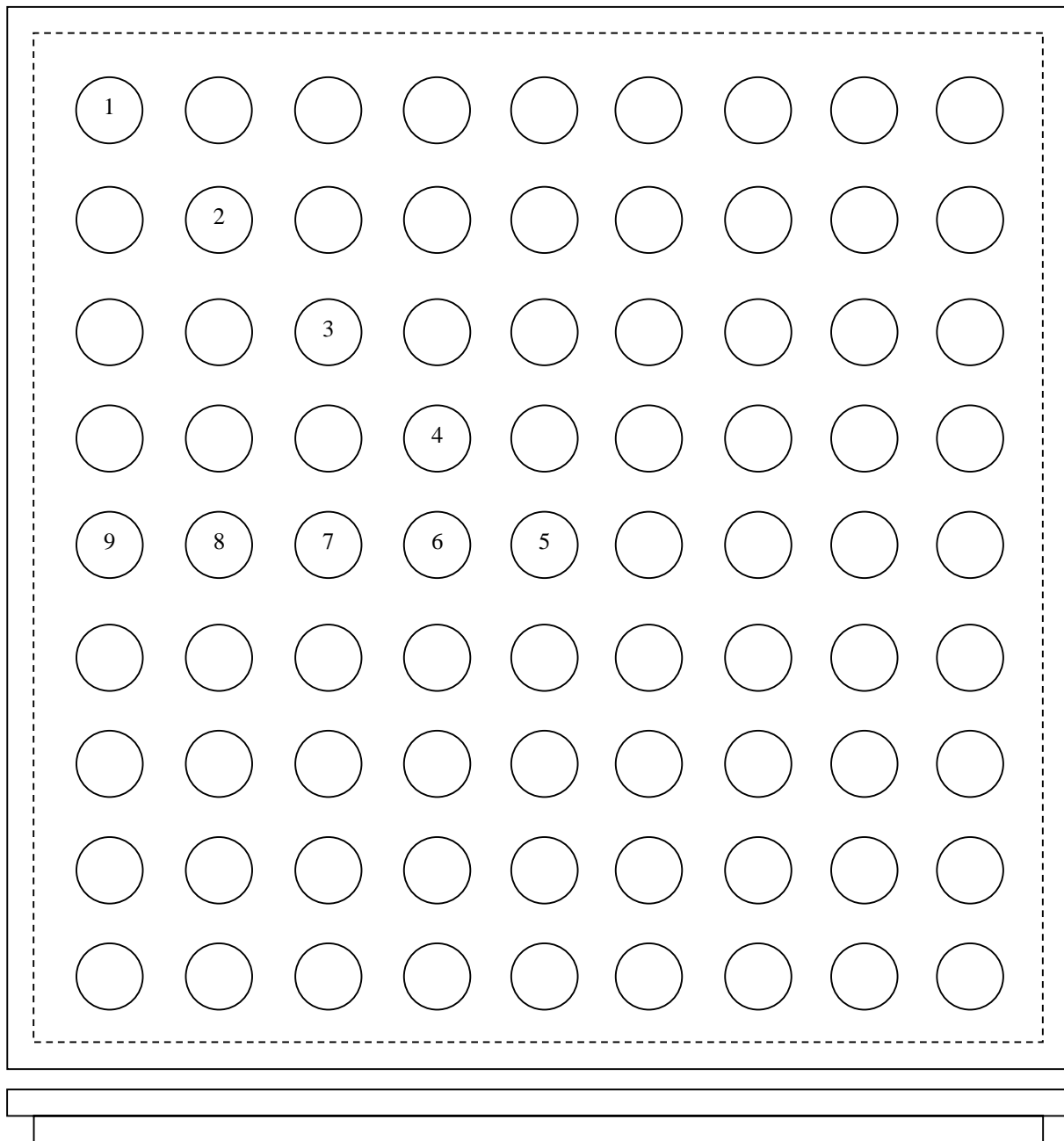


Figura 14. Plantilla para toma de datos sobre las láminas de prueba y puntos de toma de datos en la fase inicial

En el momento de la polarización se formó una capa la cual disminuyó la velocidad de desgaste del ánodo, en ese momento se midieron potenciales cada

24 horas y se calculó el tiempo de estabilidad del sistema, en ese instante se realizó un barrido de potenciales sobre la lámina tomando como base la plantilla de la figura 14.

En la última parte de la curva se observó una disminución uniforme del potencial en el sistema; se midió el potencial cada 24 horas dando por terminada la prueba de protección.

4.8.2. Monitoreo de los ensayos de dos ánodos.

La medición se realizó en dos fases la primera hasta el momento en el cual se logro la polarización y la segunda de aquí en adelante hasta el momento en el que los ánodos se desgastaron totalmente.

La primera fase de medición se tomo desde el inicio de la prueba evaluando el potencial contra el electrodo de plata/cloruro de plata en cinco puntos predeterminados, como lo muestra la figura 15, cada media hora hasta que se alcanzo el potencial de -0.8 V

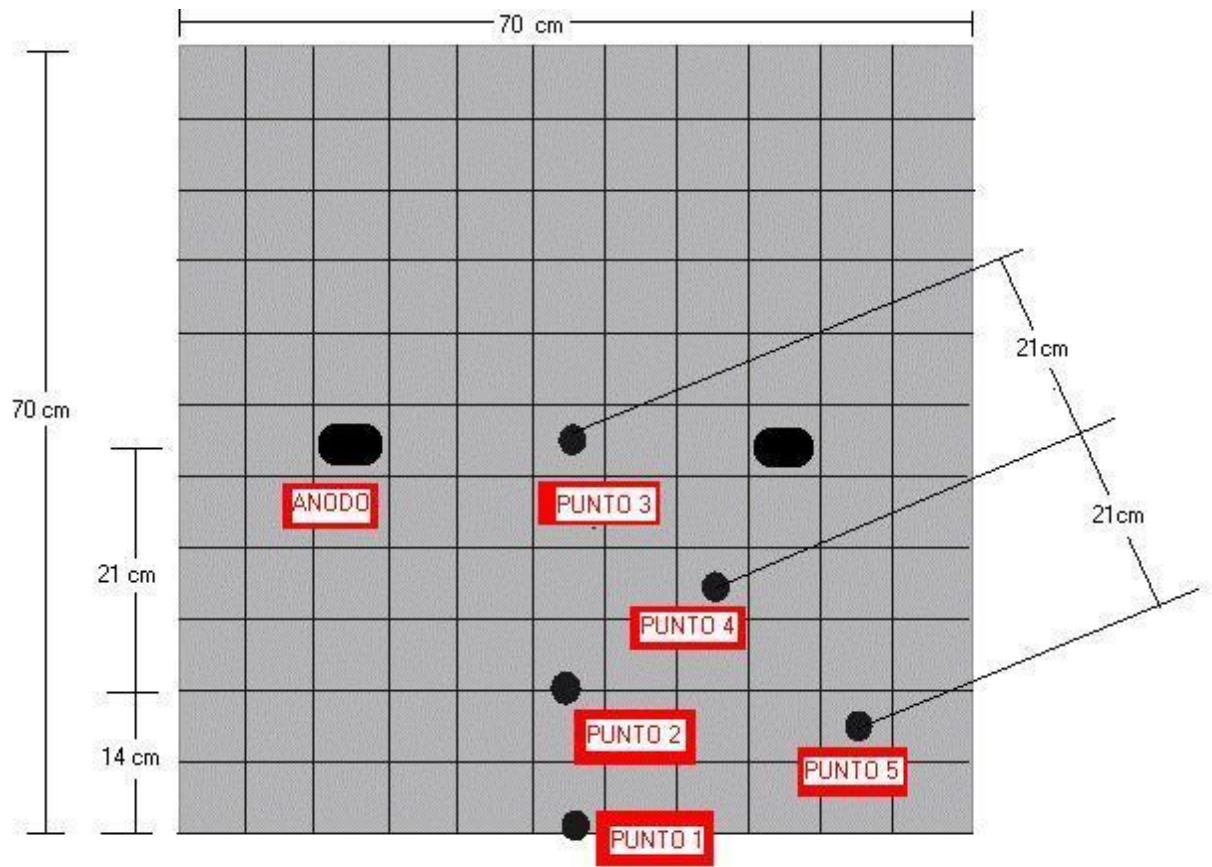


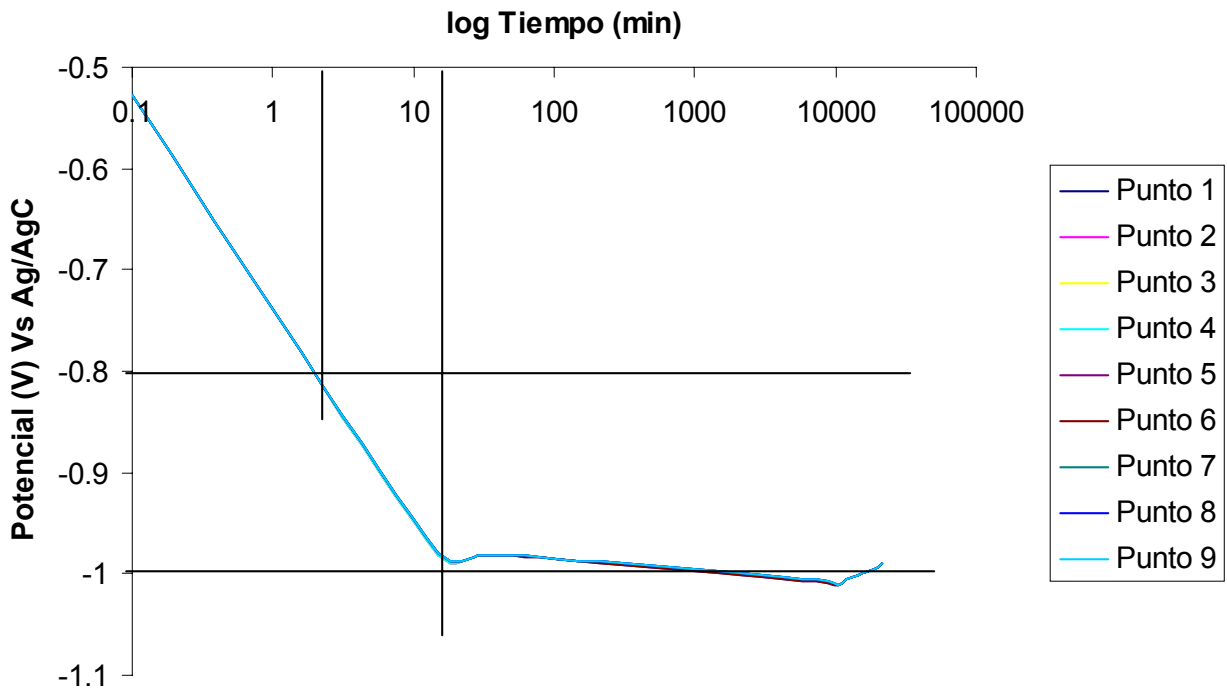
Figura 15. **Mediciones discretas en la lámina y localización de los puntos de medición.**

En la segunda fase se realizó la medición del potencial en toda la superficie de la lámina.

5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

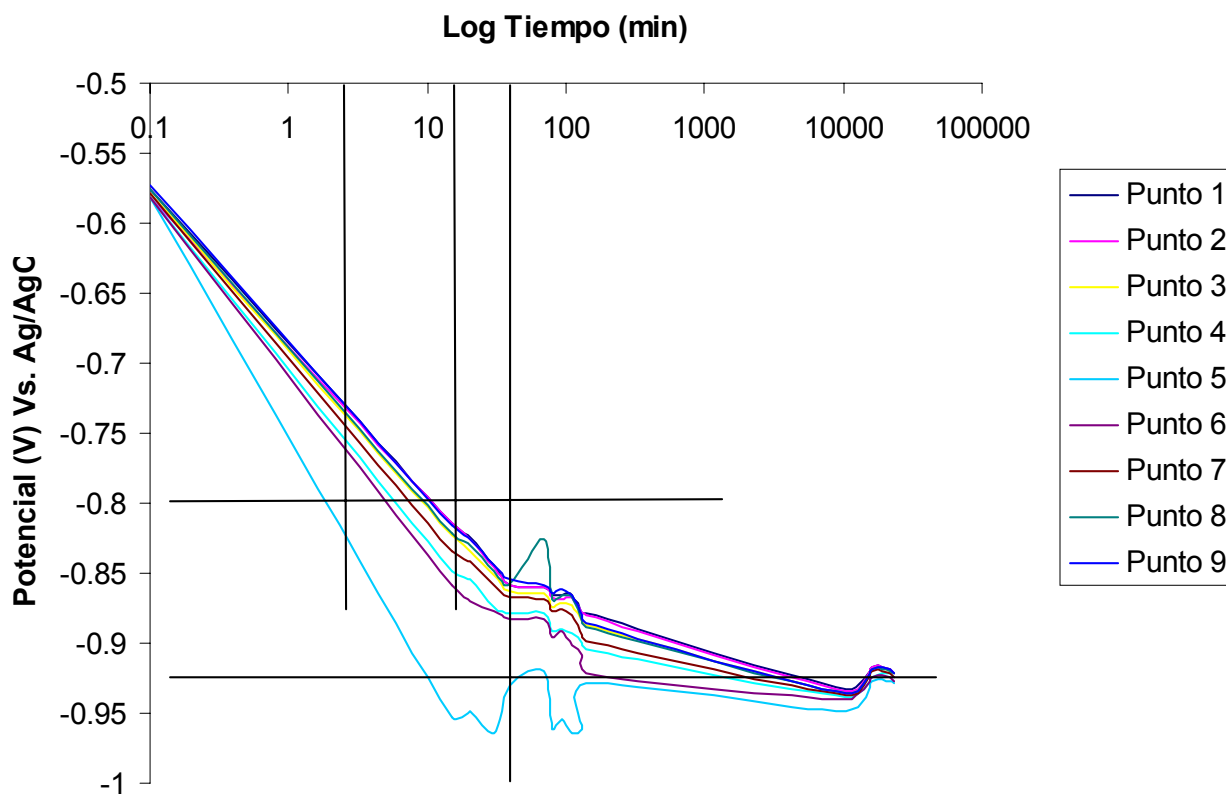
5.1. Gráficas experimentales de potencial contra tiempo para las pruebas con recubrimiento

En las gráficas 1, 2, 3 y 4, 5, 6 y 7 muestran la variación del potencial con respecto al tiempo; tomando como referencia 9 puntos (ver figura 14); las primeras cuatro corresponden a la serie de experimentos con un recubrimiento tipo 1 y un desgaste del recubrimiento del 0%, 60%, 80% y 100% respectivamente y las ultimas gráficas corresponden a la serie de experimentos con un recubrimiento tipo 2 y desgaste del recubrimiento del 0%, 60% y 80% respectivamente.



Gráfica 1. Potencial Vs tiempo de la lámina totalmente recubierta con un recubrimiento de categoría 1

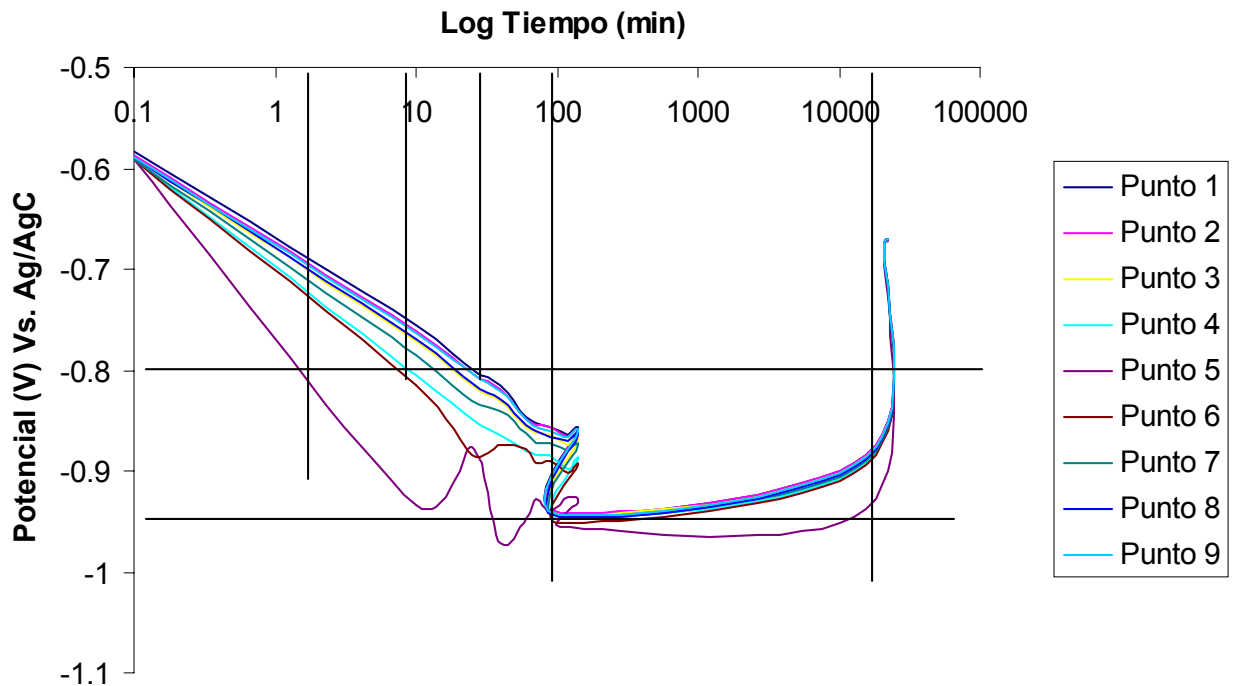
De la gráfica 1 se deduce que el potencial de protección de -0.8 V Vs electrodo de Ag/AgCl se alcanzó en 2 o 3 minutos aproximadamente, a partir de los 10 minutos el potencial dejó de aumentar y se estabilizó por encima de -0.9 V Vs Ag/AgCl, también muestra que el experimento en el tiempo de prueba no presenta una disminución significativa del potencial de protección además, la distribución del potencial es bastante uniforme de tal manera que todos los puntos a un tiempo determinado presentan un mismo potencial.



Gráfica 2. **Potencial Vs. Tiempo de la lámina recubierta un 40% con un recubrimiento de categoría 1.**

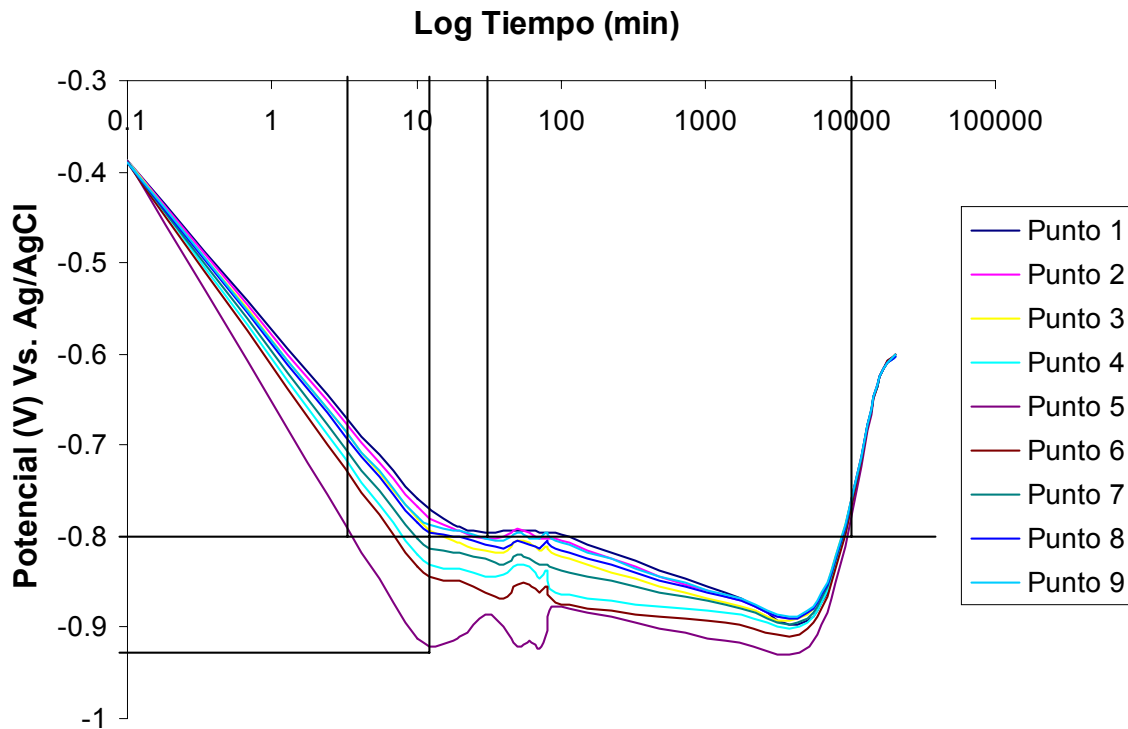
En la gráfica 2 se observa que el potencial de protección de toda la lámina se obtuvo encima de los 10 minutos, aunque el potencial de protección lo alcanzó el punto 5 al superar un minuto, el potencial dejó la tendencia de aumentar por una más moderada después de los 15 minutos. El potencial de protección se mantiene

por encima de los -0.85 V Vs Ag/AgCl. Se observa también que los puntos tomados como referencia no tienen un mismo potencial uniformemente distribuido.



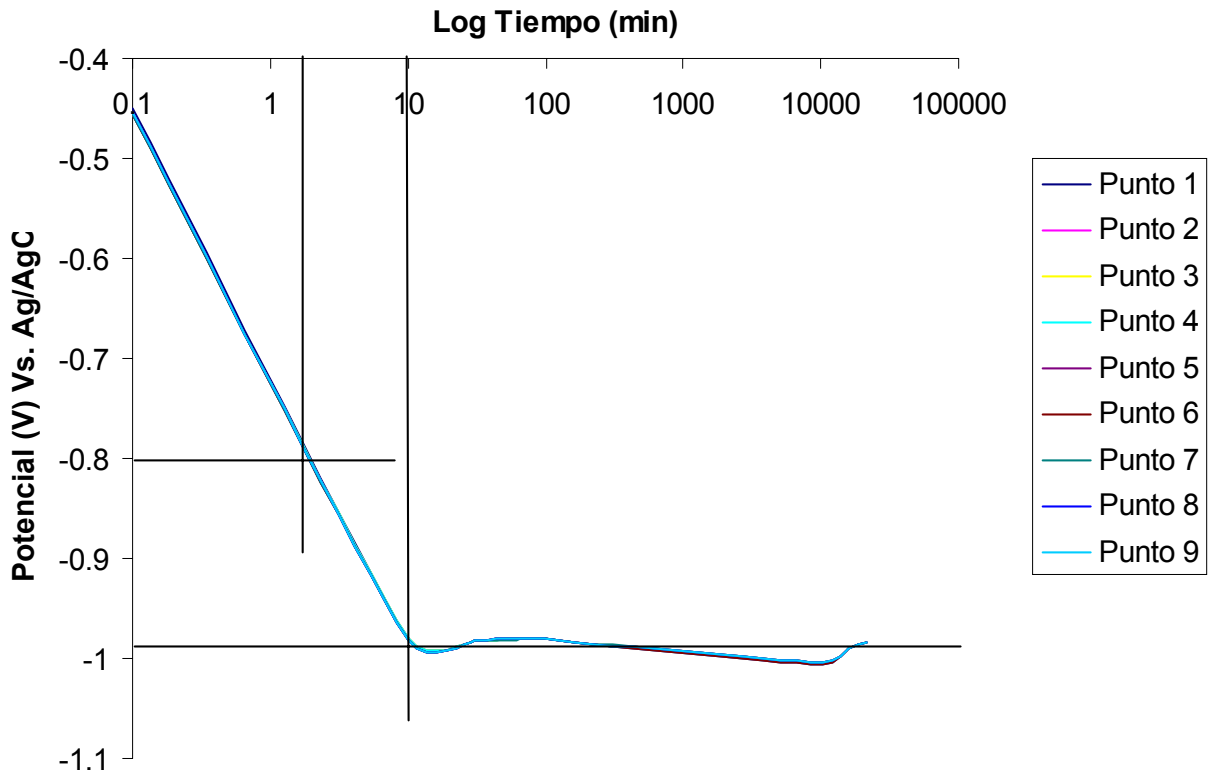
Gráfica 3. **Potencial Vs. Tiempo de la lámina recubierta un 20% de un recubrimiento de categoría 1.**

En la gráfica 3 se muestra que el punto 5 punto más cercano al ánodo presentó un potencial mayor después del minuto mientras que el resto de puntos lo presentó entre los 9 y los 13 minutos con una diferencia significativa entre los mismos, el potencial disminuye su pendiente de crecimiento a partir al superar los 99, el potencial se mantuvo estable en un lapso de tiempo o con pocas variaciones entre los 100 minutos y los 10200 minutos, a partir de los 10300 minutos el material se considera desprotegido debido a que su potencial disminuyó de los -0.8 V Vs. Ag/AgCl, a partir de la disminución del potencial hasta la despolarización de la lámina pasaron 100 minutos o menos, los puntos de estudio no presentan un potencial uniforme sino hasta el momento de la polarización.



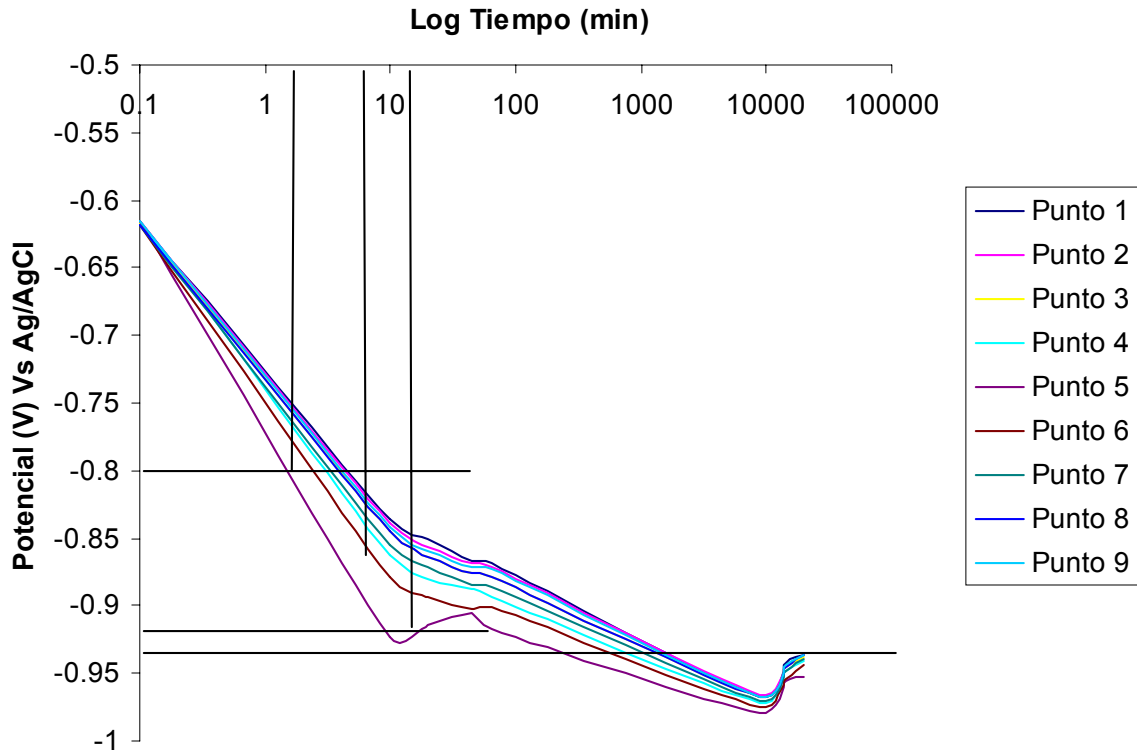
Gráfica 4. **Potencial Vs Tiempo de la lámina desnuda.**

De la gráfica 4 se observa que el punto que alcanzó primero el potencial de protección fue el punto 5 mientras que los demás puntos alcanzan el potencial de protección entre los 9 minutos y los 30 minutos, el último punto en alcanzar la protección es el punto 9, en comparación con las anteriores gráficas esta no presenta una disminución notable de la pendiente de polarización, aunque después de los 50 o 60 minutos se observa una ligera disminución. Como en los anteriores ensayos los puntos cada vez presentan una menor uniformidad en el potencial. Cerca de los 10000 minutos el material se considera desprotegido, aunque la disminución del potencial se podría decir que empezó alrededor de los 5000 minutos.



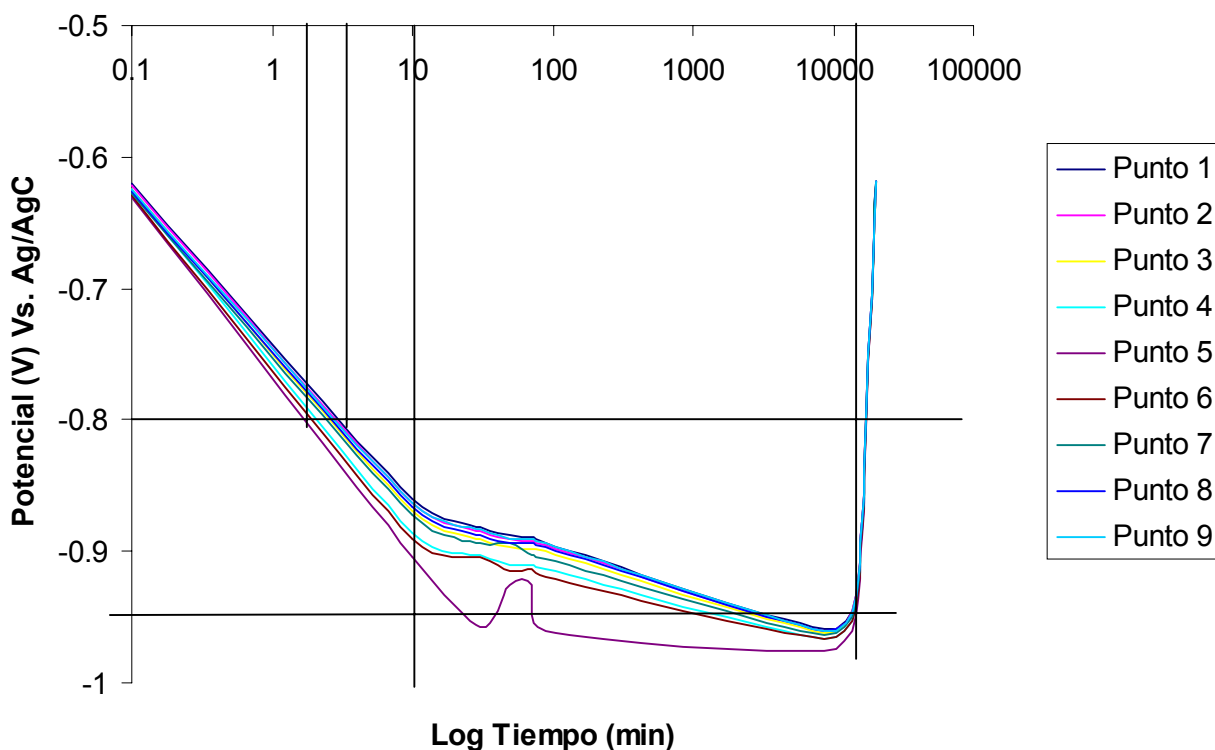
Gráfica 5. **Potencial Vs Tiempo de la lámina totalmente recubierta con recubrimiento de categoría 2.**

En la gráfica 5 se observa un comportamiento muy parecido al ensayo mostrado en la gráfica 1 aunque este ensayo presenta un mayor potencial de estabilización alrededor de -1 V Vs. Ag/AgCl.



Gráfica 6. **Potencial Vs. Tiempo de la lámina recubierta un 40% de un recubrimiento de categoría 2.**

En la gráfica 6 se observa que el potencial de protección de -0.8 V se presentó para el punto 5 a los 2 minutos mientras que el punto más lejano (el punto 9) presentó el potencial de protección alrededor de los 8 minutos, en este caso la pendiente de aumento del potencial disminuye pasados los 10 minutos al lograr un potencial que oscila entre -0.84 y -0.92 V Vs Ag/AgCl.



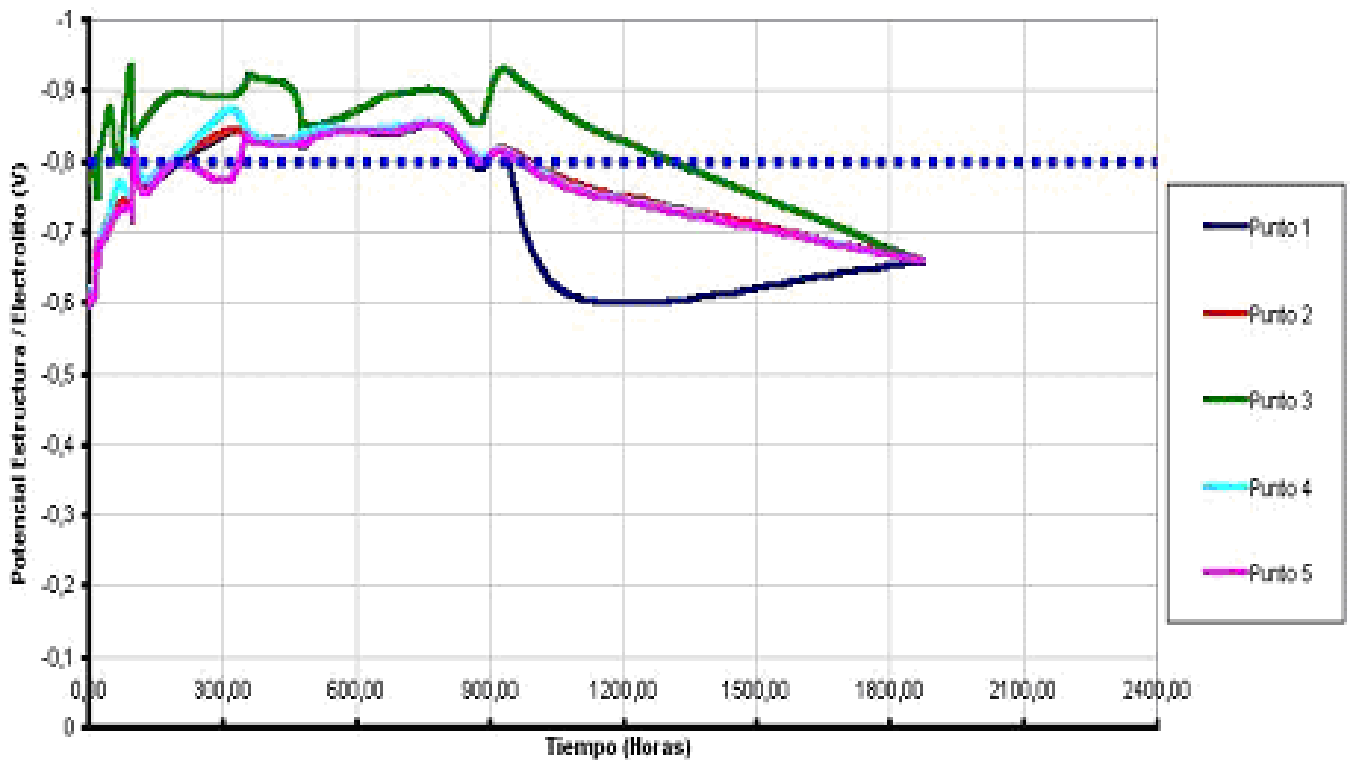
Gráfica 7. Potencial Vs. Tiempo de la lámina recubierta un 20% de un recubrimiento de categoría 2.

En la gráfica 7 se observa que el punto 5 (más cercano al ánodo) alcanza la polarización a los 2 minutos, mientras que el resto de puntos alcanza la polarización en el tiempo posterior hasta los 13 minutos; la disminución en la pendiente de crecimiento del potencial se logra a los 10 minutos, de aquí en adelante el potencial se mantiene en promedio en $-0.9 \text{ V Vs. Ag/AgCl}$ hasta los 10100 minutos, momento en el cual empieza la disminución del mismo, hasta los 10200 minutos donde el material ya no tiene el potencial de protección.

5.2. Gráficas de potencial de protección con respecto al tiempo de los ensayos sin recubrimiento.

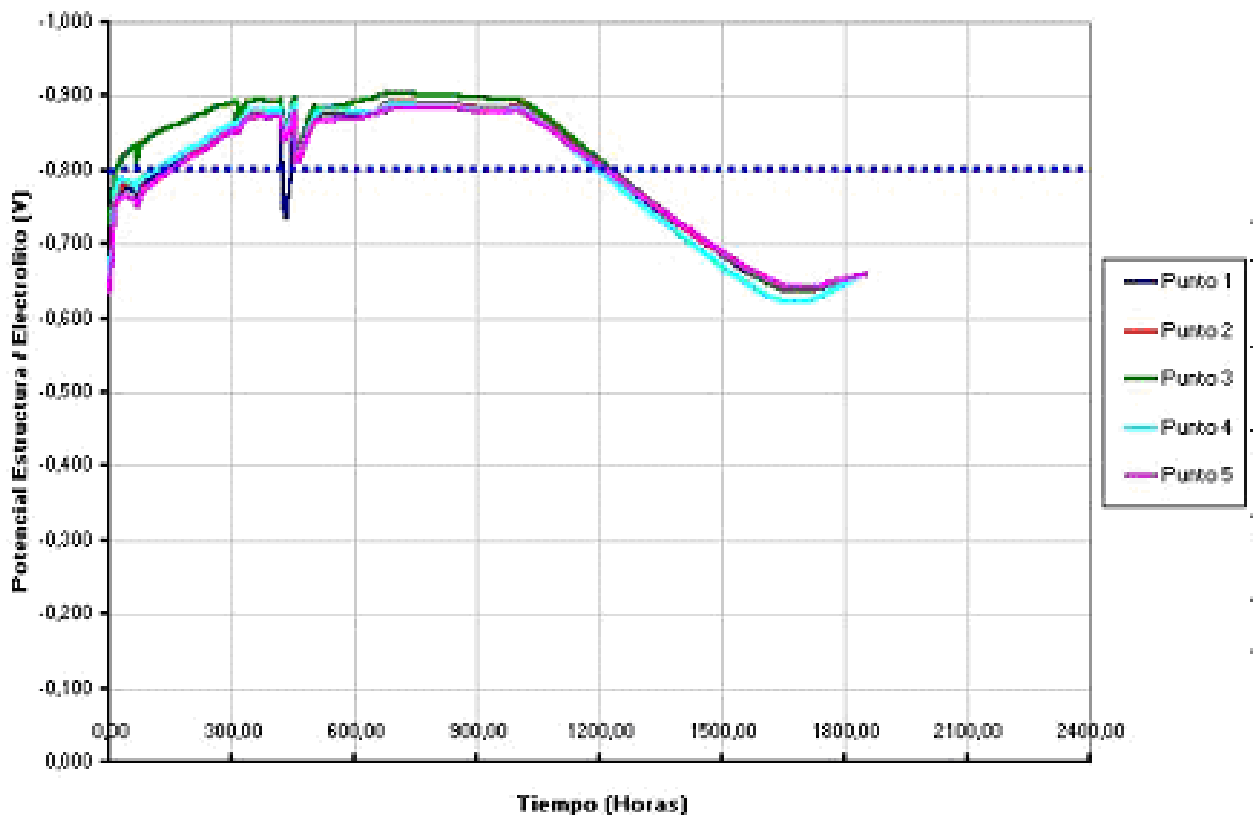
Estas gráficas se realizaron definiendo 5 puntos de medición de referencia sobre la lámina, la localización de estos puntos de medición se observa en la figura 15. Durante el monitoreo en cada punto de medición se registró el valor del potencial de la estructura.

En las gráficas 8, 9, 10, 11 se muestran las curvas de potencial contra tiempo para las CEDAS 1, CEDAS2, CEDAS 3 y CEDAS 4 respectivamente.



Gráfica 8. Potencial de la Estructura contra el tiempo de la CEDAS 1.

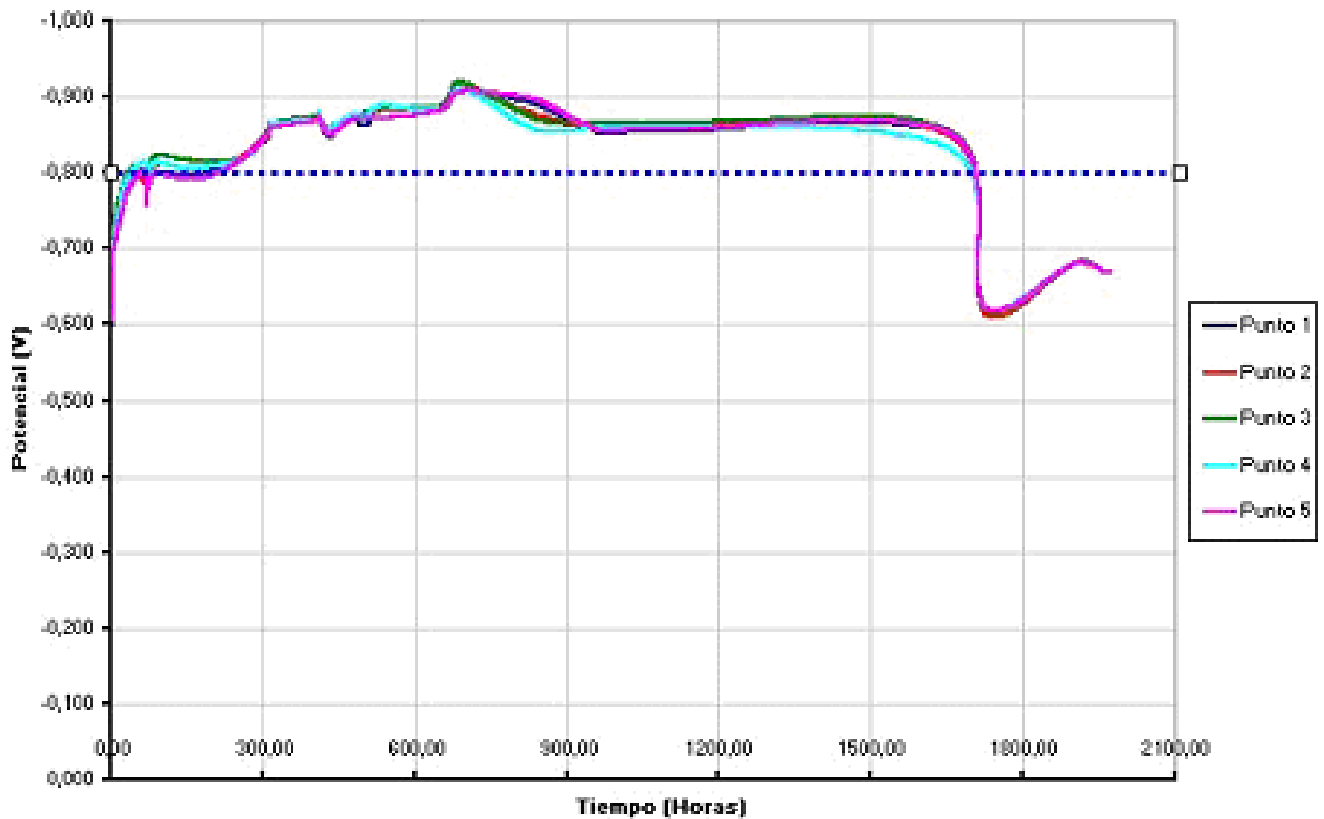
De la gráfica 8, se puede observar que este sistema compuesto por un ánodo de 100 gr. localizado en el centro de la lámina, alcanzó el potencial protección de $-0,800$ V con respecto al electrodo de Ag./ClAg según la norma DNV RP B 401 en un tiempo estimado de 200 horas, manteniendo un grado de polarización del sistema durante 800 horas aproximadamente, a partir de 1000 horas empezó el proceso de despolarización del sistema y desgaste definitivo del material anódico. Se puede apreciar el comportamiento del nivel de protección de los 5 puntos de medición.



Gráfica 9. **Potencial de la estructura con respecto al tiempo de la CEDAS 2.**

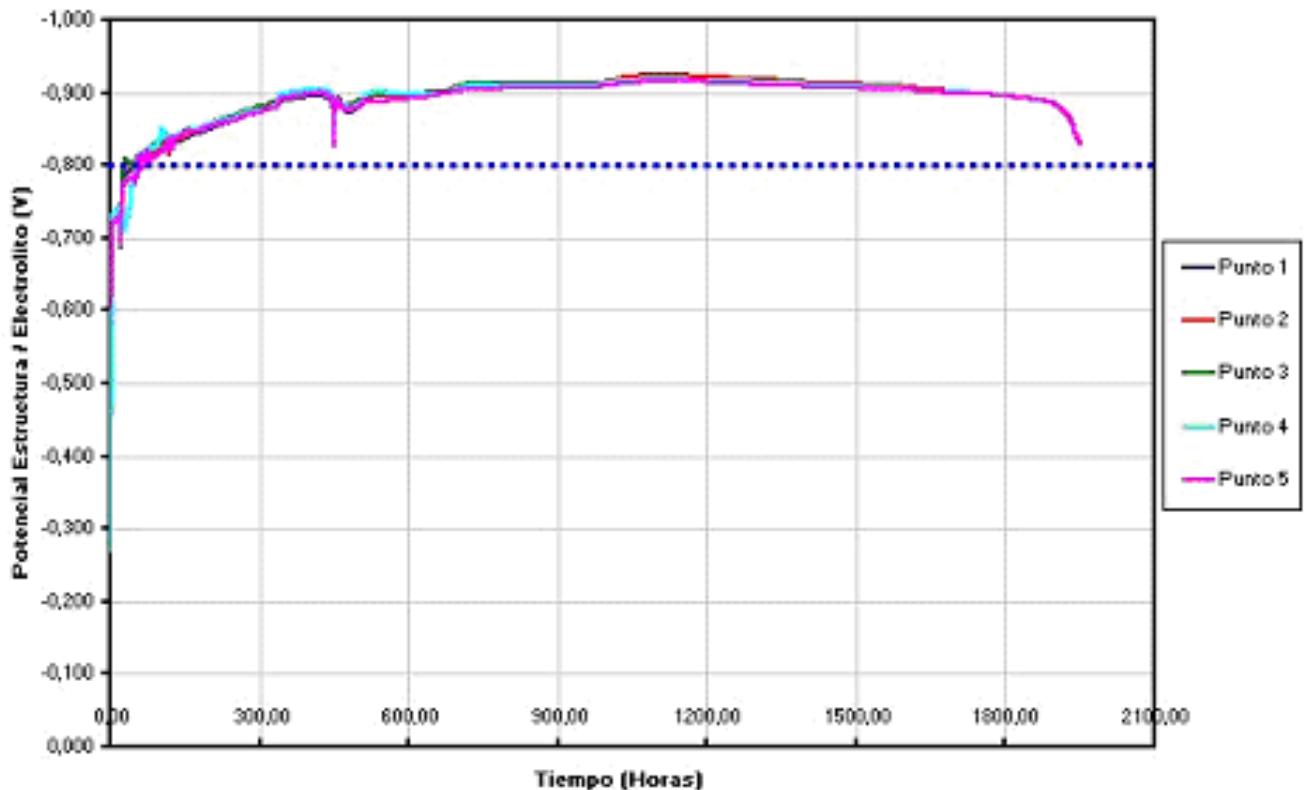
El sistema de protección catódica para la prueba experimental de la CEDAS 2 está compuesto por ánodos de zinc de 50 gr. cada uno e instalados en la lámina de

acero naval a una distancia de separación entre ánodos de 2X (10 cm). De la gráfica 9, se puede observar que el sistema logró el potencial protección de -0,800 V con respecto al electrodo de Ag./ClAg en un tiempo estimado de 150 horas, manteniendo un grado de polarización del sistema durante 1050 horas aproximadamente y a partir de 1200 horas de exposición del sistema empezó el proceso de despolarización y desgaste definitivo del material anódico. Se puede apreciar el comportamiento del nivel de protección de los 5 puntos de medición. Este sistema logra un mejor comportamiento en el tiempo que el sistema de la CEDAS 1.



Gráfica 10. Potencial de la estructura con respecto al tiempo de la CEDAS 3.

El sistema de protección catódica para la prueba experimental de la CEDAS 3 está compuesto por ánodos de zinc de 50 gr. cada uno e instalados en la lámina de acero naval a una distancia de separación entre ánodos de 4X (20 cm). De la gráfica 10, se puede observar que el sistema logró el potencial de protección de -0,800 V con respecto al electrodo de Ag./ClAg en un tiempo aproximado de 48 horas y mantiene una tendencia lineal y constante hasta que cumple 178 horas, la polarización del sistema tiene una duración estimada de 1652 horas y a partir de aproximadamente 1700 horas empezó el proceso de despolarización del sistema y desgaste definitivo del material anódico. Se puede apreciar el comportamiento del nivel de protección de los 5 puntos de medición. Este sistema presenta un mejor comportamiento en el tiempo que los dos anteriores sistema de protección.



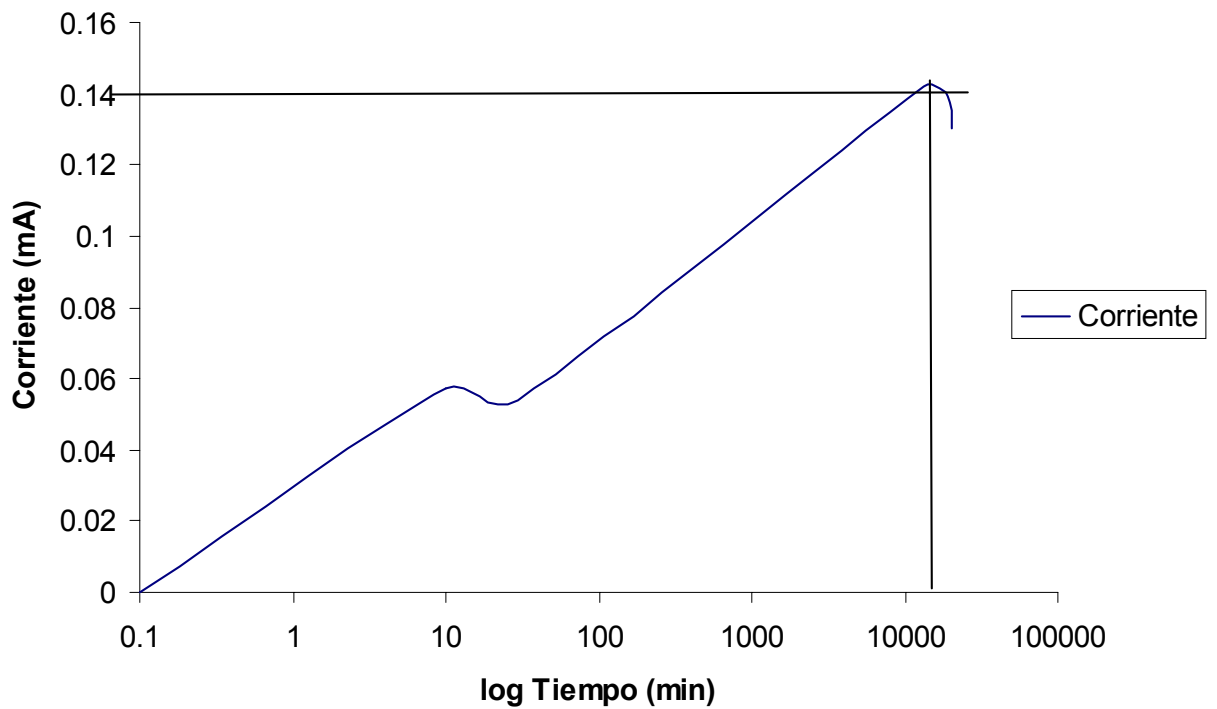
Gráfica 11. Potencial de la estructura con respecto al tiempo de la CEDAS 4.

El sistema de protección catódica para la prueba experimental de la CEDAS 4 está compuesto por ánodos de zinc de 50 gr. cada uno e instalados en la lámina de acero naval a una distancia de separación entre ánodos de 6X (30 cm). De la gráfica 11, se puede observar que el sistema logró el potencial protección de - 0,800 V con respecto al electrodo de Ag./ClAg en un tiempo aproximadamente el mismo que la prueba anterior de 48 horas, manteniendo un grado de polarización del sistema que supera las 1900 horas. Se puede apreciar el comportamiento del nivel de protección de los 5 puntos de medición. Este sistema presenta el mejor comportamiento en el tiempo con respecto a las demás pruebas.

5.3. Gráficas experimentales de corriente contra tiempo para pruebas con recubrimiento.

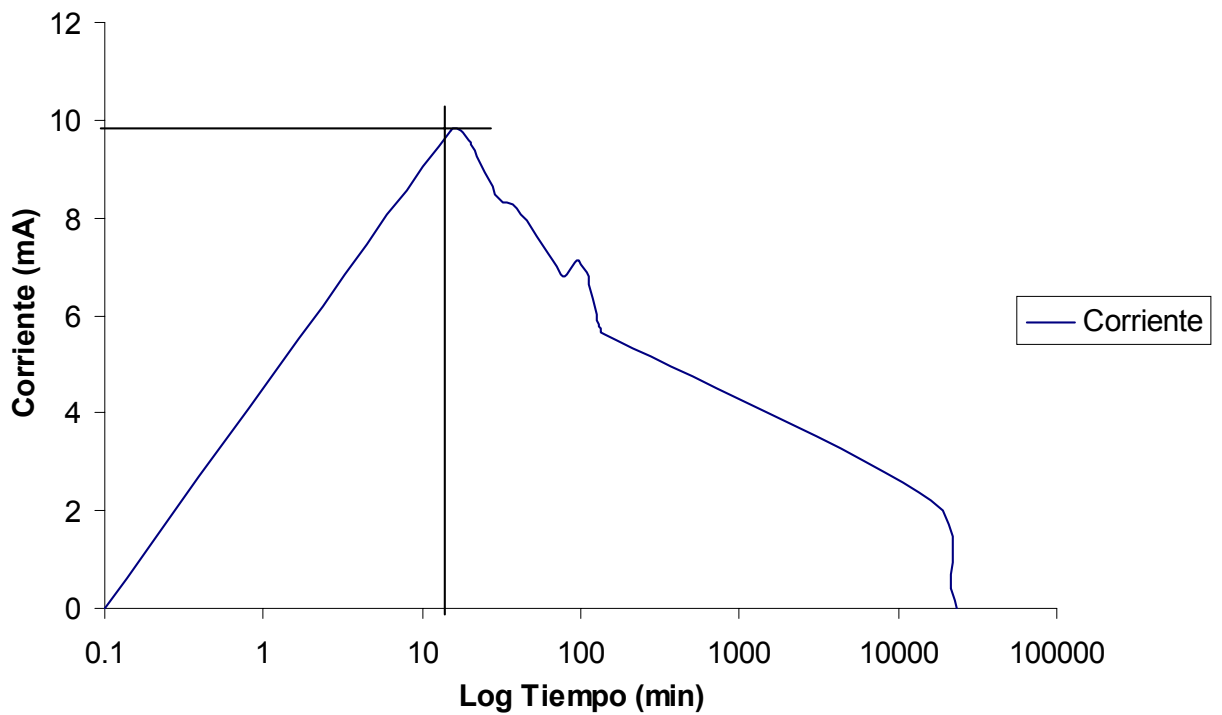
En las Gráficas 12, 13, 14 y 15 se observa la variación de la corriente contra el tiempo; estas Gráficas corresponden a la serie de experimentos con un recubrimiento tipo 1 y desgaste del recubrimiento del 0%, 60%, 80% y 100% respectivamente.

En las Gráficas 16, 17, 18 y 19 se observa la variación de la corriente contra el tiempo; estas Gráficas corresponden a la serie de experimentos con un recubrimiento tipo 2 y desgaste del recubrimiento del 0%, 60% y 80% respectivamente.



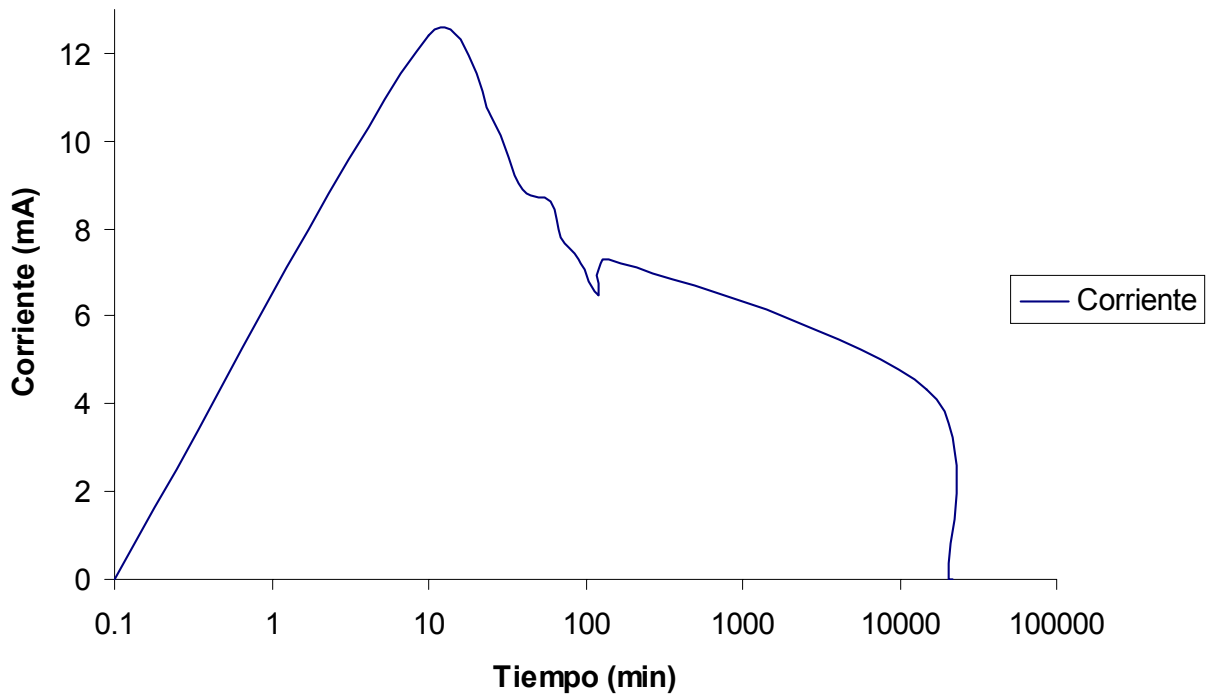
Gráfica 12. **Corriente drenada por el ánodo en lámina totalmente recubierta con recubrimiento de categoría 1.**

En esta gráfica se observa un aumento continuo de la corriente hasta un punto máximo alrededor de los 10000 minutos con 0.14 miliamperios, a los 10 minutos se observa una variación en la corriente que es justo el instante donde el potencial de la estructura cambia de pendiente a prácticamente una estabilización.



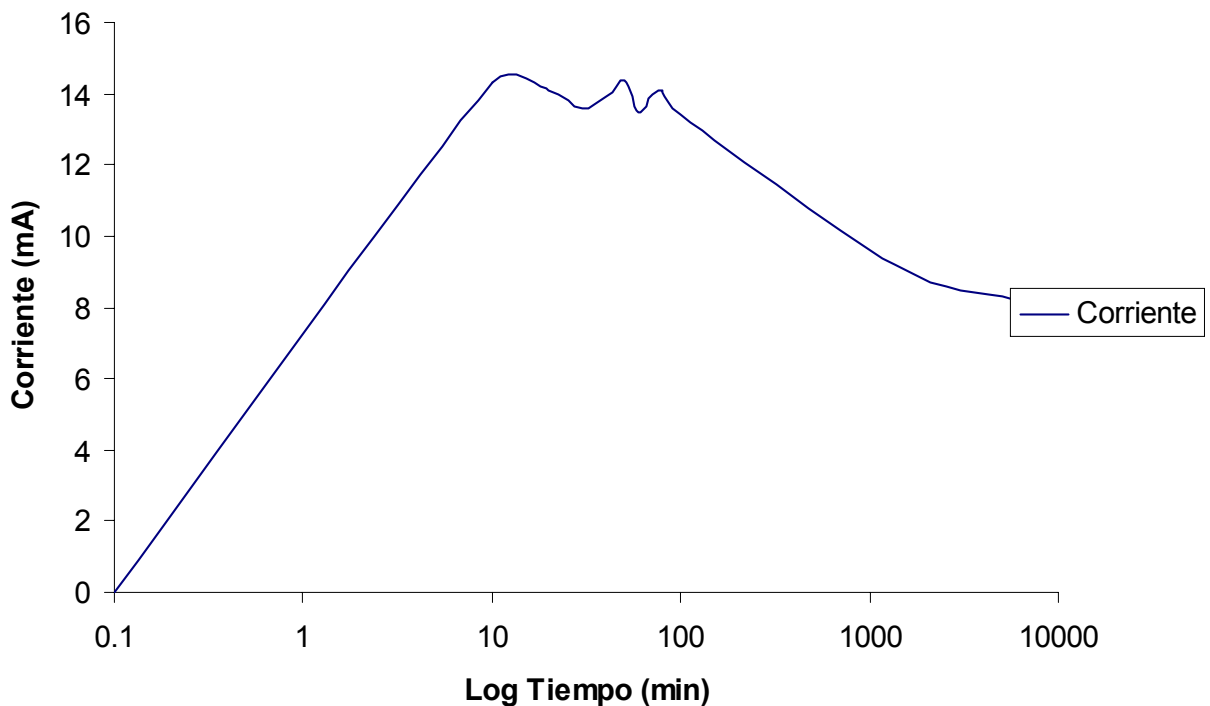
Gráfica 13. Corriente drenada por el ánodo en lámina recubierta un 40% de un recubrimiento de categoría 1.

En la gráfica 13 se muestra el pico máximo de emisión de corriente a los 10 minutos, que es el punto al cual ocurre el cambio en la pendiente del potencial.



Gráfica 14. Corriente drenada por el ánodo en lámina recubierta un 20% de un recubrimiento de categoría 1.

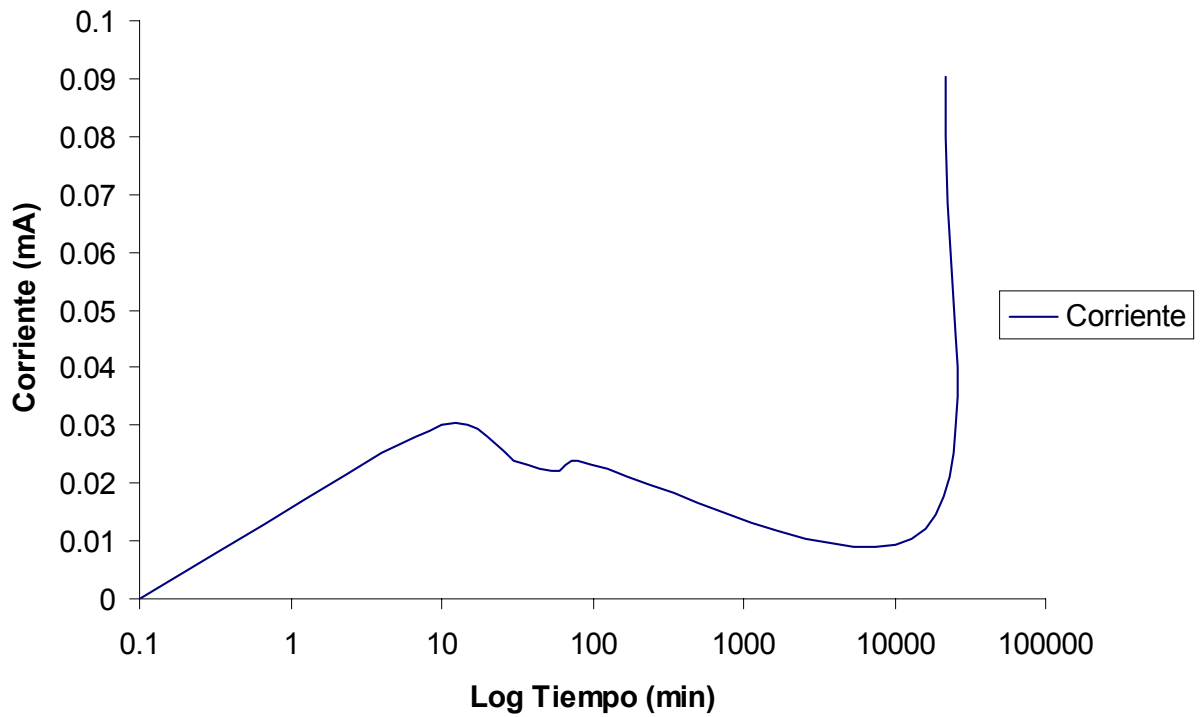
La gráfica 14 presenta dos puntos de interés el primero es el pico que como en los casos anteriores corresponde a mas o menos 10 minutos, momento de cambio en la pendiente de la curva potencial contra tiempo y el punto en el cual se cierra la curva a los 10100 minutos, momento en el cual empieza a ceder el potencial de la estructura.



Gráfica 15. **Corriente drenada por el ánodo en lámina desnuda.**

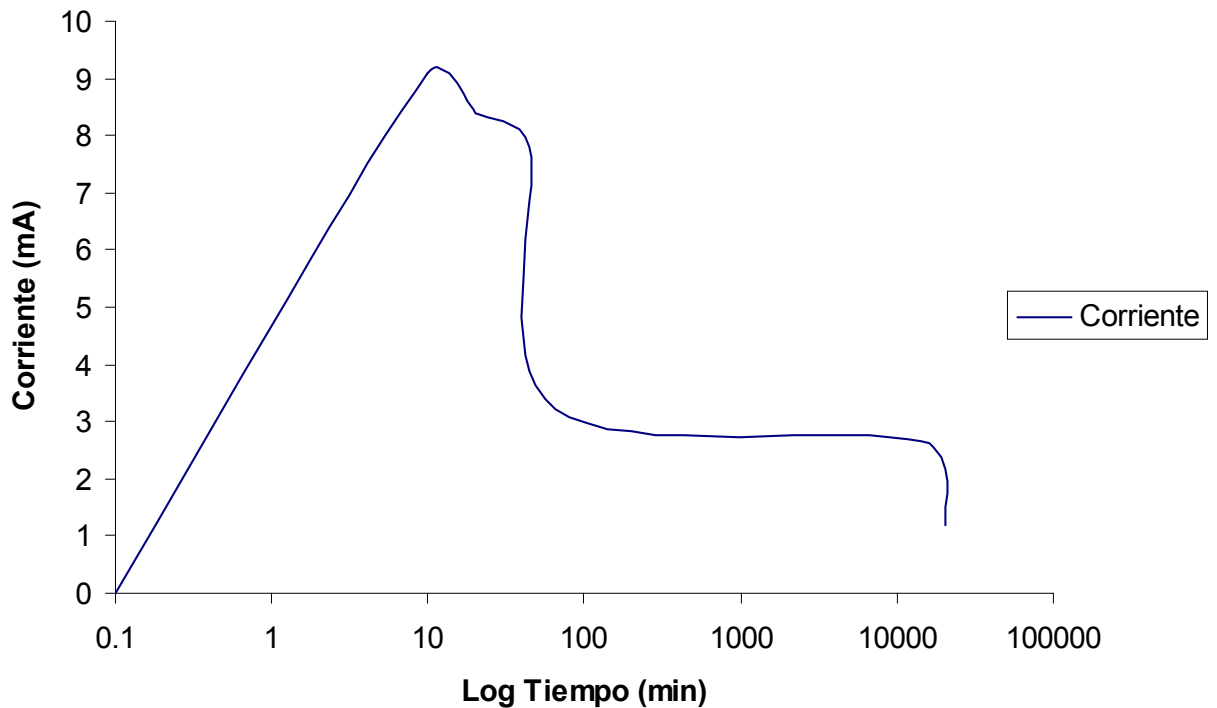
En la gráfica 15 se deducen las mismas observaciones anteriores y de hecho ratifica los conceptos emitidos en los casos anteriores.

Es de anotar como el ánodo tiene que aumentar la cantidad de corriente drenada al aumentar la cantidad de área defectuosa, por ejemplo para la lámina totalmente recubierta el ánodo emite 0.14 mA mientras que para el caso de lámina desnuda el mismo ánodo tiene que emitir de 14 a 15 mA. Por consiguiente, el ánodo dura menos.



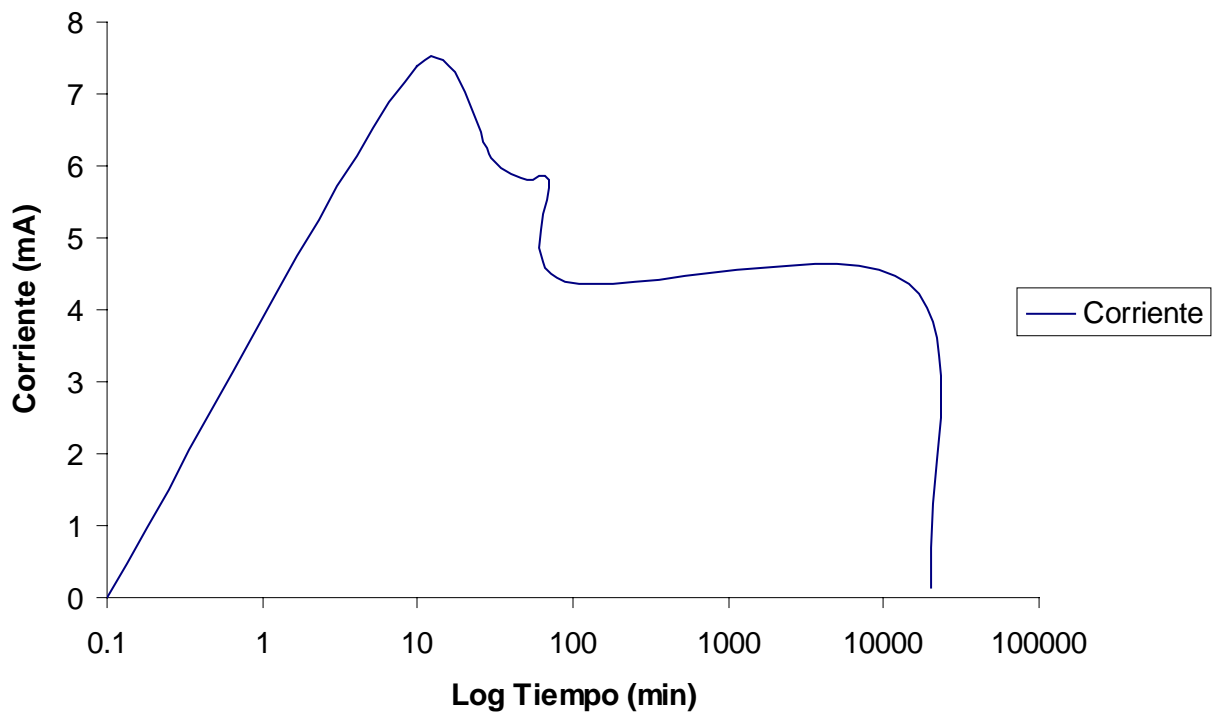
Gráfica 16. **Corriente drenada por el ánodo en lámina totalmente recubierta con recubrimiento de categoría 2.**

En la gráfica 16 se observa a los 10 minutos presenta un pico de corriente que se define como el cambio de la pendiente del potencial.



Gráfica 17. Corriente drenada por el ánodo en lámina recubierta un 40% de un recubrimiento de categoría 2.

En la gráfica 17 se observa tres fases, una de aumento de del potencial hasta el pico máximo a los 10 minutos, momento en el cual varía la pendiente posteriormente se presenta una caída de la corriente, momento en el cual la capa ya se encuentra formada; después viene una estabilización de la corriente, instante en el cual la velocidad de corrosión es la mínima que se puede lograr, e inmediatamente viene otra caída de la corriente que indica el inicio de la disminución del potencial



Gráfica 18. Corriente drenada por el ánodo en lámina Recubierta un 20% con recubrimiento de categoría 2.

En la gráfica 18 se observa claramente las fases descritas anteriormente lo cual ratifica el análisis realizado.

Es de anotar que al comparar las gráficas obtenidas con recubrimiento tipo 1 y recubrimiento tipo 2 se muestra una disminución apreciable de la cantidad de corriente para proteger la lámina.

5.4. Cálculo de la velocidad de desgaste del ánodo.

Para realizar el cálculo de la velocidad de desgaste del ánodo se tomó como base la ley de Faraday. Esta ley relaciona la cantidad de corriente emitida por un elemento cuando esta reaccionando químicamente con la cantidad en gramos que se están disolviendo del mismo material, la ecuación es la siguiente:

$$X = \frac{M * I * t}{n * F}$$

Donde:

X= masa disuelta en gramos

M= peso molecular del material en gramos

I= corriente drenada en amperios

t= tiempo transcurrido en años.

n= número de electrones transferidos

F=constante de Faraday (96500)

Con el cálculo de la masa disuelta se realizó el porcentaje de ánodo desgastado por medio de la siguiente formula:

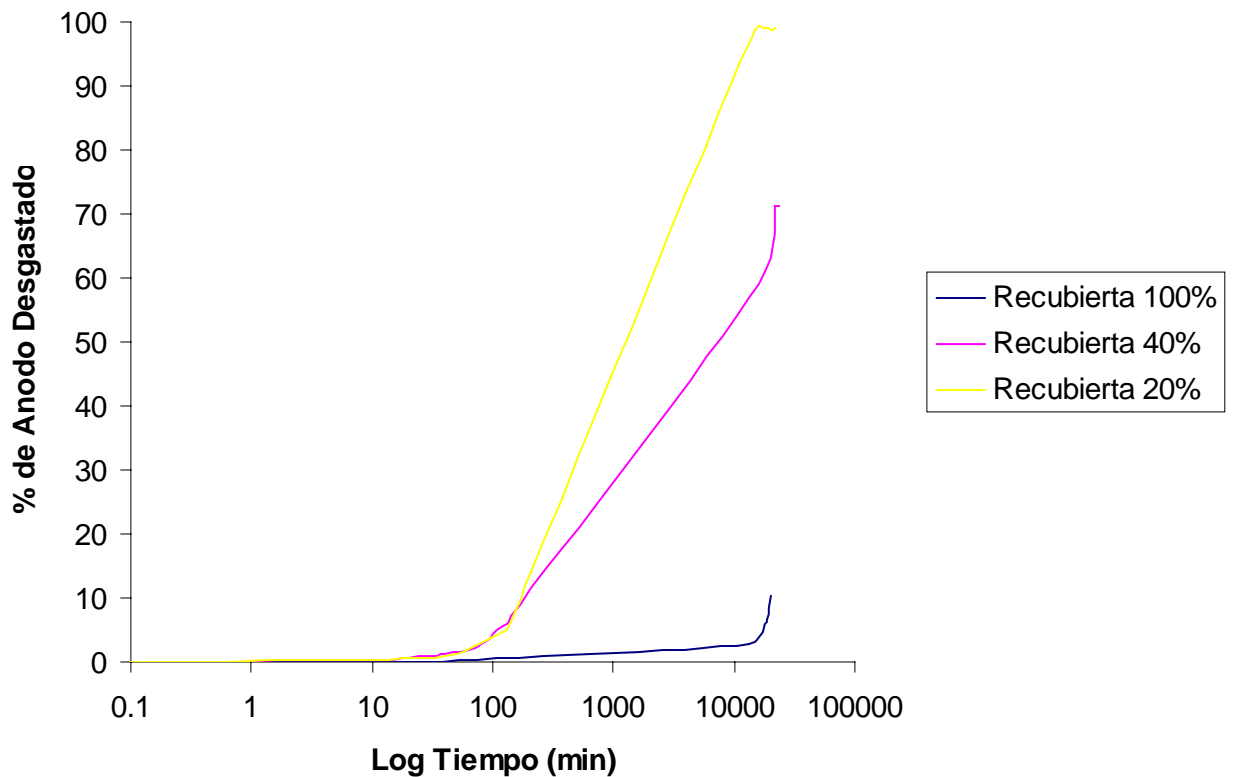
$$\% \text{ Desgastado} = \frac{X}{m_i} * 100$$

Donde:

m_i = es la cantidad inicial de masa anodica (gr)

Al realizarse estos cálculos para los ensayos se obtuvieron dos Gráficas donde se muestra el comportamiento del porcentaje de desgaste de los ánodos en las láminas según su porcentaje de daño, la gráfica 19 muestra esa relación para

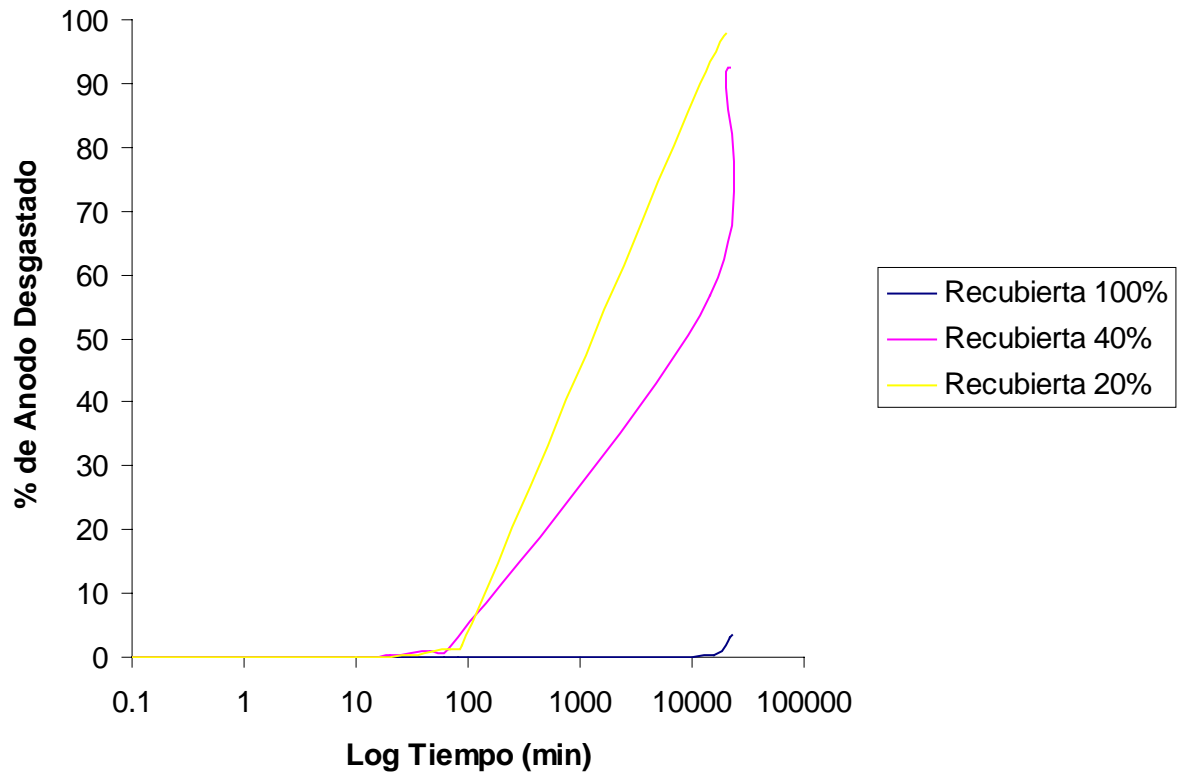
recubrimientos tipo 1 y la gráfica 20 muestra el comportamiento para recubrimiento tipo 2.



Gráfica 19. **Porcentaje de ánodo desgastado con respecto al tiempo en las láminas con un recubrimiento de categoría 1.**

En la gráfica 19 se muestra el desgaste del ánodo acumulado para cada uno de los experimentos se observa que los ánodos que se utilizaron en pruebas con recubrimiento dañado presentan tres fases de comportamiento, la primera una fase hasta los diez minutos o más, tiempo en el cual la estructura alcanza el potencial de polarización donde la cantidad de ánodo consumido no es apreciable, la segunda hasta aproximadamente los 100 minutos donde la curva de potencial

vs tiempo varía la pendiente, de aquí en adelante ocurre una pendiente del desgaste acumulado que no presenta variaciones hasta el desgaste completo del ánodo.



Gráfica 20. **Porcentaje de ánodo desgastado con respecto al tiempo en las láminas con recubrimiento de categoría 2.**

La gráfica 20 presenta las mismas observaciones que los anteriores ensayos.

Al compara estas dos gráficas se observa que los sistemas de protección con recubrimiento tipo 2 presenta un desgaste acumulado mucho menor que el desgaste del ánodo del recubrimiento tipo 1. Se observa por ejemplo para el mismo tiempo que el desgaste del ánodo para la lámina totalmente recubierta con tipo 1 es del 10% mientras que el desgaste acumulado del ánodo para el recubrimiento tipo 2 es de menos del 0.5 %.

6. CONCLUSIONES

- La versión del software de diseño de sistema de protección catódica es una herramienta de gran utilidad al momento de diseñar dichos sistemas, esto a su vez tiene gran posibilidad de desarrollo y se convierte en una herramienta útil para todo diseñador, aunque al momento de declarar las variables en formato largo (long) éstas generan hasta 16 cifras decimales, al compararlo con los datos calculados manualmente (hasta 10 cifras decimales) el error debido a la diferencia de cifras decimales equivale, en ánodos, a más o menos 1 ánodo.
- Las curvas de potencial contra tiempo en todos los ensayos presentaron unas mismas etapas a lo largo del tiempo, la primera una etapa de formación de la película protectora, la segunda de estabilización y una tercera de decadencia del potencial. Se observó que para la CEDAS 4 y para el ensayo de lámina recubierta un 100% con tipo 2, la distribución del potencial a lo largo de la superficie de la lámina era mucho más uniforme, los puntos tenían el mismo potencial, mientras que para el caso de la CEDAS 1, y la lámina totalmente desnuda, no había uniformidad; esto se explica debido a que en el primer caso la distribución de la corriente es mucho más eficiente mientras que en el segundo caso la corriente no alcanza a estar bien distribuida en la superficie de prueba.
- El montaje que presenta mayor eficiencia en la distribución de energía es aquel que distribuye la masa total del material de sacrificio en dos ánodos, esto se debe a que un ánodo presenta menor área en contacto con el electrolito que dos, ya que existe una relación inversa entre área y resistencia, por lo tanto a menor área, mayor resistencia. Con esto se concluye que al momento de realizar un

montaje de protección catódica para buques siempre se aconseja trabajar con los ánodos de menor masa disponible en el mercado.

➤ El sistema de protección catódica se presenta como una de las herramienta que ayudan a mitigar la corrosión aunque este sistema es viable solo con la unión y el trabajo conjunto con el sistema de protección por recubrimientos, para los casos experimentales se demostró que con una superficie pintada el voltaje de protección y la distribución de la corriente hicieron que el sistema presentara un mejor comportamiento, obviamente el sistema de protección de categoría 1 presentó un peor desempeño que el sistema de protección de categoría 2.

➤ Para los casos prácticos la mejor combinación se lograría con un buen recubrimiento con un f_c aproximado a 0 y un sistema de protección de mas ánodos de menos peso.

7. RECOMENDACIONES

- Debido a que el sistema de protección estudiado tenía una configuración lineal, existe la posibilidad de seguir realizando estudios con el fin de comprender aún más el efecto de separación de los ánodos, y con ello el logro de otro tipo de distribuciones geométricas.
- El software para diseño de sistemas de protección catódica por ánodos galvánicos se puede seguir desarrollando de diferentes formas; por ejemplo, complementando las variables y procesos de la norma, diseñar sistemas de protección para otro tipo de estructuras, o ampliar las posibilidades de diseño integrando otro tipo de normas que no fueron tenidas en cuenta.
- Dentro de los alcances del proyecto no se estudiaron los efectos de una mala aplicación del recubrimiento; por lo tanto, éste es un aspecto que puede ser estudiado más ampliamente si se tiene en cuenta que es una de las principales causas de falla del sistema de protección.

BIBLIOGRAFIA

- M-503-1997, Cathodic Protection. NORSOK STANDAR.

- BRITISH STANDARD. General Principles of Cathodic Protection in Sea Water. United Kingdom: BS EN 12473:2000.

- DET NORSKE VERITAS. Recommended Practice RP B401: Cathodic Protection Design. 1993.

- MEILLIER, A. A review of galvanic anode cathodic protection design procedure 2001. Corrosion Control Services.

- LAQUE, Francis. Marine Corrosion: Causes and Prevention. John Wiley & Sons, New York. 1975

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Structural Steel for Ships. United States of America: ASTM, A131:1994.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. United States of America: ASTM, D1141:1998.

- DEPARTMENT OF NAVY SEA SYSTEM COMANDER. Naval Ships Technical Manual: Chapter 633 Cathodic Protection. United States of America, 1993

- CHONG H. Quality control for sacrificial anodes. Material Performance Engineering. Malaysia. p.p. 1152-1 to 1152-9

- GOMEZ G., MERCADO O. Evaluación de ánodos de sacrificio de cinc y magnesio para protección catódica. Universidad Industrial de Santander, 1987.

- HARVEY P. Designing cathodic protection systems for marine structures and vehicles. ASTM stock number STP1370, 1999.

- ASTM G97-97. Standard test method for laboratory of magnesium sacrificial anode test specimens for underground applications. 1997.

- RISQUE B. Classic Papers and Reviews on anode resistance fundamentals and applications.

- ASTM F 1182-90. Standard Specification for anodes, sacrificial zinc alloy. Reapproved 2001.

- MORGAN J. Cathodic Protection. NACE, Houston. 1993

- THE MATH WORKS. Manual Matlab User's Guide. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1998.

- www.elguruprogramador.com

ANEXOS

ANEXO 1: MANUAL DE MANEJO DEL SOFTWARE DE DISEÑO DEL SISTEMA DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS DE SACRIFICIO.

En la herramienta de diseño del sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio, el ejecutable se denomina proteccioncatodica.exe, se divide en cuatro ventanas principales, que van concatenadas entre sí, la primera es la ventana de ingreso (figura 16)



Figura 16. Ventana de introducción y entrada del Software.

Como se puede observar en la ventana del software se indican las principales entidades participantes en el proyecto: Cotecmar y la CIC, además se pueden

derivar de está una ventana, haciendo click en el botón de acerca de, aunque para el caso de diseño de sistemas de protección catódica entraremos al software se entra por medio del botón **INICIAR**.

Al oprimir el botón iniciar se activa la segunda etapa, aquí se despliega la segunda ventana (figura 17) en la que se introducen los datos esenciales para diseñar el sistema de protección.

Datos de entrada

DATOS DE ENTRADA

Datos del Sistema

Nombre de la Unidad

Eslora Total (metros)

Manga (metros)

Calado (metros)

Área de Trabajo (metros²)

Long Vertical area humeda (metros)

Resistividad del mar promedio (ohms)

Temperatura del mar (°C)

Parametros de Diseño

Material del ánodo

Tipo de ánodo

Vida útil sistema PC (años)

Datos del Recubrimiento

Categoría del sistema de recubrimientos

Tiempo en operación del recubrimiento (años)

Datos del Registro

Fecha (día mes año)

Nombre del diseñador

Nombre del Astillero

COTECMAR

Siguiete ->

Salir

Ayuda

Figura 17. Ventana de datos de entrada.

Como se ve en la figura 17, la ventana se divide en 4 áreas: Datos del Sistema, Parámetros de Diseño, Datos del Recubrimiento y Datos del Registro.

- Datos del Sistema: En esta área se ubican los datos generales de trabajo del sistema, es decir: profundidad de trabajo, área de trabajo, resistividad del medio, temperatura de trabajo, entre otras como los datos de identificación de la embarcación.

- Parámetros de Diseño: Aquí se ubican datos como el material anódico a emplear, el tiempo de diseño y la forma de los ánodos.

- Datos del Recubrimiento: El sistema de recubrimientos en un sistema de protección catódica es de gran importancia para disminuir la cantidad de corriente necesaria para protección, por lo tanto la categoría del sistema de recubrimientos y el tiempo de uso del sistema son datos solicitados en esta área, los valores 1, 2, 3 y 4 corresponden a la categoría del recubrimiento según la norma DNV RP B401.

- Datos del Registro: En esta última área se colocan los datos generales del registro tales como la fecha, el diseñador y el astillero.

Al oprimir el botón **SIGUIENTE** se pasará a la otra etapa por medio de la ventana en la cual según la forma del ánodo a instalar se cambian los datos de entrada, las opciones son las siguientes:

Cuando se oprime el botón **SALIR** se sale del programa sin realizar ningún cálculo y no se almacena ninguna variable en la memoria.

1. Ánodo tipo lápiz (Long Slender) y Ánodo tipo lápiz corto (Short Slender).

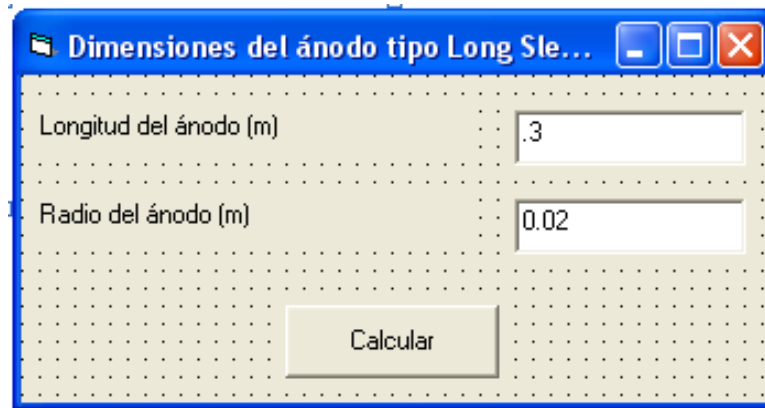


Figura 18. **Ventana de entrada de las dimensiones de los ánodos lápiz (Long Slender) y tipo lápiz corto (Short Slender).**

Las variables en este caso son características de cada ánodo, la longitud del ánodo y el radio del mismo como se ven en la figura 18.

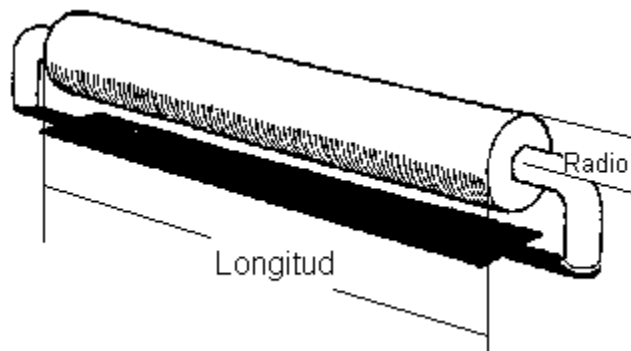
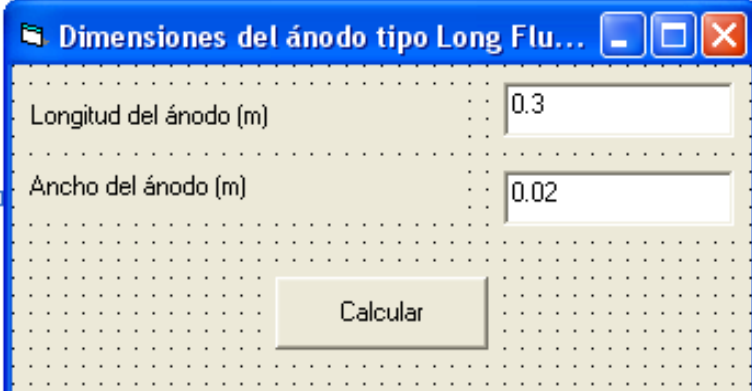


Figura 19. **Dimensiones generales de un ánodo tipo Lápiz.**

2. Ánodo tipo Loza (Long Flush Mounted)



The image shows a software window titled "Dimensiones del ánodo tipo Long Flu...". It contains two input fields: "Longitud del ánodo (m)" with the value "0.3" and "Ancho del ánodo (m)" with the value "0.02". Below these fields is a button labeled "Calcular". The window has a blue title bar and standard Windows window controls (minimize, maximize, close).

Figura 5. **Ventana de entrada de las dimensiones de los ánodos tipo Loza.**

Aquí se ubican las dimensiones del ánodo tipo loza, como se indica en la figura 19.

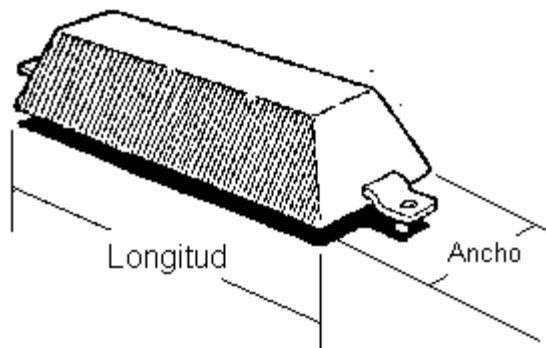
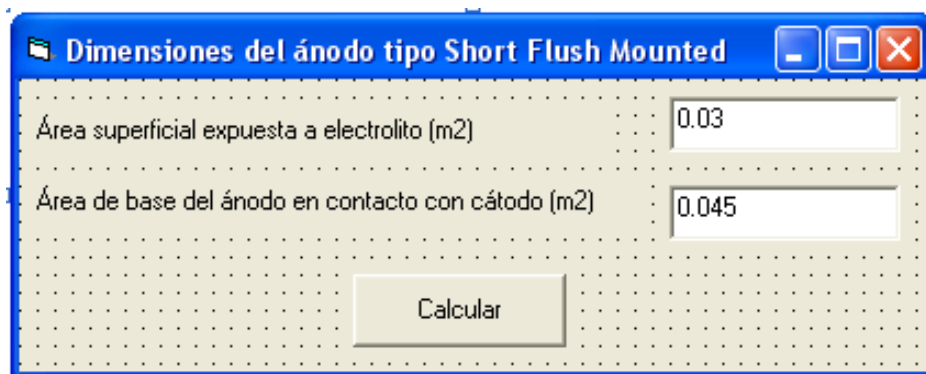


Figura 20. **Dimensiones generales de un ánodo tipo Loza.**

3. Ánodo tipo Loza corto (Short flush Mounted), Ánodo tipo Brazalete y Ánodo tipo Brazalete segmentado



Variable	Valor
Área superficial expuesta a electrolito (m ²)	0.03
Área de base del ánodo en contacto con cátodo (m ²)	0.045

Figura 21. Ventana de entrada de las dimensiones de los ánodos tipo Loza corto (Short flush Mounted), Ánodo tipo Brazalete y Ánodo tipo Brazalete segmentado.

Los datos para el caso de un ánodo tipo brazalete y el ánodo tipo lápiz corto son las siguientes:

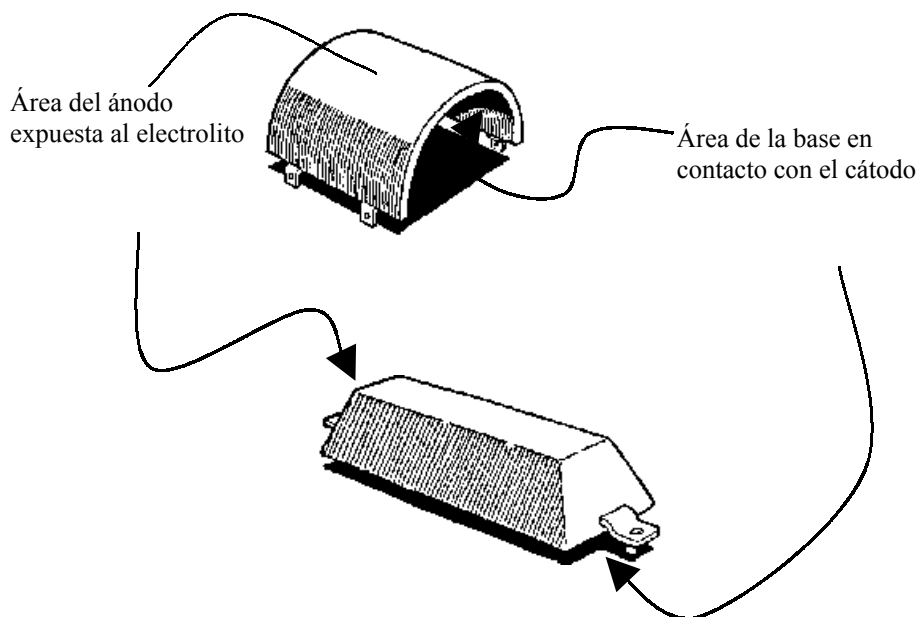


Figura 22. Dimensiones utilizadas para los ánodos tipo Loza corto (Short flush Mounted), Ánodo tipo Brazalete y Ánodo tipo Brazalete segmentado.

4. Ánodo de otras formas

Dimensiones del ánodo

Longitud del ánodo (m) 0.3

Perímetro de área transversal (m) 0.15

Calcular

Figura 23. **Ventana de entrada de las dimensiones para ánodos de otras formas.**

Para este caso donde el ánodo no tiene una forma en particular se utiliza los datos de la figura 24.

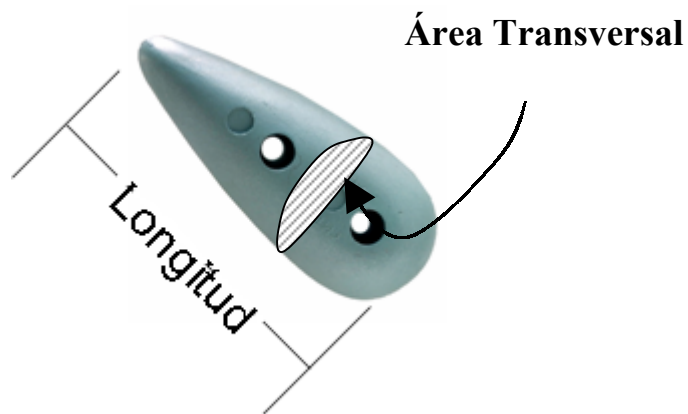


Figura 24. **Dimensiones utilizadas para los ánodos de otras forma, en la figura se observan las dimensiones para un ánodo tipo gota.**

Al hacer clic en el botón de **CALCULAR** el programa realiza todos los cálculos y presenta la última fase de presentación de resultados, la ventana se muestra en la figura 25

Resultados ESTUDIOS CATÓDICOS

Datos del Sistema

Nombre de la Unidad	ARC - MALPELO
Eslora Total	51 (metros)
Manga	10 (metros)
Calado	4.4 (metros)
Área de la obra viva	614 (metros ²)
Long Vertical area humeda	2 (metros)
Resistividad del mar promedio	0.3 (ohms)
Temperatura del mar	20 (°C)

Datos del Recubrimiento

Categoría del sistema de recubrimientos: **2**

Tiempo en operación del recubrimiento (años): **3**

Datos del Registro

Fecha (día mes año): **26 de Noviembre de 2004**

Nombre del diseñador: **Alfredo Morales**

Nombre del Astillero: **Planta Mamonal**

Resultados

Masa Anódica 7.12 (kg)

Número de ánodos a instalar 10.0

Parametros de Diseño

Material del ánodo: **1**

Tipo de ánodo: **3**

Peso de ánodo: **Peso de ánodo**

Vida útil sistema PC (años): **2**

Cerrar

CIC
Corporación para la Investigación de la Corrosión

Figura 25. Ventana de presentación de resultados.

La ventana de presentación de resultados se encuentra relacionada y tiene una estructura muy parecida a la ventana de datos de entrada (figura 17), aunque esta

ventana tiene un área más en la cual se ilustra los resultados (área sombreada de amarillo), aquí se muestra el número de ánodos y la masa de cada ánodo.

Al oprimir el botón **CERRAR** se sale del programa y se regresa a la ventana de datos de entrada, lo aconsejable es salir del programa y correrlo otra vez ya que en la memoria quedan variables que después podrían alterar los resultados

ANEXO 2

PLANO DE LOS ANODOS UTILIZADOS ELABORADOS EN LABORATORIO

