

## PROTECCIÓN DE MATERIALES

### PROTECCIÓN ANÓDICA

Carlos A. Giudice y Andrea M. Pereyra

#### Introducción:

- La protección anódica es un método que consiste en recubrir un metal con una fina capa de óxido para que no se corra.
- Existen metales como el aluminio que al contacto con el aire son capaces de generar espontáneamente esta capa de óxido, y se hacen resistentes a la corrosión.
- Tiene que ser adherente y muy firme de lo contrario no serviría de nada.
- Por otro lado la protección catódica ocurre cuando un metal es forzado a ser el cátodo de una celda corrosiva de un metal que se corroe más fácilmente que el.

#### Mediante la protección anódica se consigue:

- Mantener una aleación pasivable con ayuda de un potencióstato.
- Solo es aplicable a la protección de aleaciones pasivables que exhiban un amplio rango de pasividad.
- Equipamiento costoso y difícil de mantener.
- Su rango de aplicación es menor que el de otros métodos, aunque en algunos casos es la única técnica que puede ser utilizada con éxito.
- Si falla la aleación se corroe en la región activa.

## Pasivación

### Introducción:

-Se entiende por pasividad la propiedad que presentaron determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios.

-En cual deberían comportarse como metales activos y por tanto disolverse a altas velocidades a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

-En el caso del hierro este puede inducirse por polarización anódica, es decir, obligando al material a trabajar por encima de un determinado valor de potencial.

-Un material o aleación se considera pasivable si al incrementar el potencial de corrosión hacia valores mas nobles (condiciones mas oxidantes) la velocidad de disolución en un medio mas agresivo determinado es menor que la registrada a potenciales inferiores.

-Esta propiedad de algunos metales y aleaciones es de mucha importancia, pues permite el empleo de metales activos de precios más o menos moderado como el aluminio o el cromo en medios de alta agresividad, en los que se comportan como si fueran metales nobles.

-El caso más relevante por su interés industrial es el de los aceros inoxidable.

-Cuando el cromo se alea con el hierro con una concentración mayor del 12% en peso (acero inoxidable) es capaz de transferir este comportamiento a la aleación.

### Mecanismos de pasivación

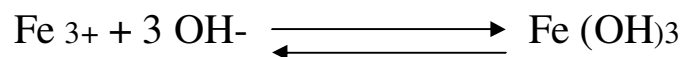
-La razón de la pasividad, hoy se sabe que el fenómeno de la pasividad puede ser consecuencia de:

A) la formación de una capa de oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y muy baja porosidad que prácticamente aísla el metal del medio.

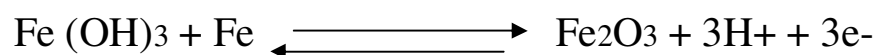
B) o bien la presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno absorbidas sobre las superficies metálicas. Este caso es bastante menos común.

-El mecanismo químico para el caso del hierro puede ser la siguiente

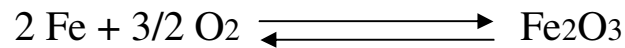
-Si existen cationes metálicos en el electrolito que provienen de la reacción anódica y en presencia de OH<sup>-</sup> provenientes de la reacción catódica de oxígeno:



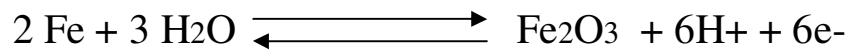
Posteriormente:



-Si inicialmente no existen cationes metálicos en solución, si de forma el oxido antes de que comience la reacción electroquímica de corrosión, este se puede producir por reacción química entre el metal y el oxígeno absorbido sobre la superficie:



O bien mediante la reacción:



-Estas reacciones requieren para llevarse a cabo condiciones oxidantes. Casos 1, 2 o 4, o bien presencia de oxígeno absorbido caso 3.

-En muchos casos la reacción depende del nivel de acidez del medio.

-Se requieren por lo tanto condiciones electroquímicas adecuadas en cuanto a pH y potencial para que la película pueda formarse.

-En el caso del circonio presenta una gran resistencia a la corrosión en presencia de medios ácidos no oxidantes con cloruros e incluso a altas temperaturas.

-Si el ácido es anhídrico su resistencia es muy baja, pues en ausencia de agua no es posible la formación de la capa pasiva.

-Para espesores de película del orden de Amstroms el campo que se genera toma valores comprendidos entre  $10^6 - 10^7$  V/cm., lo que justifica el transporte iónico por migración.

-A medida que la película crece el campo disminuye hasta alcanzarse un estado estacionario en el cual la velocidad de formación de la película se iguala a la velocidad de disolución de la misma en el medio.

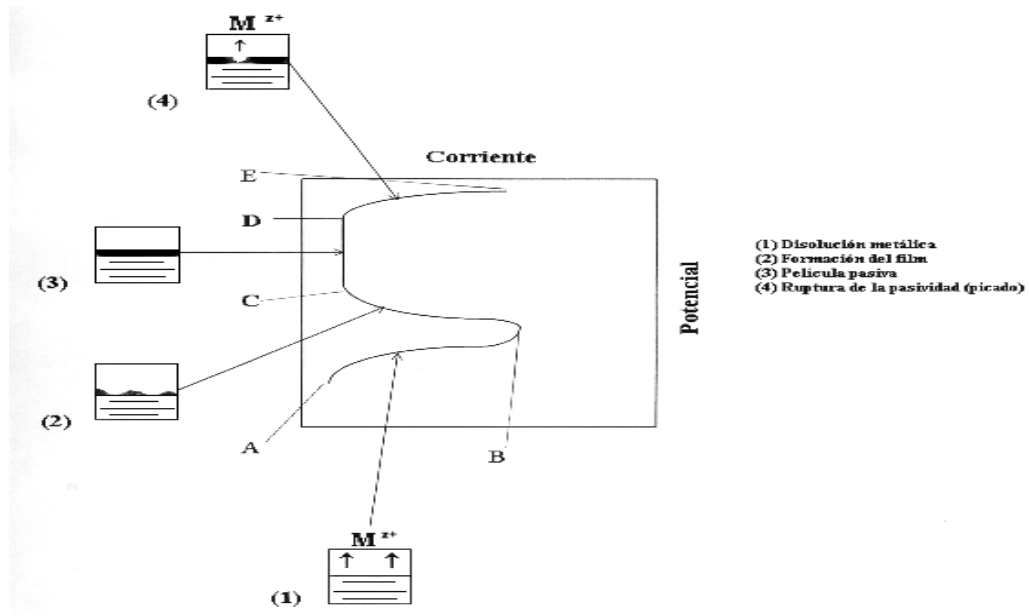
### Curva de polarización anódica en materiales pasivables

-Las curvas de polarización nos permiten determinar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o al ataque localizado.

-Si polarizamos un electrodo primero en sentido anódico y luego en sentido catódico podemos obtener pares de valores de corriente y potencial. Si en el eje de las abscisas se grafica el valor absoluto de la corriente y en el de las ordenadas el valor del potencial  $E$ , obtendremos el diagrama de Evans.

-Observamos que existe un valor para el cual la corriente anódica es igual que la corriente catódica que se denomina  $i_{corr}$  y que corresponde a un potencial  $E_{corr}$ .  $E_a$  es el potencial del ánodo y  $E_c$  el potencial del cátodo,  $E_a$  y  $E_c$  son los potenciales medidos cuando circula una corriente  $i$ .

En la Fig. Siguiete se puede observar que la curva de polarización anódica del acero inoxidable consta de varias regiones:



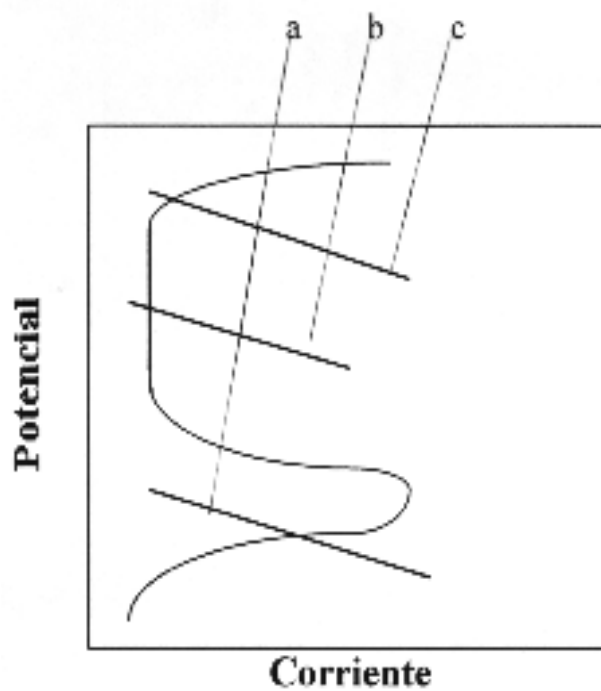
Se puede observar que:

- a) Una región (AB) donde predomina la disolución del metal en la que la corriente aumenta al aumentar el potencial.
- b) Una región (BC) en que al comenzar a formarse una película delgada de óxido sobre la superficie la reacción de disolución se va inhibiendo y la corriente descende.
- c) Una región (CD) en que la corriente se mantiene constante y muy baja al aumentar el potencial (región de pasivación), esta región concluye en el potencial de ruptura de la pasividad, al

producirse un incremento brusco de la corriente debida, por ejemplo, a un proceso de picado

d) Una región (DE) que comienza en el potencial de ruptura y donde un pequeño aumento de potencial origina un ascenso muy grande de la corriente.

La Fig. Siguiete reproduce el modelo de Genshaw-Brusic-Bockris que describe la formación de la capa pasiva sobre un metal.



-Las líneas a, b y c de la figura anterior corresponden a tres casos posibles de intersección de la curva anódica con la catódica.

- Recordemos que la intersección implica la condición en que la corriente del proceso anódico es igual a la del proceso catódico y por lo tanto corresponde al potencial  $E_{corr}$ .

-En el caso "a" estaremos en presencia de disolución general (corrosión uniforme), en el caso b en estado de pasividad y en el caso c se producirá corrosión localizada para ese metal en el medio analizado.

-Cuando aumenta la concentración de  $H^+$ ,  $Cl^-$  o de la temperatura, se puede concluir que:

A) se produce un aumento de la intensidad o densidad de corriente crítica de pasivación ( $I_{cr}$ ) lo que significa que se pueden producir aumentos en la velocidad de corrosión de la aleación cuando trabaja en la zona pasiva.

B) aumenta el potencial de pasivación y disminuye el de transpasivación, es decir, disminuye el intervalo de potenciales para los cuales la capa pasiva es estable y por tanto el número de medios agresivos en los que el material puede operar con garantía.

C) aumenta la densidad de corriente residual de pasivación ( $I_{rp}$ ), es decir, que la velocidad de corrosión generalizada del material cuando este opera en condiciones idóneas, o sea, con capa pasiva estable aumentara.

-Es importante destacar que la presencia de anion cloruro  $Cl^-$  además de producir aumentos en la corrosión generalizada puede provocar roturas locales de la película pasiva.



## Repasivación

-El fenómeno de repasivación (relación entre valores de densidad de corriente y tiempo) se ajusta en general a un modelo hiperbólico del tipo:

$$i = A \cdot t^b$$

Siendo:

$i$  = densidad de corriente en A/cm<sup>2</sup>

$t$  = tiempo de segundos

$A$  y  $b$  constantes

-El estudio de la repasivación tiene mucho interés, pues parece que si la velocidad de repasivación que viene dada por el valor de la constante  $b$  es alta, y la película se regenera, en tiempos cortos se reduce mucho el riesgo de ataque localizado.

-La constante "b" (velocidad de repasivación) se determina con cierta facilidad representando los datos de repasivación en coordenadas doble logarítmica.

$$i = A \cdot t^b$$

$$\log i = \lg A + b \lg t$$

-Representado  $\log i$  frente a  $\lg t$  la pendiente de la recta se corresponde con el valor de  $b$ .

-Con valores de  $b = -1$  es repasivación rápida.

-Con valores de  $b = -0.5$  es repasivación lenta.

-Para que aparezcan picaduras se requieren valores de  $b$  próximos a  $-0.5$ .

-Para que aparezca agrietamiento por corrosión bajo tensión es condición necesaria, aunque no suficiente, de nuevo, un valor aproximado de  $b = -0.5$ .

### Dispositivo experimental

La utilización de un potencióstato se debe a la necesidad de disponer de un equipo adecuado para la realización de ensayos electroquímicos. En nuestro caso está destinado a ensayos de electrodeposición de metales.

Básicamente un potencióstato está constituido por:

-Celda de tres electrodos conectada a un potencióstato:

-Electrodo de trabajo, estructura a proteger.

-Electrodo de referencia.

-Contra electrodo o electrodo de referencia (platino o grafito).

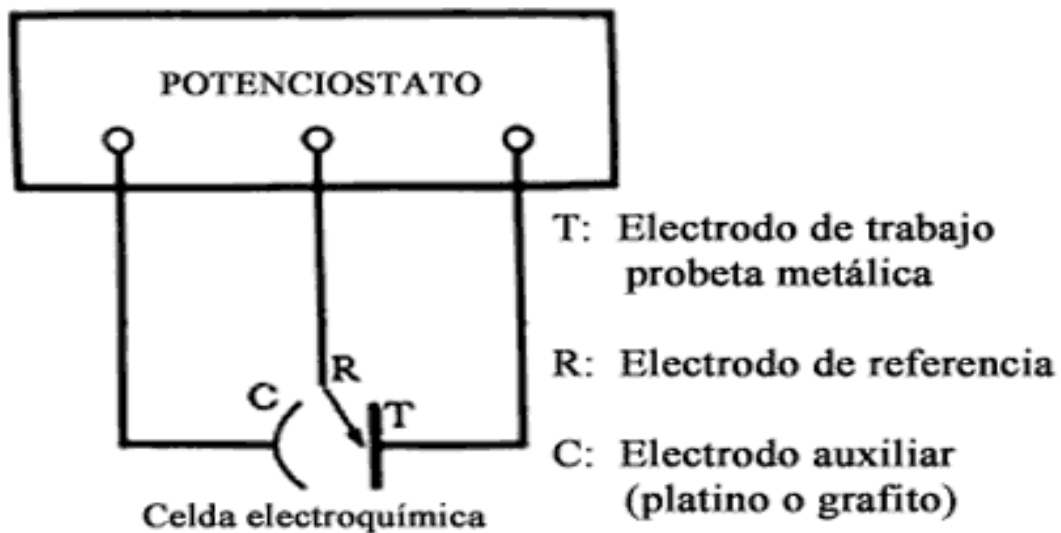
-En el potencioestado se fija el potencial que se desea alcanzarse compara este potencial con el medido en el tanque respecto al RE.

-Si ambos potenciales difieren se ajusta la corriente que tiene que fluir entre el tanque y el cátodo hasta que la diferencia de potencial es eliminada.

-Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna.

-Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando.

Esquema:

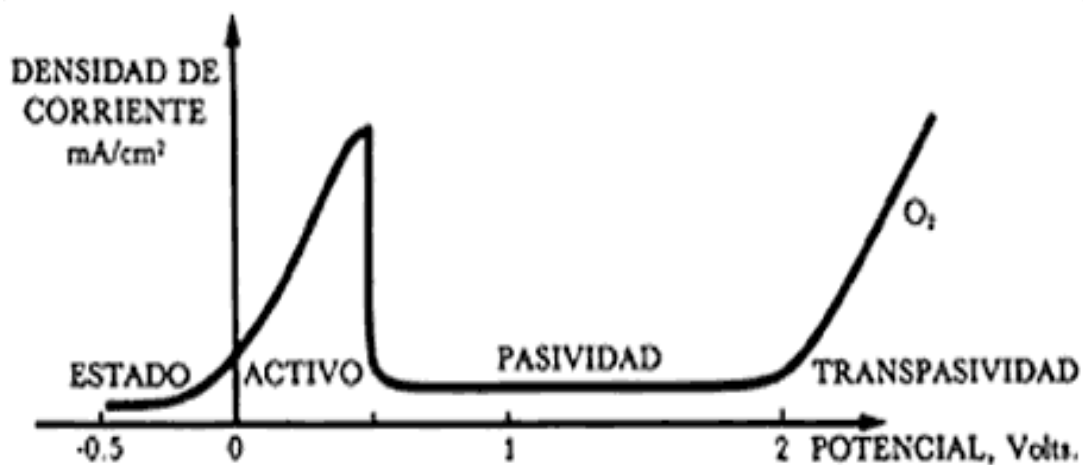


-Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo).

-De una manera sencilla podemos entender el funcionamiento del potenciostato. Tomemos al hierro como metal de prueba. Si una solución (por ejemplo, un ácido mineral) es muy agresiva con el hierro, en el ataque del metal producirá un paso importante de electrones, en forma de iones de hierro cargados positivamente, a la solución.

-Esta producción de electrones es la responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo. Se puede entender fácilmente que con la ayuda de una fuente externa de corriente, será posible tanto acelerar como frenar esta emisión de electrones y, por consiguiente, aumentar o detener la corrosión del hierro por modificación de su potencial.

-En la figura se presenta el diagrama que se obtiene para el caso de un acero en una solución de ácido sulfúrico, **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**



## Aplicabilidad

-Se suele utilizar para proteger tanques de almacenamiento de ácidos.

-En USA se limita a la protección de aceros en HSO

-No es recomendable cuando el medio es HCL o CL pueden aparecer fenómenos de corrosión localizados durante la polarización anódica.

MEDIO	MEDIO
ACIDO SULFURICO	ACEROS
ACIDO FOSFORICO	ACEROS INOXIDABLES
ACIDO NITRICO	NIQUEL
DISOLUCIONES DE NITRATO	ALEACIONES DE NIQUEL
DISOLUCIONES DE AMONIACO	TITANIO
ACIDOS ORGANICOS	
DISOLUCIONES BASICAS	

-Tanques de aceros al carbono con protección anódica mas económicas que de aceros inoxidable sin protección.

## Electrodos de referencia

\* Los utilizados normalmente en laboratorios son:

ELECTRODO	MEDIO
calomelanos	acido sulfurico
Ag/AgCl	sulfurico/fertilizantes
Mo/MoO	carbonato sodico
bismuto	hidroxido amonico
316SS	fertilizantes,Oleum
Hg/Hgso	acido sulfurico
	sulfato de hidroxilamina

## Selección de materiales

- La selección de los materiales es un factor de la corrosión.
- Para condiciones no oxidantes o reductoras tales como ácidos y soluciones acuosas libres de aire. Se utilizan frecuentemente aleaciones de NI y Cr.
- Para condiciones oxidantes se usan aleaciones que contengan Cr.

-Para condiciones altamente oxidantes se aconseja la utilización de Ni.

-Los elementos cerámicos poseen buena resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas pero son quebradizos, su utilización se restringe a procesos que no incluyan riesgos.

### Metalización anódica

-Metalización es un método el cual consiste en aplicar en forma de rocío una capa de metal puro sobre un sustrato determinado.

-Metalización se realiza con un equipo portátil y adecuado para formas complejas y no está limitado por el tamaño.

-Este método se usa solo en combinación con otros métodos o sistemas de capas y aumenta drásticamente la adherencia cuando es aplicado encima de las placas de metalizado.

-Los dos principales sistemas existentes para proteger metales del polvo y de la corrosión son anódico y barrera.

-Los sistemas de barreras tal como las pinturas tienen numerosos y microscópicos agujeros, la humedad penetra por estos hasta llegar a los sustratos no protegidos.

-Cuando esto pasa la corrosión se extiende hasta 20 veces en el caso del acero resultando en hoyos y burbujas, las cuales levantan las capas barreras protectoras.

-Algunos de los problemas o desventajas cuando se utilizan otros métodos incluyen:

Aplicación lenta  
Difícil de operar

-Calentamiento a altas temperatura causando fracturas por tensión en áreas adyacentes.

### Equipo y descripción del proceso

-El equipo consiste en un arco eléctrico auto contenido seguro y con interruptor de control remoto.

-El roció se puede ajustar de redondo o elíptico dependiendo del objeto a metalizar.

-El equipo opera con 22, 360, 440 voltios y utiliza un aire limpio filtrado para propulsar el metal fundido sobre la superficie en forma de roció.

-El 95% del metal rociado queda sobre el substrato.

-El calor generado por el proceso es disipado casi instantáneamente después de chocar con la superficie previniendo alguna transferencia de calor hacia áreas adyacentes o internas de la superficie.

-Las pinturas y otros tipos de capaz se desprenden y caen cuando se aplican más de 300 o 900 lbs/pulg<sup>2</sup>.



El método del arco eléctrico excede la prueba de tracción de 6800 lbs/pulg.

En resumen nuestra tecnología proporciona muchas ventajas:

- Protección anódica.
- Rapidez de aplicación alta adherencia a la superficie.
- Resistencia a altas temperatura y abrasión.
- Aumenta la adherencia de las pinturas como una segunda capa.
- No requiere tiempo de curado o secado.
- El calor se disipa rápidamente
- Costos de aplicación competitivos.
- Puede ser aplicado en condiciones de frío o en superficies frías.

NOTA: Para la aplicación sobre cualquier metal de nuestro producto es necesario que este libre de corrosión, limpio(es decir sandblasting).

### Conclusión:

De esta manera para la protección anódica se observa fundamentalmente que:

Requiere de una instrumentación compleja y el costo es alto.

Para su aplicación se debe tener en cuenta el PH, la calidad de agua, la concentración de iones agresivos, la velocidad de flujo, la concentración de microorganismos.

En general se utiliza un potencióstato para establecer la pasividad de una aleación.

Se entiende por pasividad la propiedad que presentaron determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios.

El potencióstato es uno de los equipos más utilizados para el análisis y ensayos de electro deposición de metales.

Entre las principales tecnologías desarrolladas a partir de los conceptos principales de protección anódica es la metalización anódica descripta.