

PINTURAS ANTICORROSIVAS PARA LA  
PROTECCION DE CARENAS DE BARCOS

IV. COMPATIBILIDAD CON PROTECCION CATODICA  
POR ANODOS DE SACRIFICIO \*

Ing. Quím. Juan J. Caprari \*\*

\* Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y por convenio con la Armada Argentina.

\*\* Jefe de la Sección Tecnología de Pinturas del LEMIT.

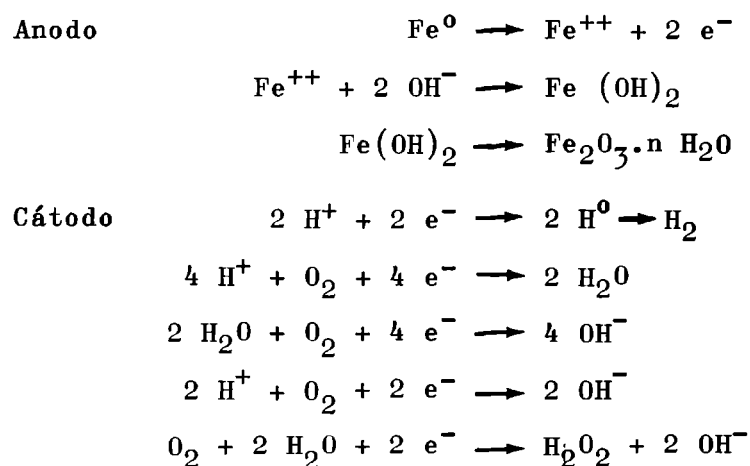
---

## INTRODUCCION

---

La gran mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza en forma de minerales, constituyendo combinaciones tales como óxidos, carbonatos, sulfuros, etc. Su transformación al estado metálico provoca un gasto de energía. Desde el punto de vista termodinámico, dichas combinaciones constituyen su estado natural, al cual tienden a volver una vez que se las ha transformado en metales.

Para el caso particular del acero, la tendencia es la de convertirse en óxidos de hierro hidratados; el metal tiende a alcanzar la forma del óxido más estable. Al sumergirlo en un electrolito como el agua de mar, se produce un proceso de corrosión de carácter esencialmente electroquímico, por el cual aparecen zonas anódicas (lugar donde se disuelve el metal) y zonas catódicas (donde se produce la reducción de los iones del electrolito), con circulación de corriente desde las primeras a las segundas. Las reacciones más importantes que tienen lugar son las siguientes:



Ya que el proceso de corrosión es en esencia el de formación de una pila, se puede representar gráficamente el circuito eléctrico formado. El mismo diagrama tanto las

fuerzas impulsoras de la corrosión como las resistencias existentes en el sistema y que se oponen a ellas. Para el caso de una pila formada sobre zonas de un panel o chapa de acero sin revestir, el circuito es el que se indica en la figura 1, denominado sistema en corrosión libre (1).

Aplicando las leyes de Kirchoff, se puede calcular el valor teórico de las corrientes de corrosión mediante la fórmula:

$$i_c = \frac{E_a - E_c}{R_a + R_c}$$

donde  $i_c$  es la intensidad de las corrientes de corrosión,  $E_a$  es el potencial anódico,  $E_c$  es el potencial catódico,  $R_a$  es la resistencia del ánodo y  $R_c$  la resistencia del cátodo. La reacción se inhibe naturalmente al cabo de un cierto tiempo si el panel está sumergido en un electrolito sin agitación, ya que la formación de productos de corrosión aumenta la resistencia anódica, disminuyendo el valor de  $i_c$ . Pero si el electrolito fluye libremente sobre el panel, arrastra los productos de corrosión formados favoreciendo la despolarización del ánodo, lo que permite que la reacción prosiga.

Es evidente entonces que una de las formas de evitar la corrosión es inhibir la reacción de disolución del ánodo, aumentando paralelamente la resistencia catódica; esto se logra recubriendo el acero con una película de pintura anticorrosiva de espesor suficiente y aislándola así del medio corrosivo. Aún cuando la aplicación se realice cuidadosamente, es imposible evitar poros en la película; en esos poros comienza la acción destructora del medio, agravada por convertirse en zona anódica, rodeada de una catódica perfectamente protegida. El circuito equivalente que corresponde a este caso es el de la figura 2.

En la carena de un barco es inevitable la aparición de zonas anódicas y catódicas, dadas las características constructivas: en la popa se forma un par bronce-acero entre la hélice y el casco, en otras hay discontinuidad de la película de pintura, falta de espesor adecuado (zonas de

FIG. 1

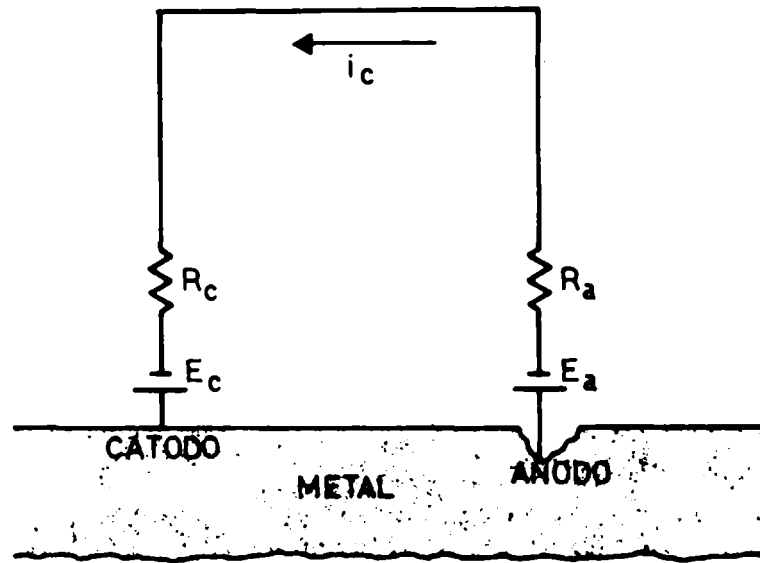
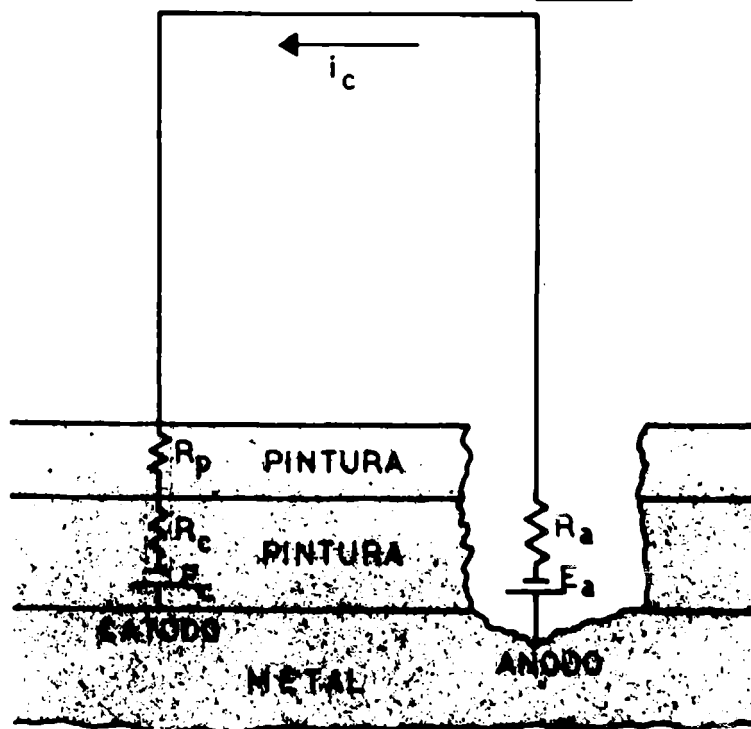


FIG. 2



apoyo del casco cuando está en dique seco o en la etapa constructiva previa a la botadura) o una vez botado. Es necesario aclarar que, en la mayoría de los casos, las condiciones en que se realizan las operaciones de pintado no son las ideales dado que se efectúan al aire libre, sujetas a las variaciones atmosféricas, lo que puede traer como consecuencia mala adhesión de la película aplicada, por ej. sobre superficies húmedas.

Una vez el barco en servicio, el casco puede sufrir rozamientos y golpes, los que producen deterioro o desprendimiento de la película de recubrimiento.

Finalmente, otro motivo de deterioro es la disminución de efectividad de la pintura antiincrustante, lo que trae como consecuencia la progresiva fijación de organismos.

Las zonas de desprendimiento o rotura del film son anódicas con respecto al resto del casco perfectamente pintado y protegido, produciéndose un tipo peligroso de corrosión, denominado "pitting" o picado, que disminuye el espesor de la chapa y por lo tanto la resistencia en esa zona. Es evidente entonces que, además de recurrir a pinturas para lograr la protección completa del casco de un barco, es conveniente complementar su acción con la desarrollada por un sistema de protección catódica, que reduce considerablemente la velocidad con que se corroe el metal expuesto ya que actúa anulando o disminuyendo al mínimo la intensidad de la corriente galvánica en esos puntos. El circuito equivalente que corresponde a una chapa pintada a la que se ha aplicado protección catódica es el de la figura 3.

Aplicando las reglas de las mallas, se obtiene una ecuación que da el valor teórico de la intensidad de la corriente de protección necesaria:

$$i_p = \frac{E_a - E_c}{R_c + R_p}$$

donde  $E_a$ ,  $E_c$  y  $R_c$  tienen el mismo significado que el de la ecuación anterior, e  $i_p$  es el valor de la intensidad de corriente de protección (2).

En este caso hay que sumar a la resistencia catódica (para vencer la cual es necesario aplicar un sobrepotencial)

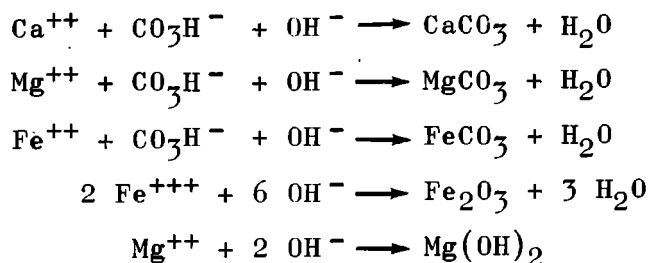
la resistencia de la película de pintura  $R_p$  aplicada, que es función de la resistencia eléctrica del vehículo y del espesor de película.

Si bien es cierto que este sobrepotencial es necesario en el caso del acero sin revestimiento, no puede exceder para un panel pintado de ciertos valores límites a riesgo de producir electroósmosis, favoreciendo así el pasaje de electrolito a través de la membrana por efecto de la corriente eléctrica (3). Es decir que a la permeabilidad natural del revestimiento se suma la acción provocada por una determinada diferencia de potencial. El efecto es el ampollado de la película y la consiguiente pérdida de adhesión y desprendimiento.

Es por lo tanto muy importante regular el potencial para alcanzar el valor de protección sin producir electroósmosis. Por otra parte en el cátodo se producen iones oxhidrilo y el pH alcanzado resulta función de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo. Esto constituye un factor limitante al uso de pinturas, debiéndose destacar las pinturas oleorresinosas, que saponifican en medio alcalino.

Si el objeto sumergido no se protege con pintura u otro tipo de revestimiento, la elevación del pH en la interfase cátodo-electrolito produce la precipitación de sales de calcio y de magnesio sobre la superficie catódica.

Las reacciones probables son las resumidas a continuación (4, 5):



La composición química final, de la cual dependen las características de adherencia y de dureza del depósito, es función de la densidad de corriente. Este depósito actúa

aumentando la resistencia catódica y disminuyendo los requerimientos de corriente, complementando la protección que ejerce el sistema.

En el presente trabajo se ha enfocado experimentalmente no sólo el comportamiento de sistemas de pintado que habían sido ensayados anteriormente sin protección catódica, sino también el caso de la protección del acero sin pintar y sumergido en agua de mar.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Las experiencias fueron realizadas en la balsa de ensayo de pinturas marinas que el LEMIT posee en Mar del Plata sumergiendo las probetas durante un año (período mayo de 1970 a mayo de 1971).

### Formulaciones utilizadas, esquemas de pintado y forma de aplicación de las pinturas.

Se utilizaron tres formulaciones, seleccionadas entre las que habían cumplido la exigencia del ensayo en balsa en años anteriores, pero cuyo comportamiento frente a sistemas de protección catódica no se conocía. Son respectivamente las pinturas AC-2, AC-3 y AC-4, cuya composición se indica en la tabla I.

La cuarta formulación es una pintura epoxi-bituminosa de dos componentes (AC-1). El pretratamiento es un Wash-primer vinílico de eficiencia comprobada.

En todos los casos la aplicación se realizó a pincel, sobre chapa de acero doble decapada, arenada y desengrasada, con 24 horas de secado entre manos. Para la pintura epoxibituminosa, el tiempo de secado entre la última mano y la inmersión en agua fue de siete días. En la tabla II se indican los esquemas utilizados y el número de manos aplicadas en cada caso.

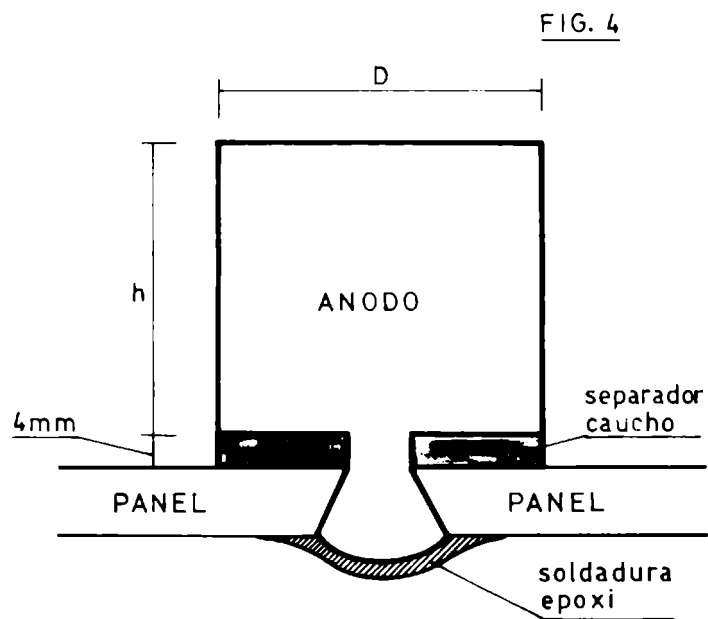
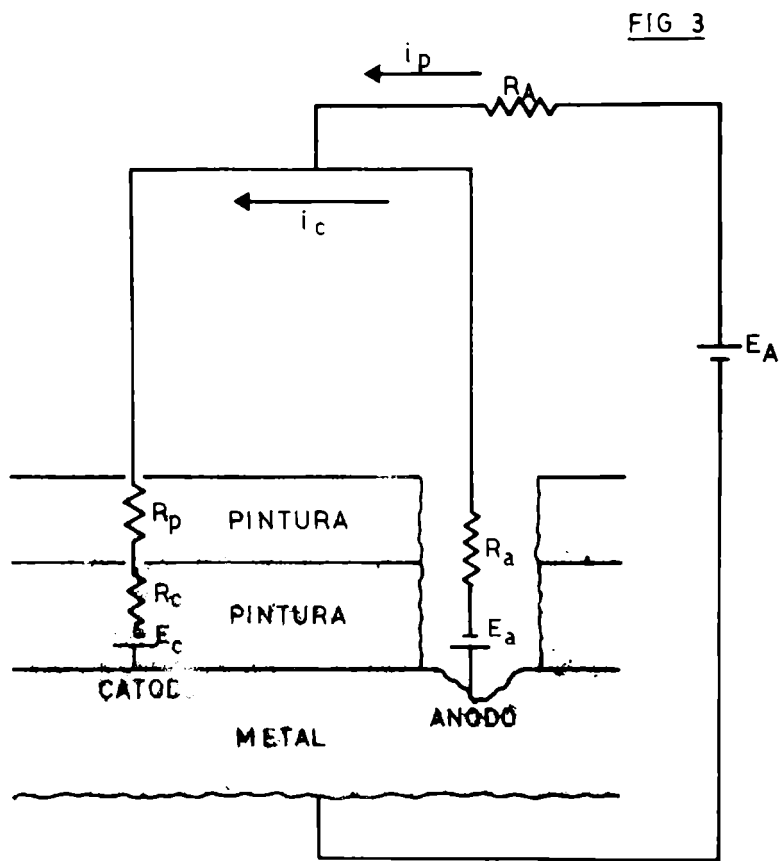


TABLA I. FORMULACIONES DE LAS PINTURAS ENSAYADAS

	AC - 2	AC - 3	AC - 4
Vehículo.....	30,0 **	44,8 ***	44,8 ***
<b>Pigmento:</b>			
Oxido férrico.....	16,5	----	3,7
Cromato básico de cinc.....	16,5	----	----
Tetroxicromato de cinc.....	----	9,6	8,0
Oxido de cinc.....	4,0	----	----
Barita (BaSO <sub>4</sub> ).....	4,0	----	----
Estearato de aluminio.....	4,0	----	----
Asbestine 3 X.....	----	2,1	----
<b>Plastificante:</b>			
Difenilo clorado.....	2,0	----	----
Fosfato de tricresilo.....	----	1,7	1,7
<b>Solventes:</b>			
Metil-isobutil-cetona.....	----	20,9	20,9
Tolueno.....	11,5	20,9	20,9
Xileno.....	11,5	----	----

\* g/100 g de pintura

\*\* Vehículo barniz fenólico y caucho clorado 20 cP (4/1)

\*\*\* Vehículo resina vinílica VAGH

TABLA II  
ESQUEMAS DE PINTADO DE LOS SISTEMAS ENSAYADOS

Pintura	Arenado	Wash-primer vinílico	Fondo (manos)	Antifouling	Antifouling (manos)
AC-1	sí	sí	2	sí *	2
AC-2	sí	sí	2	sí *	2
AC-3	sí	sí	2	sí **	2
AC-4	sí	sí	2	sí **	2

\* Pintura antifouling oleoresinosa (tabla III)

\*\* Pintura antifouling vinílica (tabla III)

TABLA III  
COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTIINCRUSTANTES \*

	Pintura AF oleoresinosa	Pintura AF vinflica
<b>Vehículo:</b>		
Rosin WW.....	27,9	6,0
Resina VYHH.....	--	6,0
<b>Pigmento:</b>		
Oxido cuproso.....	29,3	50,0
Verde de Schweinfurt...	--	10,0
Oxido de cinc.....	2,9	--
Oxido férrico.....	11,5	--
Estearato aluminio.....	2,3	--
<b>Plastificante:</b>		
Oleato de mercurio.....	7,8	--
Fosfato de tricresilo..	--	1,5
<b>Solventes:</b>		
Metil-isobutil-cetona..	--	13,2
Tolueno.....	9,1	13,3
Aguarrás mineral.....	9,2	--

\* g/100 g de pintura

La composición de las pinturas antifouling de terminación se indica en la tabla III. Se trata de dos pinturas antiincrustantes, formuladas con vehículo oleorresinoso (colofonia/oleato de mercurio) y vinflico (colofonia/resina vinflica), cuya eficacia protectora fue comprobada en experiencias anteriores.

Los espesores de fondo anticorrosivo y pintura antiincrustante aplicados, así como el espesor total de película, se consignan en las tablas IV y V.

### Cálculo del peso, forma y tamaño de los ánodos utilizados.

Para este cálculo se utilizan los valores de requerimiento de corriente ya obtenidos por otros autores (6) (7), en función del tipo y calidad del recubrimiento utilizado. Como estas referencias fijan valores máximos y mínimos, se ha adoptado el criterio de tomar el valor promedio de ambos, que corresponde a un valor de eficiencia de la pintura del 50 por ciento. Los resultados obtenidos en ensayos anteriores sin ánodos nos hacían presumir que se estaba muy por encima de estos valores (8).

Aplicando las leyes de Faraday, se puede calcular la cantidad de corriente necesaria teóricamente para proteger una chapa pintada con determinado recubrimiento durante el término de un año. Para obtener el valor práctico o real debe considerarse además la eficiencia del metal utilizado, que para el cinc es de 90-95 por ciento y para el magnesio de 50-55 por ciento. En la tabla VI se resumen las características de peso, volumen y dimensiones de los ánodos utilizados. En la tabla VII se indica la composición química (y en particular las impurezas) de los metales empleados, determinada por análisis espectroquímico.

De las experiencias de Wilson (9) se obtuvo la información necesaria para la elección de la forma de los ánodos. Dicho autor proporciona las fórmulas empíricas que permiten calcular como se distribuyen las corrientes protectoras en los cátodos de sistemas con protección catódica.

Los ánodos se prepararon con forma cilíndrica, con una relación diámetro-altura (D/h) de 1,67 para ambos metales, debido a que el volumen de magnesio es apreciablemente superior al de cinc, logrando de esta manera que los ánodos sean comparativos desde el punto de vista del ensayo.

La construcción de los mismos se realizó por torneado de barras de metal y se fijaron al panel por remachado de un perno especial que forma una sola pieza con el ánodo a colocar. El contacto perfecto fue verificado posteriormente utilizando un "tester" para medidas de conductividad. El lugar donde aparecía la cabeza del remache en la parte posterior, fue protegido antes de la inmersión rellenándolo con una soldadura epoxídica en frío de tipo dos componentes.

TABLA IV  
ESPEORES DE PELICULA PROMEDIO \*

Pintura	Anodo	Esesor fondo ( $\mu$ )	Esesor AF ( $\mu$ )	Esesor total ( $\mu$ )
AC-1	Zn	200-210	55-58	255-268
	Mg	210-212	55-60	265-282
AC-2	Zn	149-152	58-60	207-212
	Mg	140-150	55-60	195-210
AC-3	Zn	92-95	41-42	133-135
	Mg	80-90	40-42	115-152
AC-4	Zn	70-72	40-41	110-115
	Mg	68-78	40-45	108-121

\* Anodos separados del panel

TABLA V  
ESPESORES DE PELICULA PROMEDIOS\*

Pintura	Anodo	Espesor fondo ( $\mu$ )	Espesor AF ( $\mu$ )	Espesor total ( $\mu$ )
AC-2	Zn	145-150	55-60	200-210
	Mg	145-150	57-60	202-210
AC-3	Zn	74-78	58-60	132-138
	Mg	76-80	55-60	131-140

\* Anodos colocados directamente sobre el panel

TABLA VI  
CARACTERISTICAS DE LOS ANODOS DE CINC Y DE MAGNESIO APLICADOS SOBRE PANELES METALICOS

Anodo	Tipo de panel	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Peso del ánodo (g)	Dimensiones		D/h	Volumen (cm <sup>3</sup> )
				Diámetro (cm)	Altura (cm)		
Zn	Pintado	7,14	50,7	2,46	1,50	1,64	7,11
Mg	Pintado	1,74	55,0	3,48	2,12	1,64	20,16
Zn	Sin pintar	7,14	210,0	4,00	2,44	1,64	50,14
Mg	Sin pintar	1,74	155,0	5,44	3,32	1,64	77,16

TABLA VII

COMPOSICION QUIMICA DE LOS ANODOS EMPLEADOS (g/100 g)  
DETERMINADA POR ANALISIS ESPECTROQUIMICO

Elemento	Anodos de Zn	Anodos de Mg
Aluminio	0,025	0,001
Bario	-	< 0,0001
Cadmio	0,02	-
Calcio	-	< 0,0001
Cobre	0,005	0,001
Estaño	0,010	-
Hierro	0,002	0,005
Silicio	-	< 0,0005
Cinc	Resto	< 0,0001
Magnesio	0,01	Resto

Procediendo como se ha expresado, se evitó fundir el metal y por lo tanto aumentar las impurezas del mismo como consecuencia de esta operación. También se eliminaron los contactos de hierro galvanizado, evitando así el peligro de formación de pilas locales de hierro-magnesio o hierro-cinc, al disolverse, por acción del electrolito, la película protectora.

Para evitar el desarrollo de una alta densidad de corriente en las zonas inmediatas al ánodo si éste se apoya directamente sobre la chapa pintada, se lo separó de la superficie con una arandela de caucho sintético de 4 mm de espesor. Además se colocaron paneles adicionales con ánodos directamente apoyados sobre la pintura. En este caso solamente se duplicaron los paneles pintados con las pinturas AC-1, AC-2 y AC-3 para el cinc y AC-2 y AC-3 para el magnesio, por falta de lugar en la balsa experimental. El esquema de armado final de los ánodos se indica en la figura 4.

Para evaluar el grado de ataque que sufre el metal por acción del electrolito, se colocaron además ocho ánodos

de cada metal, previamente pesados, sobre paneles de acrílico, arenados y pintados con pinturas antiincrustantes, y sujetados con un vástago roscado con tuerca de plástico; los mismos quedaron separados del panel mediante una arandela de caucho sintético, de 2 mm de espesor, para evitar el contacto directo entre el metal y la pintura. Estos testigos fueron retirados a intervalos regulares, evaluando por diferencia de peso el ataque que el medio electrolítico ejercía sobre el metal. Previo a la pesada final los ánodos fueron tratados con una solución decapante de la siguiente composición (10):

Acido crómico .....	180 g
Nitrato de plata .....	5 g
Acido nítrico (d:1,38) .....	1 cm <sup>3</sup>
Agua hasta completar 1000 g.	
Temperatura del baño 60°C.	
Tiempo de inmersión: 5-10 minutos.	

Luego del tratamiento, los ánodos se lavaron con agua y se pesaron al 0,01 g. Como parte del metal se disuelve por acción del baño decapante, se coloca también un testigo en las mismas condiciones que el ánodo ensayado. Los valores de pérdida de peso de los ánodos testigo se indican en la tabla VIII.

Además, para observar el comportamiento de los ánodos sobre el acero sin pintar, se colocaron también muestras de los dos metales sobre paneles de acero doble decapado, calculando la cantidad de material necesario para protegerlos durante un año. Como la acción del ánodo se manifiesta sobre la cara directamente expuesta a él, se pintó la parte posterior con una pintura resistente para evitar su ataque. En este caso el ánodo también se separó del panel con una arandela de caucho de 4 mm. Al extraer los paneles cuando finalizó el ensayo, se tomaron muestras de las deposiciones que presentaban los mismos con el objeto de analizarlas.

---

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

---

Es evidente que, para el caso de las carenas de barcos, la protección catódica debe ser considerada como complementaria de la acción desarrollada por un buen sistema anticorrosivo marino.

En la discusión de los resultados se deberán tener en cuenta, en consecuencia, los tres aspectos fundamentales del problema: la acción desarrollada por el electrolito sobre el material anódico, las reacciones químicas que ocurren en el cátodo debido al potencial generado por el metal utilizado, y, finalmente, las fallas que se producen en la película protectora como consecuencia de los productos de reacción formados.

### Acción del electrolito sobre el material anódico

El agua de mar contiene 34 g por mil de sólidos disueltos, de los cuales 19 g por mil corresponden a ión cloruro. El medio se caracteriza entonces por poseer una alta concentración de un anión muy reactivo con el cinc y magnesio (especialmente con este último), por lo que cabe esperar que un porcentaje apreciable del metal se disuelva por acción del electrolito, sin ser utilizado en la protección del metal de base. Este efecto se complementa con la presencia de impurezas catódicas con respecto a ambos metales, con formación de los pares correspondientes y disolución del material anódico. En éste caso la reacción electroquímica local está favorecida por la baja resistividad del electrolito, ya que este valor es de 22,7  $\Omega$  cm para el agua del puerto de Mar del Plata.

Durante las experiencias realizadas, se colocaron ánodos testigo, los que fueron retirados al cabo de 40, 80, 120, 200, 300 y 365 días. Los valores de pérdida de peso se han resumido en la tabla VIII para el caso del cinc, y representado gráficamente en la fig. 5. Una de las curvas corresponde a la pérdida de peso total, y la otra a la pérdida de peso por día. Puede observarse que la mayor pérdida de peso se produce al comienzo de la inmersión; hacia el final tiene lugar una estabilización, con una pérdida del orden de 0,05 g/día.

TABLA VIII

PERDIDA DE PESO DE LOS ANODOS DE CINCO TESTIGO (ENSAYO EN Balsa)

Anodo	Días de inmersión	Diferencia de peso (g)	Pérdida de peso testigo (g)	Pérdida de peso total (g)	Pérdida de peso (g/día)
1	40	0,55	0,04	0,51	0,120
2	80	0,79	0,04	0,75	0,093
3	120	0,89	0,04	0,85	0,070
4	200	1,39	0,04	1,35	0,069
5	300	1,49	0,04	1,45	0,050
6	300	1,59	0,04	1,55	0,050
7	365	1,58	0,04	1,54	0,050
8	365	1,69	0,04	1,65	0,050

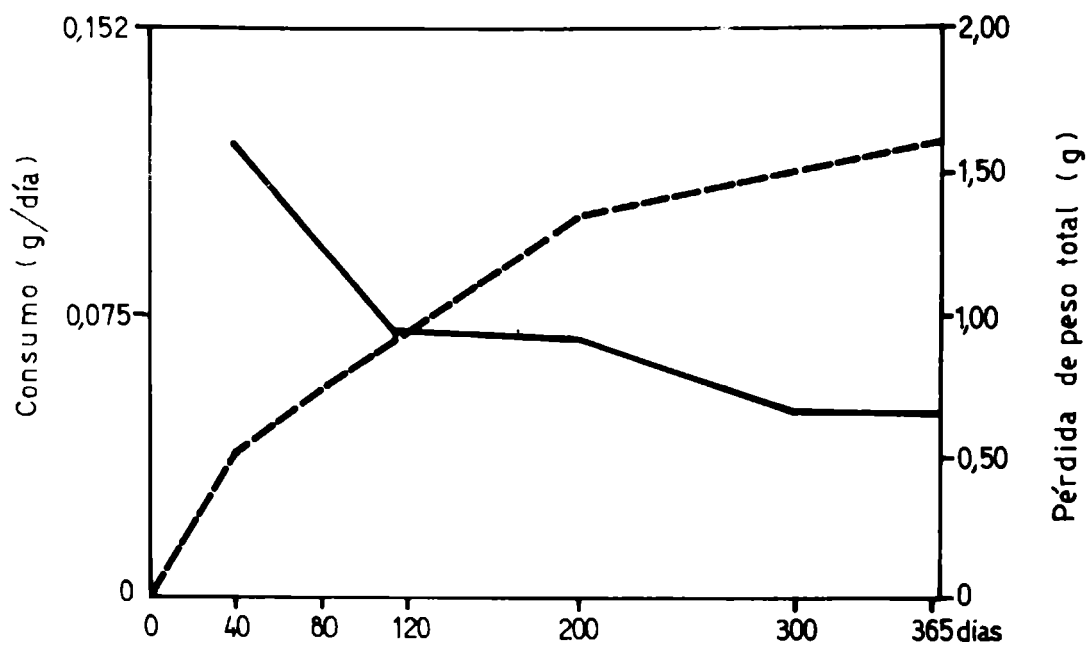


Fig. 5

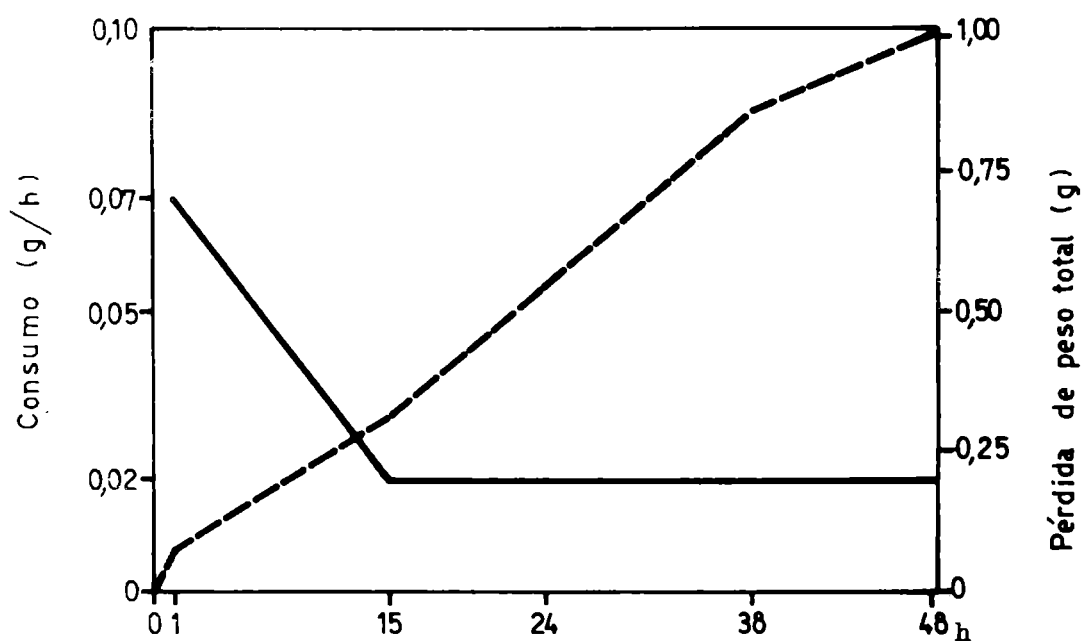


Fig. 6

TABLA IX  
PERDIDA DE PESO DE LA MUESTRA DE MAGNESIO EN EL ENSAYO DE LABORATORIO\*

Ensayo	Tiempo (h)	Diferencia de peso (g)	Pérdida de peso testigo (g)	Pérdida de peso total (g)	Pérdida de peso (g/día)
1	1	0,17	0,10	0,07	0,07
2	15	0,40	0,09	0,31	0,02
3	24	0,55	0,09	0,46	0,02
4	38	0,95	0,09	0,86	0,02
5	48	1,06	0,08	0,98	0,02

\* Electrolito: solución NaCl 3 %; tiempo de inmersión, el indicado, con agitación constante del medio

Esta disminución de la disolución podría deberse a la formación de productos de corrosión que aíslan el ánodo del medio mientras permanecen adheridos a su superficie.

En las figuras 7, 8 y 9 pueden observarse macrofotografías de ánodos testigo de cinc, colocados sobre panel inerte, al cabo de 30, 200 y 365 días de inmersión, respectivamente. El ataque del metal por el electrolito se localiza en determinados puntos, que aparentemente corresponden a lugares donde se han formado pilas locales.

A pesar de esta circunstancia, el ataque que sufre el material anódico, en el caso del cinc, es muy bajo; alcanza, luego de 365 días, a un 2,3-2,5 % del peso total colocado, lo que representa un rendimiento de 97,5-97,7 %. Dado el carácter estático de la experiencia realizada, cabe suponer que ese rendimiento disminuirá, para el mismo material colocado en una carena, debido a las condiciones dinámicas existentes en servicio, donde a la acción del par hierro-bronce (casco-hélice) se suman los efectos producidos por la velocidad de desplazamiento del casco, turbulencia generada, elevada concentración de oxígeno, etc.

Se colocaron también muestras de ánodos de magnesio, con un promedio de peso de 35 g cada uno. Estos testigos se disolvieron en muy poco tiempo (fig. 11), antes de realizar la primera observación, por lo que es imposible evaluar la velocidad de disolución por efecto del electrolito. La fotografía de la figura citada fué tomada a los 15 días de comenzado el ensayo; los ocho ánodos están completamente atacados. A los 30 días de inmersión se habían disuelto completamente.

Para reemplazar el ensayo en ambiente natural, y tener una idea aproximada de la duración del material, se realizó una experiencia de laboratorio, utilizando como electrolito una solución de cloruro de sodio al 3 por ciento, con agitación constante y renovándola completamente al comienzo de cada ensayo. Las observaciones se realizaron luego de 1, 15, 24, 38 y 48 horas de inmersión, pesando el material. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla IX, y han sido representados gráficamente en la figura 6. Puede deducirse de dichos valores que el magnesio sumergido en las condiciones naturales del puerto de Mar del Plata se ha disuelto en aproxi-

madamente 25 días; cabe suponer que en dicho medio el ataque debe ser más rápido debido a la constante agitación y permanente renovación del electrolito.

Reacciones químicas que ocurren en el cátodo debido al potencial generado por el metal utilizado

Como consecuencia de las reacciones químicas que ocurren, se genera en la interfase cátodo-electrolito (o católito), una alta concentración de iones oxhidrilo. El valor final de pH alcanzado es función del potencial desarrollado por el ánodo; dicho pH tiene valor 9 para el caso del cinc y 10-12 para el magnesio (3). Si el cátodo está protegido mediante una película de pintura, ésta debe ser resistente al medio alcalino que se produce; en cambio si se trata de acero sin recubrir, dicho medio es altamente favorable para la protección. En estas condiciones se produce sobre la chapa un depósito compuesto fundamentalmente por óxido de hierro hidratado, carbonato e hidróxido de magnesio y carbonato de calcio (fig. 12), cuya dureza y adherencia dependerá de la densidad de corriente y del tiempo durante el cuál la corriente actúe. Así se aísla el cátodo del electrolito, disminuyendo la velocidad de corrosión y paralelamente el requerimiento de corriente necesaria para proteger la superficie.

El análisis de dicho depósito indica la siguiente composición:

	<u>Anodo de Cinc</u>	<u>Anodo de Mg</u>
Fe, como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	64,00	44,80
Ca <sup>++</sup> como CaO, %	0,70	5,20
Mg <sup>++</sup> como MgO, %	1,40	3,20
CO <sub>2</sub> , %	0,70	3,70
Sales solubles en agua, %	7,80	7,23
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> y Cl <sup>-</sup> totales, %	3,82	3,30

El espesor del depósito es del orden de 40 a 50 micrones, y el mismo ha permanecido adherido durante el año de duración de la experiencia. No se ha producido desprendimiento por acción de los organismos incrustantes fijados, ni aún cuando los mismos fueron separados de la superficie con espátula.

Fallas que se producen en la película de pintura

No siempre es posible regular convenientemente el potencial desarrollado por el ánodo; en determinadas condiciones

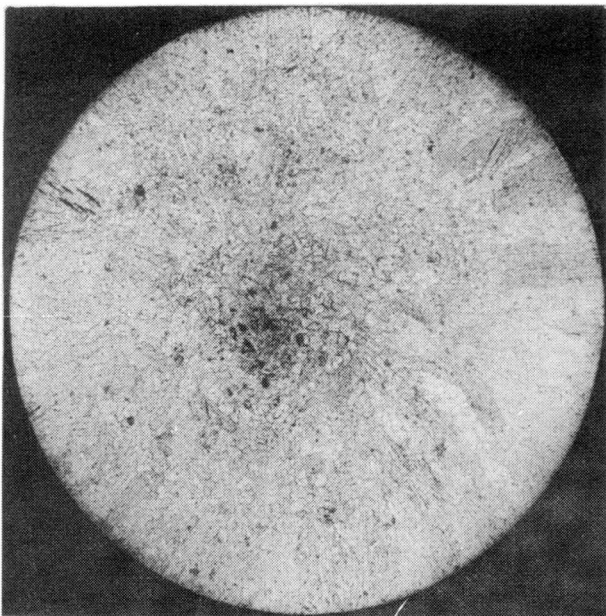
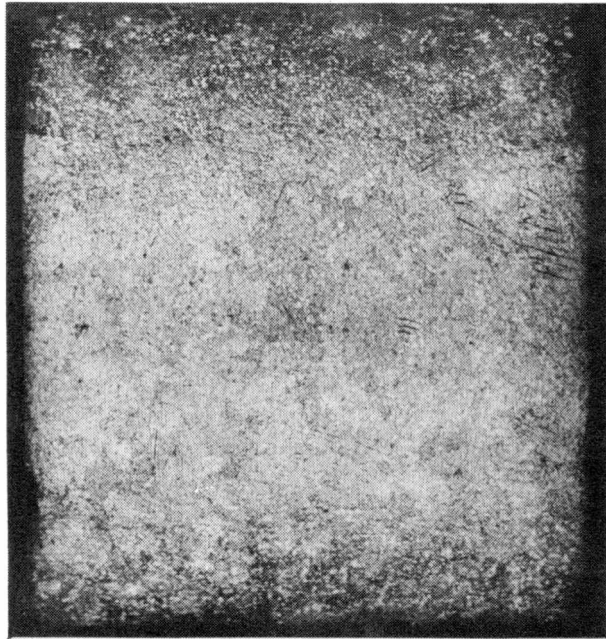


Fig. 7

Anodo testigo de cinc, colocado sobre panel inerte, luego de 30 días de inmersión: de costado (parte superior) y de frente (parte inferior)

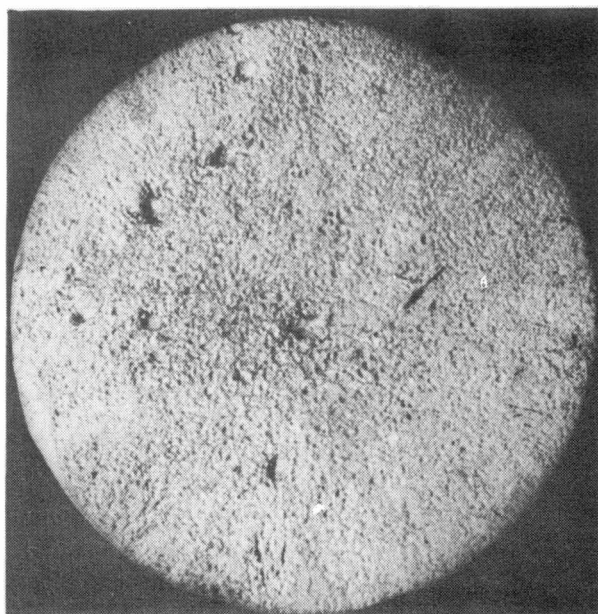
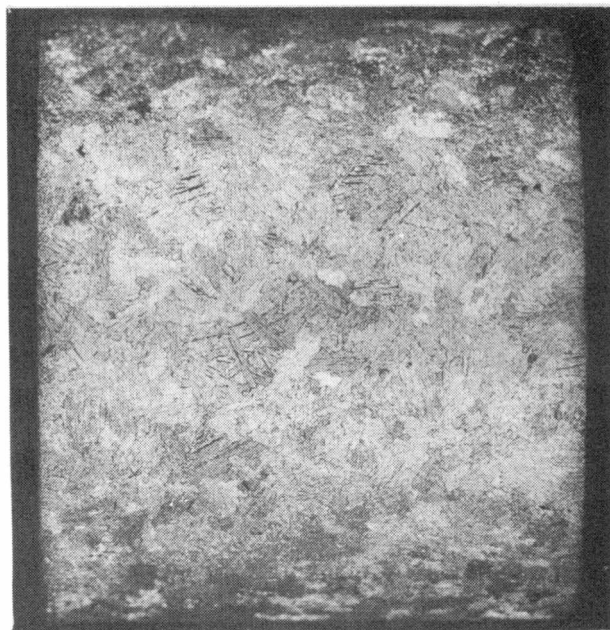


Fig. 8  
Anodo testigo de cinc, colocado sobre panel inerte,  
luego de 200 días de inmersión: de costado (parte su-  
perior) y de frente (parte inferior)

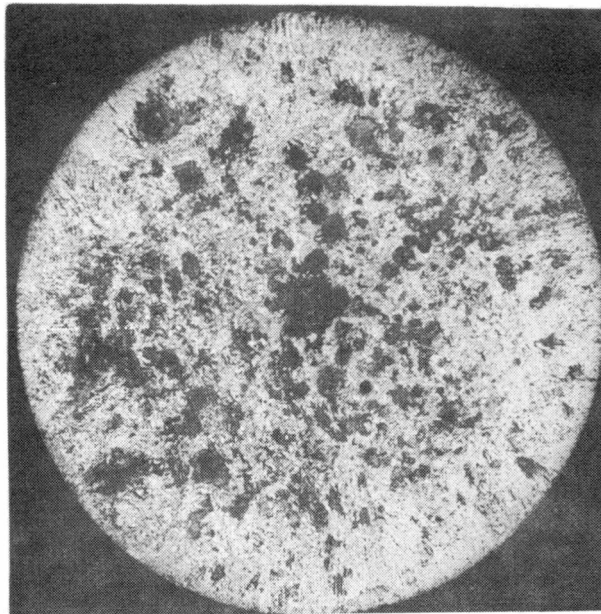
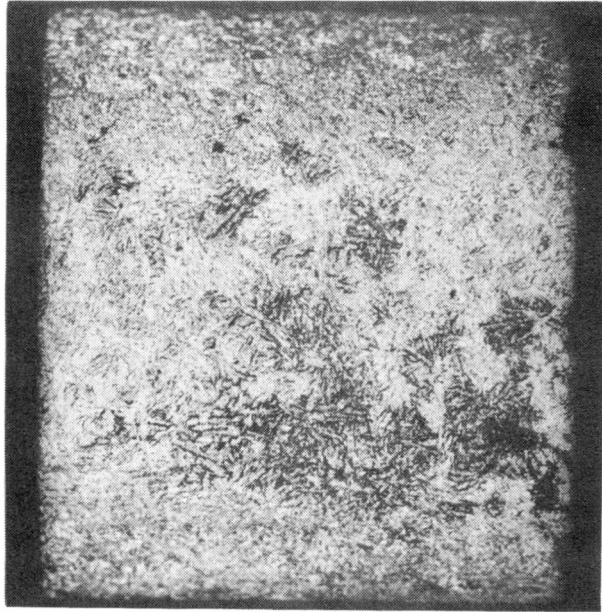


Fig. 9

Anodo testigo de cinc, colocado sobre panel inerte, luego de 365 días de inmersión: de costado (parte superior) y de frente (parte inferior)

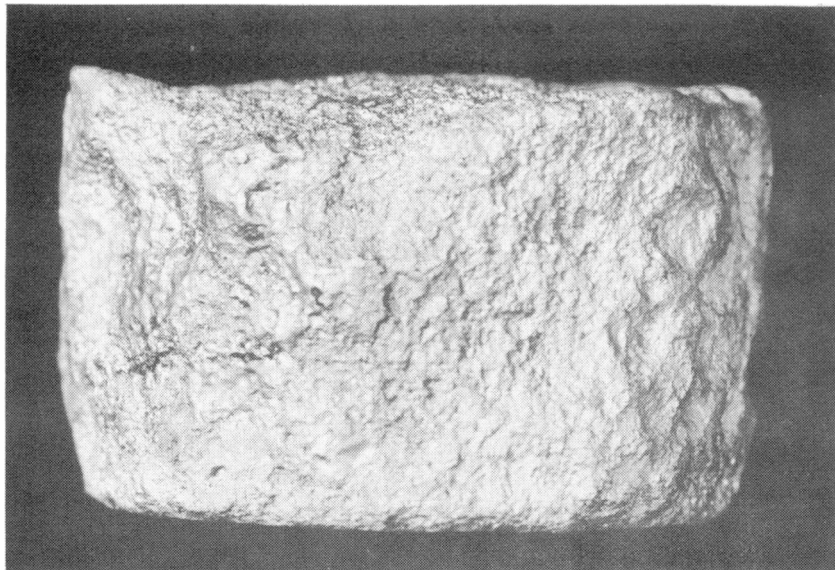
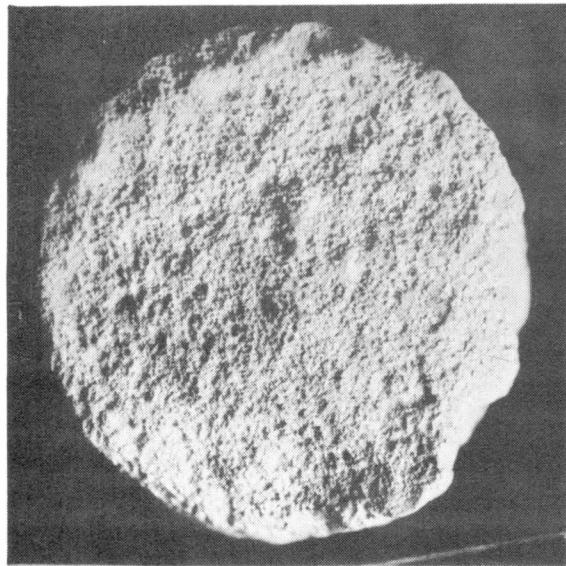


Fig. 10

Anodo de cinc, colocado sobre chapa de acero, sin protección de pintura, luego de 365 días de inmersión; de frente (parte superior) y de costado (parte inferior)

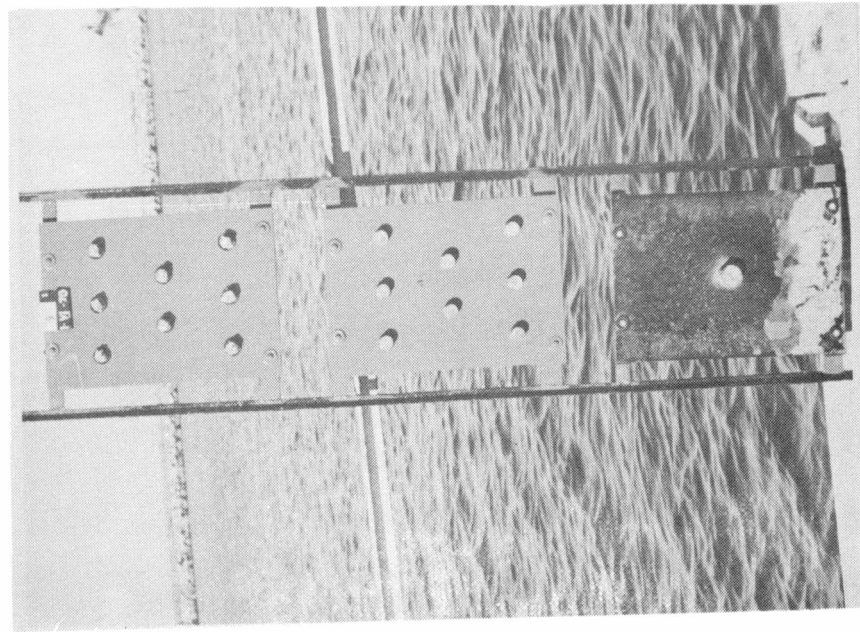


Fig. 11. Anodos testigo colocados sobre paneles inertes, 15 días de inmersión: los de magnesio (parte superior) con pronunciado ataque; los de cinc sin alteración (centro)



Fig. 12. Panel de acero sin pintar con un ánodo de cinc (15 días inmersión): puede observarse el depósito cálcico-magnésico que se forma en la parte inferior del mismo

puede tener lugar la aparición de un sobrepotencial, que influye desfavorablemente sobre la película de pintura.

El mismo provoca electroósmosis, y como consecuencia de este fenómeno el electrolito atraviesa el film en el mismo sentido de circulación de la corriente, es decir desde el medio hacia la superficie metálica, produciendo pérdida de adhesión de la película al sustrato y ampollado. Dentro de las ampollas se verifica la existencia de un medio fuertemente alcalino.

El pasaje del electrolito a través de la membrana semipermeable que constituye dicha película, depende en esencia de la naturaleza físico-química de la misma y de su espesor. En nuestro caso se han conjugado ambos factores, la elevada resistencia química de las pinturas utilizadas (resina fenólica, caucho clorado, vinílica y epoxídica) y el alto espesor aplicado (entre 120 y 250  $\mu$ ), que reduce o elimina los poros, favoreciendo así la acción de barrera del film.

La observación de los paneles al cabo de 365 días de inmersión indica que:

a) En el caso de los correspondientes a ánodos de cinc, la película se presenta sin alteraciones en toda la superficie de la placa, incluidos los bordes; eliminada la misma con removedor, se observa el metal sin ataque.

b) Para los ánodos de magnesio, en cambio, sólo resiste sin alteración la película de pintura epoxibituminosa, y el panel correspondiente es el único que no muestra signos de ataque. En las otras tres pinturas se produce ampollado de la película en los bordes de los paneles, lo que coincide con la aparición de manchas en el metal, pero sin corrosión del mismo.

Es importante remarcar que esta performance se logra aún cuando la pintura antiincrustante no ha funcionado adecuadamente, pues se ha producido una importante fijación de fouling. Como las pinturas habían cumplido eficazmente con las experiencias previas, se presume que el espesor aplicado resultó insuficiente, por cuanto el mismo fenómeno se observa en las placas testigo; en ensayos anteriores dichas pinturas se manifestaron como eficaces. No existe evidencia hasta el presente de que la protección catódica sea causa de interfe-

rencia en la acción de la pintura antiincrustante .

Con respecto a la forma de colocación del ánodo (directamente sobre la película de pintura o separado de la misma por una arandela de caucho) no se evidencia diferencia de comportamiento ni acción local sobre dicha película en la zona inmediata al ánodo.

Como consecuencia de lo expuesto precedentemente se deduce que sólo son compatibles con la protección catódica por ánodos de sacrificio pinturas elaboradas con vehículos de alta resistencia química. Las posibilidades de elección son mayores cuando se utilizan ánodos de cinc; en el caso del magnesio sólo puede emplearse un revestimiento epoxi-bituminoso de alto espesor, el cual resiste los productos de reacción generados y actúa además como barrera frente al electrolito (agua de mar) que rodea a la estructura protegida.

Queda para una etapa futura el estudio de la influencia de la composición de la pintura epoxibituminosa sobre su resistencia a agentes químicos, y el relativo a la adhesividad de la pintura antiincrustante sobre la misma.

---

## CONCLUSIONES

---

1.- Debido a su rápido deterioro por acción del electrolito, los ánodos de magnesio no pueden ser utilizados directamente para la protección catódica frente a agua de mar.

2.- El elevado potencial desarrollado por el magnesio frente a dicho electrolito, obliga a que las pinturas empleadas posean alta inercia química, a fin de evitar el deterioro de la película, y sean aplicadas en espesores no inferiores a 150 micrones.

3.- El cinc mostró en nuestras experiencias excelente comportamiento como material anódico y buena compatibilidad con todas las pinturas ensayadas.

4.- La pintura epoxibituminosa, aplicada sobre acero

arenado y con pretratamiento de wash-primer vinílico, evidenció poseer buena resistencia, ya sea que se emplee magnesio o cinc como material anódico.

5.- Las pinturas anticorrosivas para carena formuladas con vehículo vinílico o con barniz de resina fenólica-aceite de tung y caucho clorado (20 cP) no parecen ser afectadas por los procesos que tienen lugar como consecuencia de la utilización de protección catódica por ánodos de sacrificio. Sólo se observa ampollado en los bordes de los paneles protegidos con ánodos de magnesio, a pesar de que los mismos han actuado durante un lapso reducido debido a su rápida disolución.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

1. Sudrabin, L. - Some effects of cathodic protection on conventional paints. *Corrosion*, 8, 109-114, 1952.
2. Caprari, J. J. - Protección catódica del acero sumergido en agua de mar. *Navitecnia*, XXV, nº 2, 214-222, marzo-abril 1971.
3. Morgan, J. H. - *Cathodic protection*, 46, 1960. Macmillan Co, New York.
4. Guillen Rodrigo, M. - Estudio de algunas variables que afectan la protección catódica del acero en agua de mar. *Afinidad*, XXIII, 243, 217-225, 1966.
5. Schwerdtfeger, W y Manuele, R. - *J. Research N.B.S.*, 65, 3, 1951.
6. Armada Argentina. D.G.M.N. - Normas para el uso y conservación del material de casco, electricidad y máquinas navales (NOCEM), Capítulo 61, 121, 1969.
7. Graham, D., Cook, V. y Preiser, H. - Cathodic protection in the U.S. Navy, Research, development, design. *Trans. Soc. Nav. Arch. and Mar. Eng.* 64, 241-317, 1956.
8. Rascio, V. y Caprari, J. J. - Influencia del pretratamiento

to del acero y del esquema de pintado utilizado. LEMIT, 4-1970, 57-91 (Serie II, nº 169).

9. Wilson, C. - The distribution of current densities at the cathode surfaces of cathodic protection systems. Anticorrosion, 17, nº 2, 23-26, 1970.
10. Murette, D., Guillen, M. y Hache, A. - Contribución al estudio de la protección catódica del acero sumergido en agua de mar. Revista del Instituto del Hierro y del Acero, XVI, 83, 1963.

---

#### AGRADECIMIENTO

---

El autor del presente trabajo agradece la colaboración prestada por el Capataz del Taller del LEMIT, señor Bevilacqua en la preparación de los ánodos, y por los señores Químico M. Chiesa, Ing. Quím. E. Saavedra y A. Zuppa para la realización de la parte experimental y observaciones..