

COMPATIBILIDAD DE REVESTIMIENTOS DE PINTURA CON
PROTECCION CATODICA POR CORRIENTE IMPRESA
TENTATIVA DE UN METODO DE LABORATORIO

Dr. Epifanio Rozados *

Dr. Vicente Vetere **

Lic. Olga S. Eugeni ***

- * Jefe de División del LEMIT.
- ** Jefe de Sección del LEMIT y Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de Corrosión y Anticorrosión del Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC)
- *** Becaria del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

INTRODUCCION

Uno de los métodos más importantes de contralor de la corrosión lo constituye la protección catódica. Esencialmente, consiste en aplicar a la estructura metálica que se protege, una corriente de polarización externa que modifica el potencial de corrosión del sistema hasta por lo menos el valor del potencial reversible de la reacción anódica. De esta manera, virtualmente, es anulada la disolución del metal y, en consecuencia, la corrosión se detiene.

La fuerza electromotriz necesaria para producir la corriente protectora puede provenir, en general, de dos fuentes diferentes y ello genera dos tipos distintos de protección catódica: por ánodos de sacrificio, acoplando al sistema otro metal menos noble que se ataca preferencialmente y por corriente impresa mediante un generador externo de corriente continua o de alterna usando rectificadores, cuyo polo positivo se conecta a un ánodo de emisión comunmente no consumible y su polo negativo a la estructura que se desea proteger. El procedimiento por corriente impresa permite el ajuste (en forma manual o automática) de los potenciales y densidades de corriente de acuerdo a los requerimientos que en cada momento necesita la estructura protegida. Esta posibilidad, le otorga un campo de aplicación mucho más amplio que al sistema por ánodos de sacrificio.

La protección catódica es, en sí misma, una técnica segura de protección contra la corrosión del hierro y otros metales y aleaciones sumergidos o enterrados en medios potencialmente agresivos. Sin embargo, cuando se decide su aplicación, debe tenerse muy en cuenta el factor económico. Desde este punto de vista, la protección catódica actuando aisladamente resulta demasiado onerosa e incluso puede provocar algunos inconveniente técnicos. Por ello, se la asocia a revestimientos con propiedades aislantes y de inercia química, que permiten reducir significativamente la importancia de las instalaciones y el consumo de corriente necesaria para asegurar completa protección. En efecto, la densidad de corriente requerida disminuye proporcionalmente con los atributos anti-

corrosivos del revestimiento asociado.

En medios muy agresivos, tales como los ambientes marinos, es común la aplicación de protección catódica complementada con revestimientos de pinturas anticorrosivas. Ambos sistemas de protección cuando actúan simultáneamente deben ser compatibles desde varios puntos de vista:

a) Compatibilidad química. La protección catódica produce alcalinización del electrolito en contacto con la estructura protegida; en consecuencia, la pintura no deberá ser reactiva en medio alcalino. Es sabido que un gran número de pinturas convencionales se saponifican en ese medio; por esta razón, no pueden ser aplicadas.

b) Compatibilidad eléctrica. La corriente protectora debe llegar a la superficie en contacto con el electrolito para modificar el potencial hasta el valor requerido; el revestimiento de pintura interpone entre el metal y el medio una barrera estanca que impide infiltración en sentido radial o transversal (esto es una propiedad esencial de las pinturas anticorrosivas). Además, las pinturas deben presentar elevada resistencia eléctrica para reducir el consumo de energía.

c) Compatibilidad electroquímica. La superficie de metal sumergida en el electrolito se recubre de hidrógeno gaseoso producido por electrólisis del agua del medio acuoso. El gas puede penetrar por debajo del revestimiento y despegarlo; cuando existe sobreprotección, la pintura no resiste las presiones subyacentes muy elevadas (por ello se aconseja que los potenciales de protección no deben exceder los $-1\ 200\ \text{mV}$).

Se ha realizado un gran número de investigaciones y de trabajos experimentales sobre la influencia, interacción e incompatibilidades de distintos esquemas de pintado con la protección catódica, especialmente referidos a metales expuestos en agua de mar, de los cuales pueden extraerse interesantes conclusiones. Merecen citarse los de Van Soest (1), Van Londen (2), Anderton (3), Schnock (4), Routley (5), Morgan (6), Tulloch (7), Domansky (8), Sudrabin (9), Brown (10), Crosby (11), Devoluy (12) y Francis (13).

En nuestro medio, y utilizando la balsa para ensayo de pinturas marinas del Centro, fondeada en la Base Naval de Mar del Plata, se realizó un estudio sobre compatibilidad de pin-

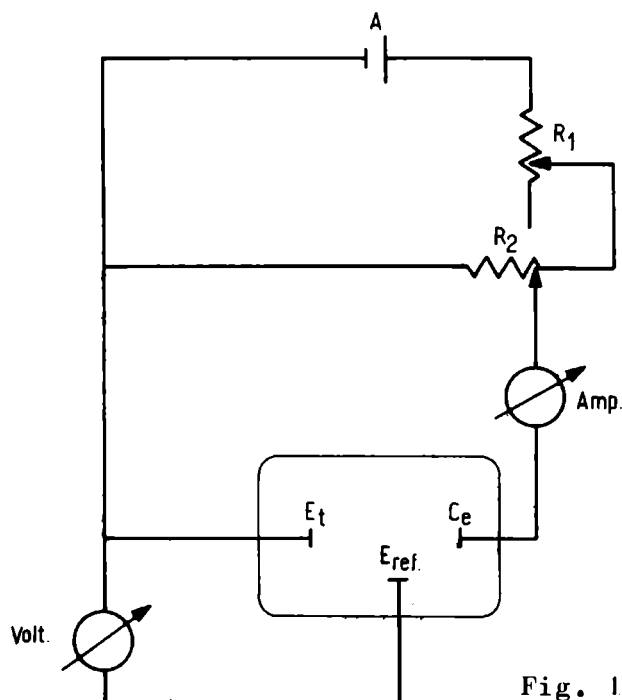


Fig. 1

turas para carena de barcos con protección catódica con ánodos de sacrificio de cinc y magnesio (14).

Bajo los auspicios del Servicio Naval de Investigación y Desarrollo de la Secretaría de Marina (SENID) se está desarrollando el plan ECOMAR I, dentro del cual se ha publicado un estudio sobre corrosión metálica en medios marinos (15) en el que figura una exhaustiva bibliografía sobre el tema de protección catódica aplicada a embarcaciones y estructuras fijas expuestas a esos medios.

PARTE EXPERIMENTAL

Se hizo un modelo de laboratorio tentativo con el fin de ensayar la acción simultánea de revestimientos de pintura y la protección catódica por corriente impresa, en condiciones estáticas y dinámicas del fluido. El circuito utilizado se muestra esquemáticamente en la figura 1. Consta, esencialmente de una fuente de corriente y potenciales es

tabilizados (A) construida especialmente para estas experiencias por LYP Electrónica, con alcances de corriente entre 30 mA y 1 A y de potencial desde 10 a 100 volts. Intercalando una resistencia variable R_1 en serie y otra R_2 , en paralelo, mediante el uso adecuado de ambas pueden emitirse desde la fuente corrientes del orden de los microamperes (10^{-6} A). La resistencia R_1 tiene un valor total de 10 000 ohms (en décadas de 1, 10, 100 y 1000) y la R_2 , 100 ohms.

El sistema electroquímico se coloca en una cuba de material plástico de aproximadamente 100 litros de capacidad. El electrodo de trabajo E_t está constituido por una chapa de hierro de 1 mm de espesor (30 cm x 15 cm); el contraelectrodo C_e actúa como ánodo de emisión no consumible (manda la corriente protectora al electrodo de trabajo) y es un disco de acero inoxidable tipo 18:8 de 4 mm de espesor y 6 cm de diámetro al cual se acoplaron sucesivamente 5 diafragmas de acrílico con el fin de modificar la superficie de emisión. Los diafragmas consisten en 5 discos de acrílico con orificio central de diámetros diferentes que, al unirse al disco de acero dejan expuestas áreas de electrodo de 0,19; 1,76; 3,14; 7,06 y 12,56 centímetros cuadrados. Una pequeña bomba impulsora con rotor de acero inoxidable permite la circulación del electrolito (solución de cloruro de sodio al 3,6 %) a velocidades regulables desde 0,4 hasta 4,0 litros/minuto. El electrodo de referencia E_{ref} es de calomel saturado y las experiencias se llevaron a cabo con una velocidad de circulación del fluido de 2 litros/minuto. La figura 5 muestra el equipo en conjunto, la figura 6 el electrodo de trabajo, la figura 7 el contraelectrodo montado con uno de los diafragmas y la figura 8 el mismo contraelectrodo desmontado y la serie de los cinco diafragmas de acrílico.

En primer término, se realizaron una serie de medidas exploratorias con el objeto de determinar si existía influencia en la relación de superficies entre el electrodo de trabajo y el ánodo de emisión, aplicando los diafragmas de acrílico sobre el ánodo de acero y experimentando a distintas densidades de corriente y variando la distancia entre ambos electrodos dentro de las limitaciones impuestas por las dimensiones de la cuba. Los resultados que se obtuvieron en todos los casos ensayados fueron similares, lo cual indica que para el modelo construido la variación de superficies de los

electrodos y de las distancias posibles entre ambos no influyen significativamente en los valores experimentales. Para todos los ensayos posteriores se optó por acoplar el diafragma que deja expuesta una superficie de 12,56 cm².

Definida el área del ánodo de emisión, se halló el umbral de corriente mínima requerida por la chapa en ensayo, sin revestimiento alguno, para permanecer protegida cuando se halla sumergida en el electrolito. Se procedió efectuando experiencias partiendo de valores de corriente aplicada de 100 μ A y manteniendo al sistema en esas condiciones hasta aparición de manifestaciones de ataque del metal; se consideró comportamiento satisfactorio si al cabo de lapsos de 20 días de permanencia el electrodo de hierro permanecía inalterado.

Debe consignarse que cuando el envío de corriente no alcanza a proporcionar protección total, el electrodo de trabajo comienza a presentar signos de deterioro después de 4 o 5

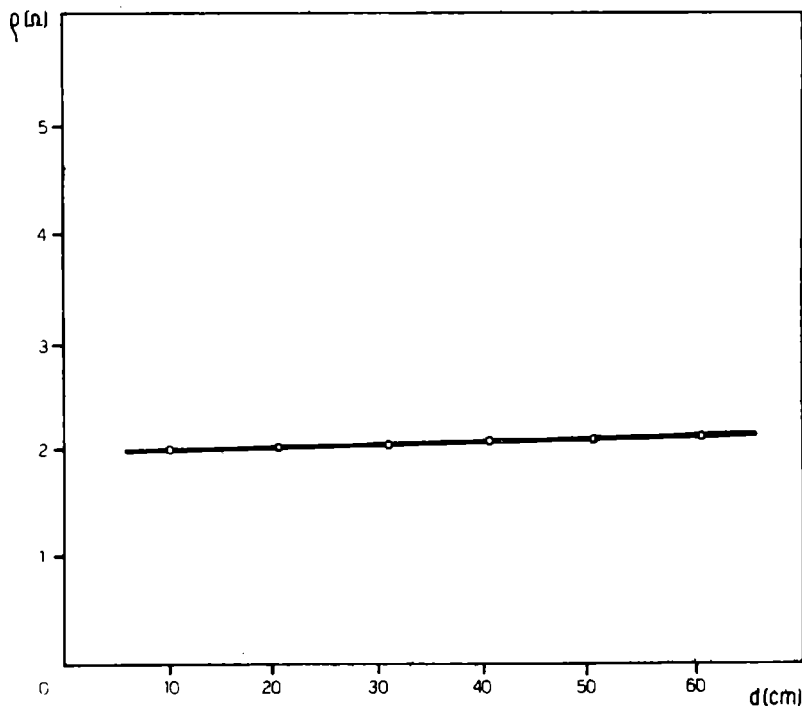


Fig. 2

días de permanencia en el electrolito. En el caso del metal sin revestimiento alguno, se halló un valor del umbral de alrededor de 600 μ A en condiciones estáticas, y un valor algo mayor, de alrededor de 650 μ A con el fluido circulando con el

T A B L A I

Panel	Resistencia estática (Ω)	Resistencia dinámica (Ω)	Corriente estática (μA)		Corriente dinámica (μA)	
			mínima	máxima	mínima	máxima
I	68	65	280	1 323	440	1 769
	60	56	373	1 518	510	2 000
	65	61	347	1 380	463	1 850
	70	65	318	1 280	429	1 716
II	130	129	170	690	227	925
	110	108	205	815	275	1 006
	105	105	215	850	280	1 100
	100	100	225	905	304	1 235
III	300	300	76	300	100	403
	280	280	80	325	105	405
	250	250	91	360	123	425
	290	290	78	305	107	480
IV	400	400	56	225	74	300
	420	420	53	216	71	285
	500	500	46	181	62	241
	480	480	47	185	63	252
V	1 000	1 000	25	90	31	118
	900	900	25	98	34	130
	980	980	22	92	32	122
	950	950	25	95	30	126

caudal de 2 litros/minuto.

Asimismo se realizaron medidas de la resistencia óhmica del sistema utilizándose para ello un puente de conductividad (Philips, Mod. R.R. 9.500). La figura 2 muestra la variación de la resistencia en función de la distancia entre los electrodos. Cabe aclarar que los valores expuestos no se refieren a la resistividad específica sino que corresponden a la superficie del electrodo de trabajo de 450 cm². En el momento de efectuar las medidas de la resistencia se interrumpe el suministro de corriente.

ENSAYOS SOBRE ELECTRODO PINTADO

Se prepararon electrodos de trabajo pintados con cinco esquemas distintos utilizándose pinturas que por su composición son compatibles con la protección catódica; en rigor, son cuatro esquemas de pintado pues el restante es simplemente la mano de "wash primer" vinílico que se aplicó como base de todos los demás. Se efectuaron los ensayos por cuadruplicado y se trabajó exclusivamente con pinturas preparadas en el Centro.

Los esquemas citados son los siguientes:

1. "Wash primer" vinílico (espesor 60 micrones)
2. "Wash primer" vinílico y 2 manos de pintura a base de caucho clorado (espesor 120-125 micrones) de la siguiente composición:

Pasta de aluminio (no leafing)

Oxido de cinc

Alloprene R 20

Cereclor 42

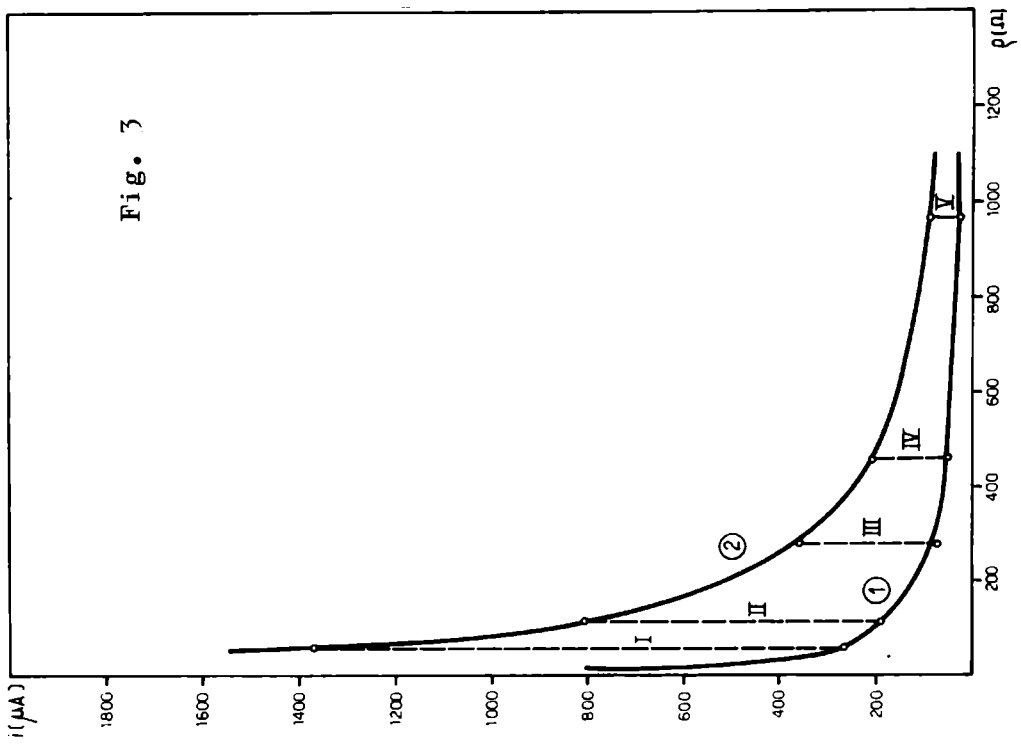
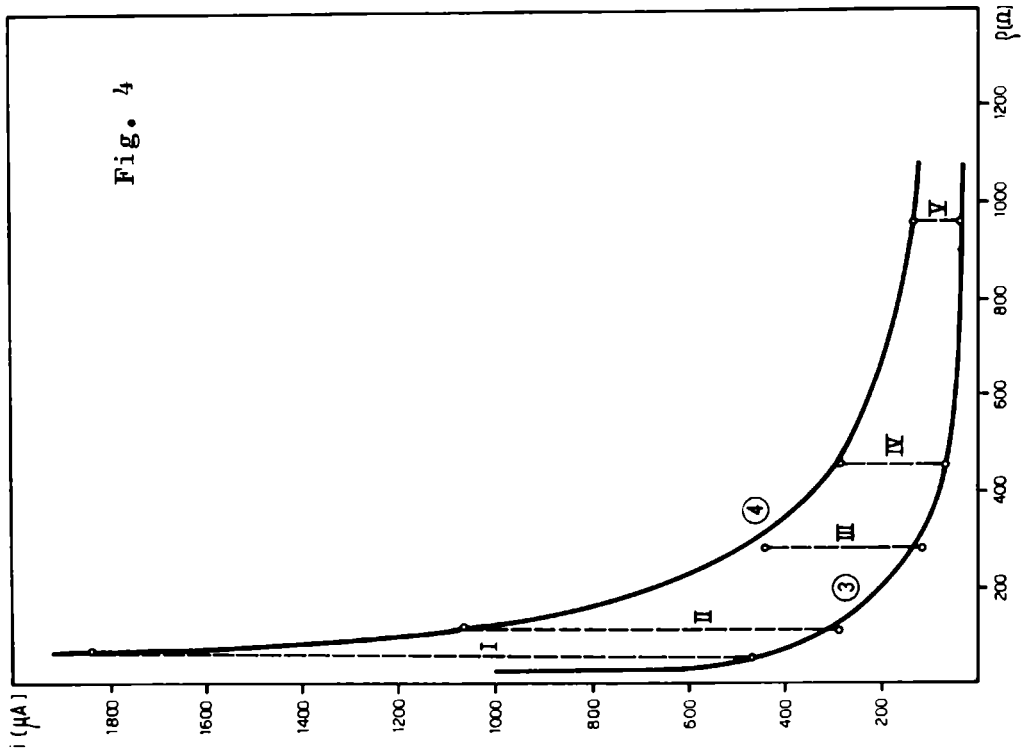
Disolventes y diluyentes

3. "Wash primer" vinílico y 2 manos de pintura a base de caucho clorado (espesor 80-95 micrones) de la siguiente composición:

Pasta de aluminio (no leafing)

T A B L A II

Panel	Resistencia estática (Ω)	Resistencia dinámica (Ω)	Corriente estática (μA)		Corriente dinámica (μA)	
			mínima	máxima	mínima	máxima
I	66 ± 3	61 ± 3	330 ± 31	1 375 ± 73	461 ± 26	1 834 ± 91
II	111 ± 10	110 ± 10	205 ± 17	815 ± 63	272 ± 22	1 067 ± 76
III	280 ± 15	280 ± 15	81 ± 6	323 ± 20	109 ± 7	430 ± 25
IV	450 ± 40	450 ± 40	51 ± 4	202 ± 19	68 ± 5	270 ± 23
V	958 ± 33	958 ± 33	24 ± 1	94 ± 3	32 ± 1	124 ± 4



Oxido férrico
Oxido de cinc
Alloprene R 20
Cereclor 42
Disolventes y diluyentes

4. "Wash primer" vinílico y 2 manos de pintura a base de caucho clorado (espesor 60-70 micrones) de la siguiente composición:

Oxido férrico
Oxido de cinc
Alloprene R 20
Cereclor 42
Disolventes y diluyentes

5. "Wash primer" vinílico y 2 manos de pintura de base epoxy bituminosa (espesor 125-130 micrones).

En esta serie de ensayos se trató de hallar, para cada esquema de pintado, el rango de corrientes comprendido entre el umbral o valor mínimo por debajo del cual se produce deterioro del metal de base y el valor máximo que resiste el revestimiento de pintura sin ampollarse y separarse del sustrato metálico. Además se midió en cada caso la resistencia óhmica del sistema.

Las condiciones de los ensayos fueron similares a las referidas anteriormente para el electrodo sin revestimiento de pintura. La cara posterior del electrodo de trabajo, es decir, la opuesta a la enfrentada al contraelectrodo, fue recubierta con una gruesa capa de bitumen (2 mm de espesor) para evitar circulación de corriente por ese lado; las chapas de metal que constituyen el electrodo de trabajo (hierro tipo SAE 1010) fueron cuidadosamente desengrasadas y arenadas previamente a la aplicación de la pintura.

En la tabla I se consignan los valores hallados experimentalmente de resistencia global y de corriente en los casos ensayados habiéndose efectuado medidas sobre cada esquema de pintado en series de cuatro paneles.

En la tabla II se dan los valores promedio respectivos y su desviación. Debe hacerse notar que tanto los valores de corriente como los de resistencia no son por unidad de super-

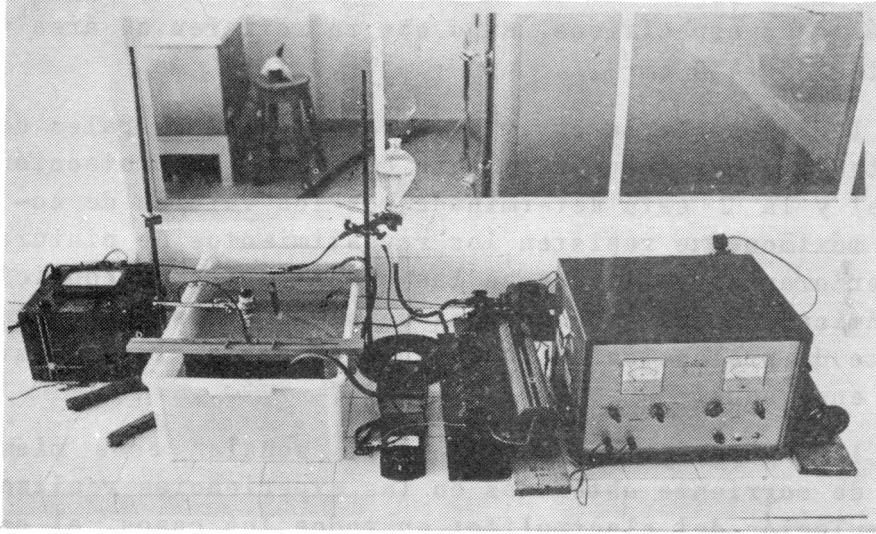


Figura 5

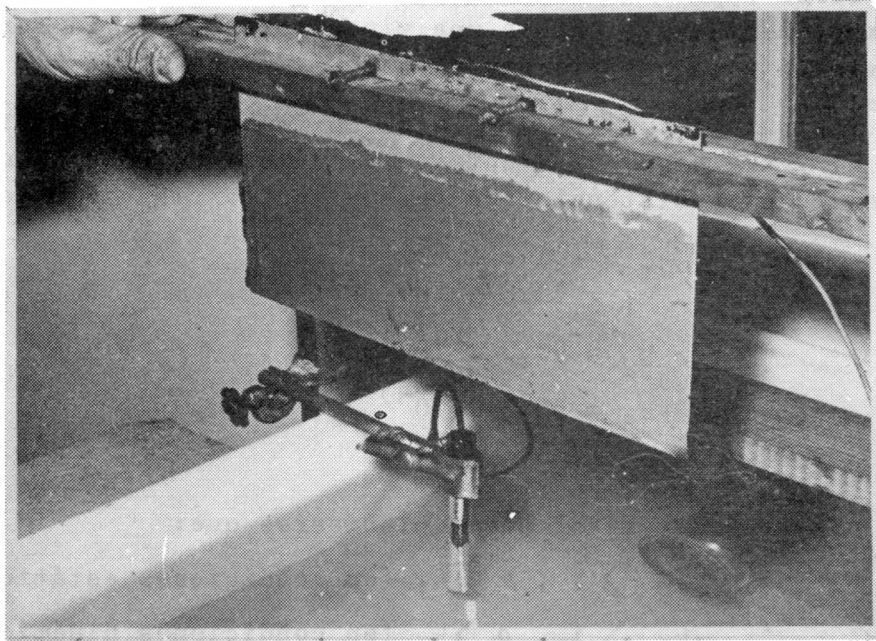


Figura 6

ficie, ésto es específicos, sino que se refieren al área total protegida (450 cm^2).

En la figura 3, la curva 1 representa los umbrales de corrientes mínimas necesarias para conseguir la protección del metal y la 2 está determinada por los valores de corriente máximos que resisten los revestimientos de pintura sin deteriorarse, realizándose las experiencias en condiciones estáticas. Entre ambas curvas se señalan los rangos de corriente de protección hallados en cada uno de los revestimientos ensayados.

En la figura 4, las curvas 3 y 4, señalan esos mismos valores de corriente obtenidos en las experiencias realizadas con circulación del electrolito; en todos los casos, el caudal del fluido se mantuvo en 2 litros por minuto.

Se consideró satisfactorio el comportamiento del sistema de protección cuando, para un valor determinado de corriente, el electrodo de trabajo permanecía inalterado después de 20 días.

La forma hiperbólica de las curvas que determinan los valores experimentales, indican una vinculación entre la corriente de emisión y la resistencia global del tipo $\rho \cdot i = k$.

De las curvas 1, 2, 3 y 4 se obtienen las constantes k_1 , k_2 , k_3 y k_4 , respectivamente cuyos valores promedio son (expresando las resistencias en ohms y las corrientes en amperes):

$$k_1 = 22,6 \times 10^{-3}$$

$$k_2 = 90,8 \times 10^{-3}$$

$$k_3 = 30,3 \times 10^{-3}$$

$$k_4 = 0,12$$

De una manera general puede plantearse que:

$$k_2 \gg i \cdot \rho \gg k_1 \text{ (en condiciones estáticas)}$$

$$k_4 \gg i \cdot \rho \gg k_3 \text{ (en condiciones dinámicas)}$$

La ecuación hallada, de tipo general, puede admitirse como una base posible para elaborar un sistema tentativo de predicción de rangos de corriente de protección para un esque-

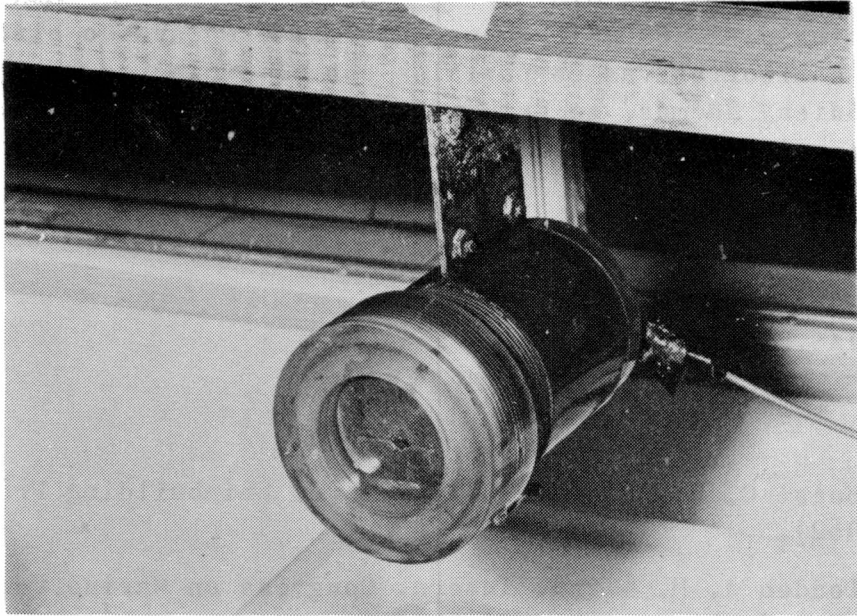


Figura 7

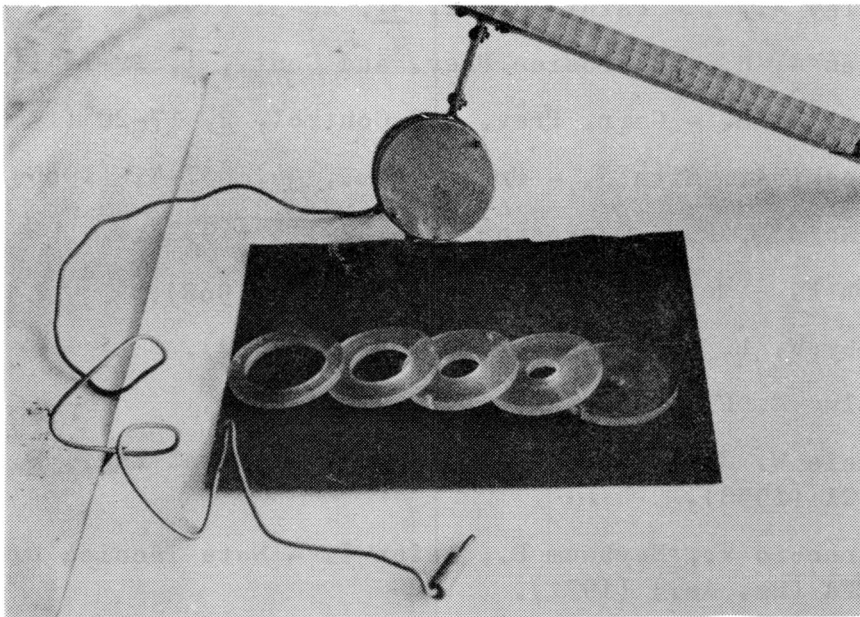


Figura 8

ma determinado. El estudio debe confirmarse ensayando otras pinturas anticorrosivas compatibles con el empleo de protección catódica. Además, se determinarán en cada caso los valores del potencial eléctrico que adquiere el electrodo de trabajo cuando se alcanza la zona de protección.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Van Soest C. H., Beer H. B. - Intern. Shipbuilding Progr., 9 (1962).
- (2) Van Londen A. M. - 2nd. Intern. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Athens (1968).
- (3) Anderton W. A. - Off. Dig., 36, 1210-24 (1964).
- (4) Schnock A. - 3rd. Congress European Fed. of Corrosion, Sect. 6, Brussels (1963).
- (5) Routley A. F. - Paint Techn., 31, 28-31 (1967).
- (6) Morgan J. H. - Corrosion Prev. and Cont., 1, 12-14 (1968).
- (7) Tulloc B. S. - Corr. Prev. and Control, 2, 17-20 (1968).
- (8) Domanski A., Birn J. - Przem Chem., 44, 637-41 (1965).
- (9) Subrabin L. P. - Corrosion, 8, 109-114 (1952).
- (10) Brown P. - Metal Finishing, 66, 66-68 (1968).
- (11) Crosby W. L. - Corrosion, 6, 383-88 (1950).
- (12) Devoluy R. P. - Corrosion, 2, 1-10 (1953).
- (13) Francis W. J. - Journal of Am. Soc. of Naval Eng., 8, 401-21 (1958).
- (14) Alderuccio V., Meybaum B., Maier I. - Nota Técnica DIN N° 1 CITEFA (Bs. As.) (1971).
- (15) S.E.N.I.D. - Estudio sobre corrosión metálica (1973).