

## Estudio sobre la polarización con el tiempo de distintos ánodos de sacrificio de cinc en agua de mar

R. QUINTANA Y S. MÜLLER

*Universidad de la Habana, Escuela de Química, Dpto. de Química Física  
Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Dpto. de Corrosión*

*Recibido en: Febrero 1972*

**ABSTRACT.** A study has been made of changes produced by the passage of time in the electrochemical properties of various zinc anodes used for cathodic protection of ships. The present study follows up previously —reported carrier investigations.

Short circuit current and potential vs time curves were studied, using five different kinds of zinc short circuited with ST3 navy steel and sea water as electrolyte. The potential-time curves were also measured with impressed current for the SCF zinc navy steel couple with sea water again used as electrolyte.

We found that zinc anode polarization and steel cathode polarization increased rapidly at first, with the latter, becoming stationary before the first.

The steel potential remains within the range of protection for equal surfaces.

If the cathodic surface is too large in comparison with the anodic surface, that is, if zinc current density is high, its anodic polarization increases with time to such an extent that steel is no longer protected. This does not occur if the zinc anodes chemical composition is in accordance with correct technical norms.

**RESUMEN** Habiendo estudiado las características electroquímicas de distintos ánodos de cinc para la protección catódica de buques y habiendo publicado los resultados en trabajos anteriores hemos estudiado en este trabajo la variación de dichas propiedades con el tiempo.

Medimos la dependencia de las corrientes de cortocircuito  $i_{cc}$  y de los potenciales de cortocircuito  $E_{cc}$  con el tiempo para cinco tipos de cinc en cortocircuito con acero naval ST3 en agua de mar. Determinamos la variación de los potenciales del cinc SCF con el tiempo aplicando corrientes constantes entre 0.1 y 0.8 mA utilizando agua de mar como electrolito.

Encontramos que inicialmente la polarización anódica del cinc y la catódica del acero aumentan rápidamente haciéndose constante esta última antes que la primera. El potencial del acero se mantiene dentro del rango de protección para igualdad de áreas.

Si el área catódica es demasiado grande en comparación con la anódica, es decir, si la densidad de corriente en el cinc es elevada la polarización anódica de éste aumenta con el tiempo de tal manera que el acero no queda protegido, hecho que no ocurre si la composición química de los ánodos de cinc está de acuerdo con las normas técnicas.

## INTRODUCCION

Los ánodos de cinc fundidos en Cuba para la protección catódica de buques algunas veces no trabajan adecuadamente. Habiendo estudiado las características electroquímicas estacionarias de éstos hemos encontrado que desde este punto de vista no se puede explicar el mal funcionamiento de ellos en la práctica.<sup>1</sup>

En este trabajo discutiremos la variación del comportamiento electroquímico de cinco tipos de ánodos de sacrificio de cinc con el tiempo poniéndolos en cortocircuito con acero naval ST3 en agua de mar. Estudiaremos también la variación de la polarización anódica de los ánodos con el tiempo aplicando densidades de corriente elevadas.

## MATERIALES Y METODOS

Para realizar los experimentos han sido utilizados seis tipos de cinc los cuales se denotan por CNF; EF; SNF; SF; CF y SCF respectivamente cuyas composiciones químicas aparecen en<sup>(1)</sup> así como el acero naval ST3.

Se estudiaron las curvas  $I_{cc} = f(t)$  de los cinco tipos de cinc en cortocircuito con el acero naval ST3 en agua de mar como electrolito uniendo las dos muestras de 1 cm<sup>2</sup> mediante un alambre de cobre. El potencial y la corriente se midieron durante sesenta días. El primero mediante un circuito de compensación frente al electrodo de calomel saturado.

Se midieron las curvas  $E = f(t)$  a corriente constantes entre 0.1 y 0.8 mA para el sistema SCF-ST3, en cortocircuito en agua de mar utilizando un galvanostato para suministrar las corrientes a las muestras de 1 cm<sup>2</sup>. Se midieron los potenciales diariamente hasta que el potencial del cinc alcanzó el potencial de reposo del acero. Se mantuvieron durante siete meses muestras de cinco tipos de cinc soldadas a placas de acero naval ST3 de un tamaño de 50 cm por 15 cm o 50 cm por 30 cm en el caso del cinc EF en el agua de mar de la playa de Viriato y en la bahía de La Habana respectivamente. Las figuras 1a, 1b y 1c son fotografías de estas últimas muestras antes de colocarlas en el mar.



FIG. 1. Muestras de ánodos de cinc soldados sobre placas de acero naval ST3 para su exposición en agua de mar. a) Cinc del tipo EF; b) Cinc del tipo CF (vista horizontal); c) Cinc del tipo CF (vista perpendicular).

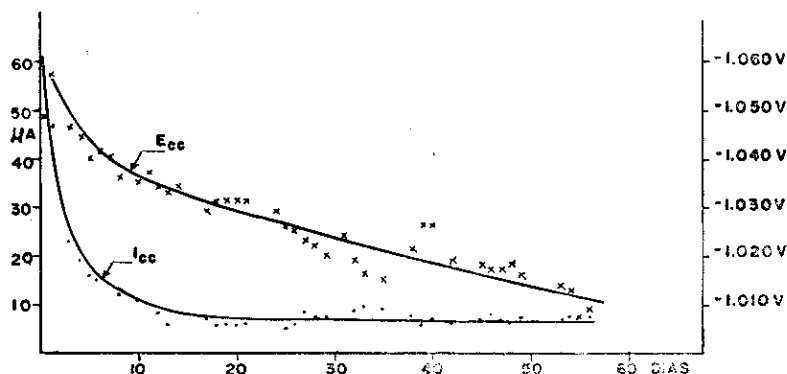


Fig. 2. Dependencia de la corriente de cortocircuito  $E_{cc}$  con el tiempo para el cinc tipo CNF y el acero naval ST3 en agua de mar a temperatura ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 2 muestra el cambio de potencial de cortocircuito  $E_{cc}$  y de la corriente de cortocircuito  $I_{cc}$  con el tiempo para el par CNF-ST3. Curvas similares se obtuvieron para los otros pares. Se observa que la corriente disminuye rápidamente al inicio y luego se mantiene constante. El potencial se hace más positivo pero no alcanza un valor constante durante muchos días. Una comparación del comportamiento de cinco tipos de cinc se encuentra en la tabla I, donde se han puesto los potenciales y las corrientes iniciales y los valores correspondientes estacionarios así como también el tiempo transcurrido hasta que el sistema alcanza el valor indicado. Los potenciales de cortocircuito se mantienen en todos los casos dentro del rango de protección aunque las corrientes disminuyen considerablemente hasta valores estacionarios de aproximadamente 7 microamperes por  $cm^2$  lo que ha sido explicado por V. Ledión y colaboradores<sup>(3)</sup> por la formación de una capa de  $CaCO_3$  sobre el hierro.

En realidad nosotros también observamos la formación de una capa muy gruesa sobre el electrodo de acero. Si se supone que solamente la curva catódica de la reducción del oxígeno sobre el acero varía debido al aumento de la resistencia a la difusión y la curva anódica para la disolución del cinc queda constante, entonces se puede explicar la disminución de la corriente pero no se puede explicar el desplazamiento de los potenciales de cortocircuito hacia valores más positivos. Por el contrario en este caso se tendría que esperar que los potenciales variaran hacia valores más negativos como se ve en el diagrama esquemático de la figura 3.

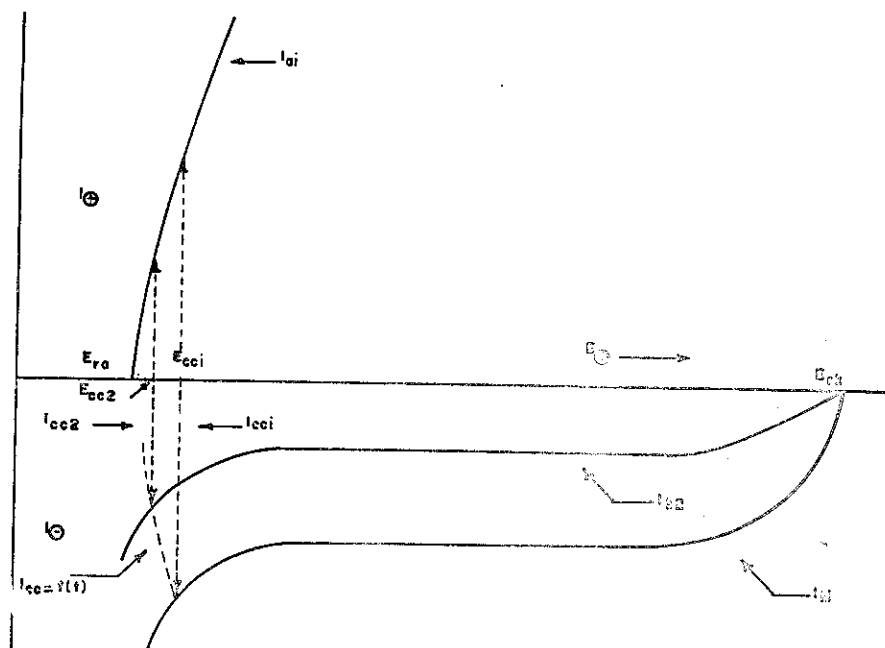


FIG. 3. Diagrama esquemático de la superposición de la curva catódica del acero que disminuye con el tiempo de  $i_{k1}$  a  $i_{k2}$  y la curva de polarización anódica del cinc que por suposición queda conatante. La corriente de cortocircuito decrece con el tiempo pero el potencial de cortocircuito varía de  $E_{cc1}$  a  $E_{cc2}$ , es decir hacia valores más negativos.

Los valores de las corrientes iniciales y de los potenciales indican que al principio se desarrolla hidrógeno sobre el acero. Ahora bien, si la curva catódica queda constante y la polarización anódica del cinc crece con el tiempo se puede esperar que la corriente decrezca al inicio y luego queda constante según el valor de la corriente límite de difusión del oxígeno sobre el acero mientras que el potencial se desplaza todavía hacia valores más positivos debido al aumento de la polarización del cinc (fig. 4). Considerando los valores de las corrientes estacionarias (aproximadamente 7 microamperes por  $cm^2$ ) y comparando los mismos con el valor teórico de la corriente límite de difusión en este sistema (aproximadamente 30 microamperes por  $cm^2$ ) podemos concluir que seguramente la polarización anódica del cinc y también la polarización catódica del acero aumentan con el tiempo (fig. 5).

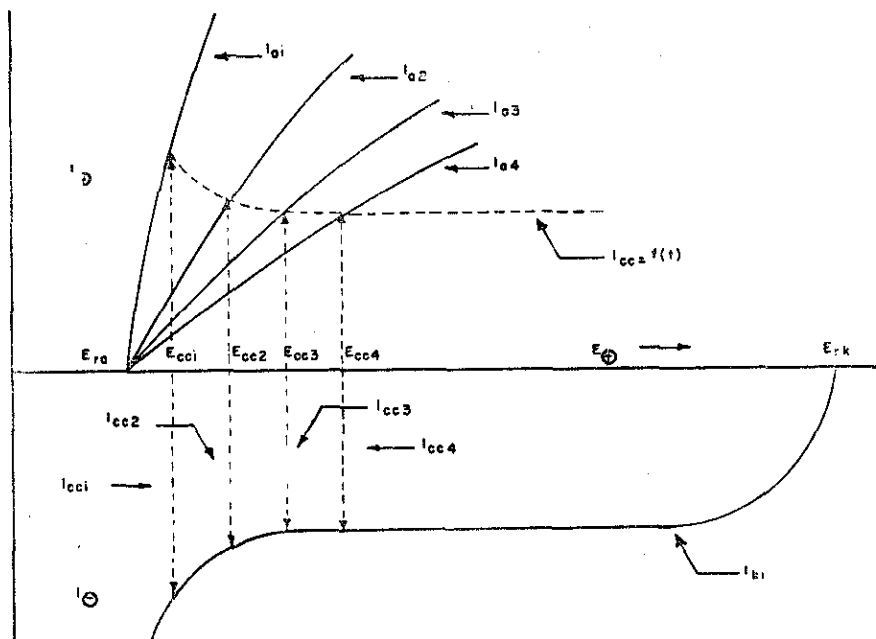


FIG. 4. Diagrama esquemático de la curva de polarización catódica para la reducción del oxígeno en el acero  $i_{k1}$  que por suposición queda constante y la curva anódica de polarización del cinc que varía con el tiempo de  $i_{a1}$  a  $i_{a4}$ . La curva  $I_{cc} = f(t)$  corresponderá a la curva experimental y el desplazamiento del potencial de cortocircuito de  $E_{cc1}$  a  $E_{cc4}$  hacia valores más positivos también, pero el valor de  $I_{cc}$  estacionario no corresponde al valor de la corriente límite de difusión del oxígeno esperado teóricamente (30 microamperes por  $\text{cm}^2$ ).

La curva catódica varía de  $i_{k1} = f(E)$  a  $i_{k2} = f(E)$ . Al mismo tiempo varía la curva anódica desde  $i_{a1}$  pasando por  $i_{a2}$  hasta  $i_{a3} = f(E)$ . La corriente de cortocircuito decrece rápidamente desde  $i_{cc1}$  pasando por  $i_{cc2}$ . Luego la curva catódica queda constante mientras que la polarización anódica sigue creciendo con el tiempo lo que explica la variación del potencial de cortocircuito con el tiempo menos rápidamente que en el caso anterior, así como una variación inicial más rápida de la corriente de cortocircuito, cosas estas observadas experimentalmente. La curva esquemática  $i_{cc2} = f(t)$  corresponde exactamente a las curvas obtenidas experimentalmente para todos los tipos de cinc mientras que  $i_{cc1} = f(t)$  corresponde al caso de la figura 4.

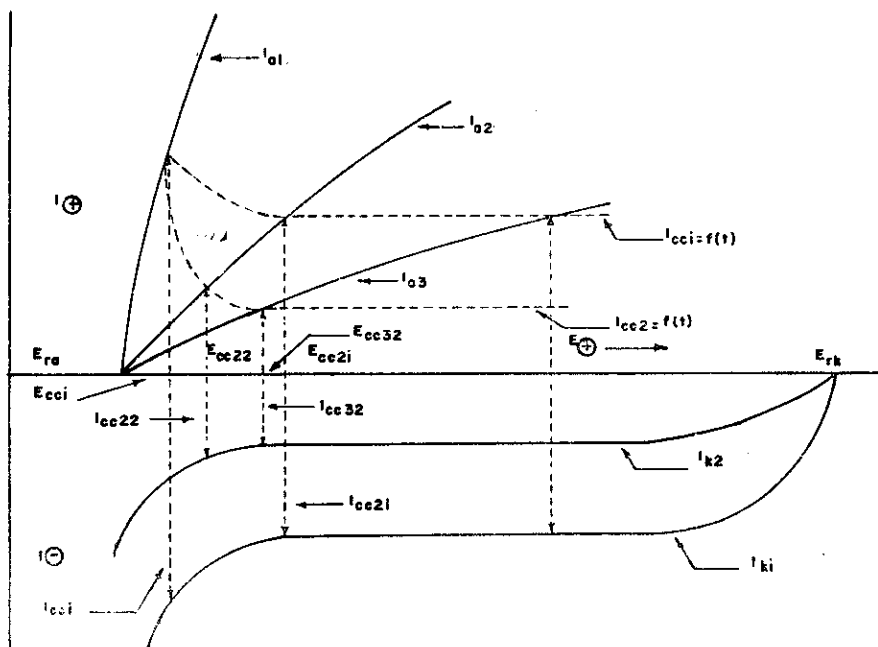


Fig. 5. Diagrama esquemático de las curvas de polarización del acero naval en cortocircuito con el ánodo de cinc, donde la polarización catódica y la anódica varían con el tiempo. El cátodo alcanza más rápidamente su estado estacionario que el ánodo. La curva  $I_{cc2} = f(t)$  corresponde a la curva experimental

Carson J. A. H. y colaboradores<sup>(4)</sup> encontraron que el cinc puro se polariza poco y mantiene el acero dentro del rango de protección durante 8 ó 10 años. Este mismo resultado podemos afirmar que es válido para los tipos de cinc investigados durante el tiempo aplicado existiendo igualdad de área, aunque las polarizaciones anódicas ya son considerables.

Las muestras colocadas dentro del agua de mar durante siete meses demostraron también que los ánodos de cinc habían protegido perfectamente bien al acero naval durante este tiempo. En este caso las áreas eran algo mayores que las áreas anódicas (aproximadamente 10 veces).

Con el aumento del área anódica, considerando el área constante la densidad de corriente sobre el cinc crece lo que provoca un aumento de la polarización anódica

y un desplazamiento del potencial de cortocircuito hacia valores más positivos mientras que la densidad de corriente estacionaria sobre el acero queda constante (fig. 6).

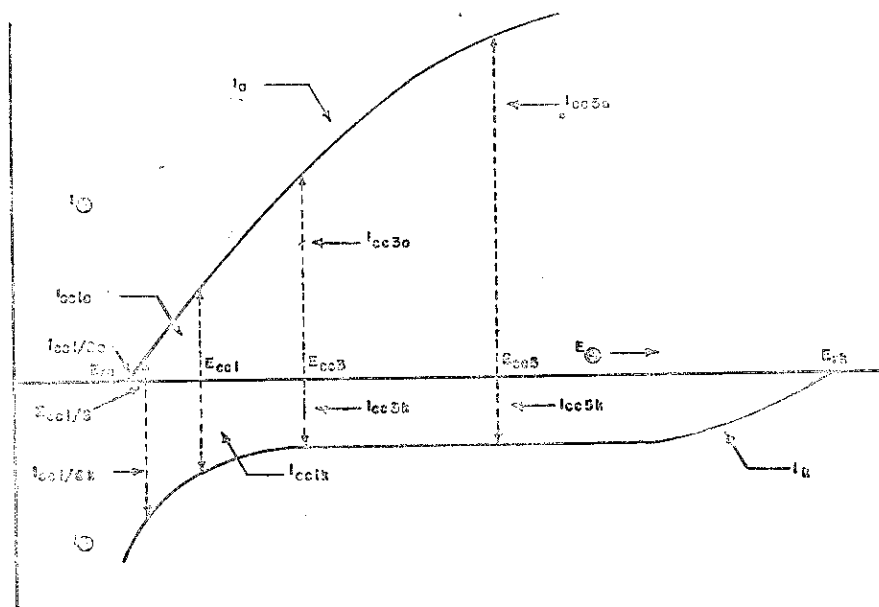


FIG. 6. Influencia del aumento del área catódica en comparación con el área anódica  $i_k = f(E)$  es la curva catódica estacionaria y  $i_a = f(E)$  es la curva anódica. El potencial de cortocircuito se desplaza de  $E_{cc1}$  ( $S_k = S_a$ ) sobre  $E_{cc3}$  ( $S_k = 3S_a$ ) a  $E_{cc5}$  ( $S_k = 5S_a$ ) disminuyendo cada vez más la eficiencia de la protección catódica del acero.

Este fenómeno ha sido estudiado por Eberius E. y Bohnes H.<sup>(5)</sup> y otros.<sup>(6,7,8,9)</sup> Nosotros estudiamos también la dependencia de los potenciales de zinc y el acero con el tiempo a corrientes constantes que corresponden a áreas catódicas hasta cien veces mayores que el área anódica. Los resultados se encuentran en las tablas II y III.

El potencial de reposo del acero ST3 en agua de mar tiene un valor de aproximadamente  $-700$  mV frente al electrodo de calomel saturado. En la tabla II se ve que el zinc SCF alcanza este potencial después de 5 días a una corriente de  $0.8$  mA y después de 15 días a una corriente de  $0.4$  mA. La figura 7 explica este fenómeno así como el cambio del potencial del acero ST3 a valores más negativos (tabla III) lo cual está de acuerdo con nuestras suposiciones anteriores.

TABLA I

	CNF	CF	SNF	SF	EF
$I_{cci}$	123	104	112	68	108
$I_{cc\ est}$	8	7	6	7	6
$t_{I_{cc\ est}}$	30	20	25	30	32
$E_{cci}$	-1.056	-1.049	-1.056	-1.053	-1.050
$E_{cc\ est}$	-1.022	-0.976	-0.990	-0.942	—
$t_{E_{cc\ est}}$	55	55	58	53	—

Tabla I. Tabla que muestra los valores de las corrientes y potenciales al inicio, sus valores estacionarios y los tiempos empleados para alcanzar dichos valores en los distintos tipos de cinc.

TABLA II  
S C F

	$t$ 0	5	10	15	20	25	30
I							
0.8	-0.992	-0.7000	-0.495	-0.290	—	—	—
0.6	-1.009	-0.833	-0.652	-0.541	—	—	—
0.4	-1.000	-0.858	-0.742	-0.705	—	—	—
0.2	-1.039	-0.894	-0.860	-0.698	—	—	—
0.1	-1.045	-0.952	-0.900	-0.890	-0.843	-0.775	-0.756

Tabla II. Tabla que muestra la variación del potencial con el tiempo a distintas corrientes constantes para el cinc SCF.

Considerando ahora que no se controla la composición química de los ánodos fundidos o refundidos en Cuba se puede explicar perfectamente bien el hecho de que a veces trabajan bien y a veces no funcionan.

El método galvanostático aplicado en este trabajo puede ser utilizado para un control continuo de la calidad de los ánodos de sacrificio de cinc.

TABLA III  
ST 3

	0	5	10	15	20	25	30
I							
0,57	-1.195	-1.233	-1.258	-1.284	—	—	—
0.43	-1.022	-1.194	-1.220	-1.253	—	—	—
0.28	-1.125	-1.188	-1.230	-1.237	-1.252	-1.262	—
0.240	-1.031	-1.136	-1.159	-1.145	—	—	—
0.07	-1.051	-1.108	-1.116	-1.142	-1.135	-1.143	-1.135

Tabla III. Tabla que muestra la variación del potencial con el tiempo a distintas corrientes constantes para el acero ST3.

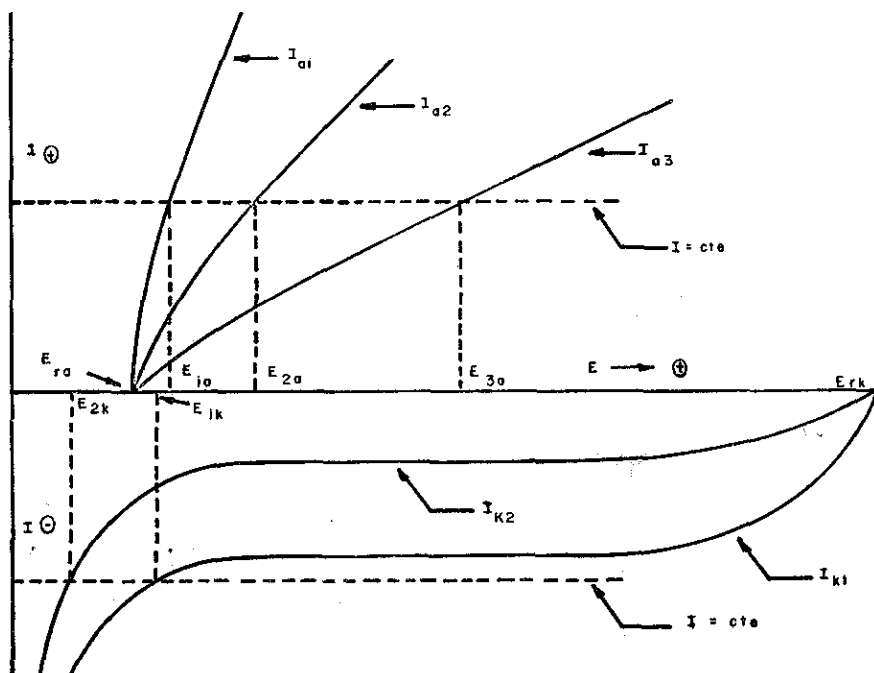


FIG. 7. Explicación esquemática de la variación de los potenciales del acero y del cinc con el tiempo a corrientes constantes aplicadas. Se observa el cambio del potencial del ánodo a valores más positivos desde  $E_{ia}$  hasta  $E_{2a}$  y del cátodo a valores más negativos desde  $E_{ik}$  hasta  $E_{kk}$ .

## CONCLUSIONES

1. Los ánodos de cinc fundidos en Cuba para la protección catódica de buques se polarizan demasiado si la densidad de corriente sobre ellos sobrepasa un valor crítico el que depende a su vez de la composición química del cinc.
2. Es necesario un control analítico continuo para garantizar el cumplimiento de las normas técnicas. Además recomendamos la aplicación del método galvanostático para el control de la calidad de los ánodos de sacrificio.

## REFERENCIAS

- 1) QUINTANA R. y MÜLLER S. Estudio de las características electro químicas de distintos ánodos de sacrificio de cinc fundidos en Cuba para la protección de buques. *Revista Memorias de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Habana*, 1971, (en prensa).
- 2) QUINTANA R. y MÜLLER S. Comportamiento del Monel, Cuproniquel Al-Brass, Acero Inoxidable y acero al carbono en celdas de cortocircuito. *Revista CENIC*, 2, 1970.
- 3) HEITNER M., LEDION V. y TALBOT V. La protección del hierro por el  $\text{CaCO}_3$  ppositado por vía electrolítica. *Corrosión traitements, protection, finition*, 17, 8, 1969.
- 4) CARSON V. A. H. Zinc as a self-regulating galvanic anode forship hulls. *Corrosion*, 16, 491, 1960.
- 5) EBERIUS E. y BOHNES H. Electrode procesee in the use of 7m as active anode. *Metall* 14, 785, 1960.
- 6) BORDALEN K. y RISBERG E. Cathodic corrosion protection of metals in electrolyte solutions. *Sentralinstitut for industriell Forsking-Brit.* 1, 117, 525 (Ct./ C. 237), 1968, App. 1965, 6pp.
- 7) CARSON J. A. H. A laboratory evaluation of Zn anodes in water. *Corrosion* 16, 171, 1960.
- 8) HAYATA SHIGENO y HISASO VOSHINO. Zinc anode material for cathodic protection. I Anodic behavior of pure Zn in sea water. *Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku*, 56, 327, 1961.
- 9) GUILLEN M. A. y FELIN S. Protección galvánica. Polarización anódica de varios tipos de cinc doméstico. *Revista Met. (Madrid)* 3 (4), 303, 1967.
- 10) GUILLEN M. A. Simposio de Corrosión y protección, p. 35 ANQUE, Madrid (6 al 19 de octubre 1969).