

PROTECCIÓN ANÓDICA

1. INTRODUCCIÓN.

La protección electroquímica contra la corrosión se basa en la imposición de un potencial determinado a la pieza a proteger. Este potencial se elige de tal modo que la velocidad de corrosión efectiva resulte prácticamente despreciable. Existen dos métodos generales de protección electroquímica: *protección catódica* y *protección anódica*. En esta práctica nos ocuparemos de la segunda.

La protección anódica consiste en la polarización de la pieza metálica hasta un potencial fijo más positivo que el de equilibrio metal/disolución. En estas condiciones, la velocidad de corrosión debería incrementarse notablemente pero, en ciertos casos (es decir, para ciertos materiales), se observa que esta velocidad es prácticamente cero. La explicación se encuentra en el hecho de que al aumentar el potencial aplicado a la pieza, se forma una capa superficial de óxidos metálicos que “impermeabilizan” al metal masivo frente al medio agresivo en el que se encuentra. Evidentemente, esta capa de óxidos debe poseer ciertas características físicas y químicas para proteger al metal de forma efectiva.

La curva de polarización del material que debe ser protegido puede usarse para decidir si es más conveniente una polarización anódica o catódica. Si el sistema presenta una región pasiva claramente distinguible se puede proteger anódicamente.

La curva de polarización de un sistema que se pasiva se caracteriza por presentar tres dominios claramente distinguibles: para las tensiones más negativas la densidad de corriente crece con la polarización: se corresponde con la disolución anódica del metal. Para potenciales superiores a un valor bien definido (E_{pp} : potencial de pasivación primario) la densidad de corriente (j_{pass}) se convierte en despreciable. Por encima de la tensión mínima de desprendimiento de oxígeno, la densidad de corriente crece de nuevo con la polarización.

Para que un metal esté protegido su potencial debe desplazarse a valores positivos hasta la zona de pasivación. Es imprescindible no exceder el potencial de transición entre las zonas pasiva y transpasiva o de descarga de oxígeno, por lo que normalmente se usa un potencióstato que hace a la vez de fuente de corriente.

Una característica típica de la protección anódica es que la fuente de corriente debe proporcionar corrientes altas para que ocurra el proceso de pasivación, mientras que sólo se requiere una pequeña corriente para mantener la protección. También es posible usar corrientes protectoras intermitentes si el sistema permanece pasivo durante un tiempo suficientemente largo.

2. OBJETIVOS.

1. Realizar una protección anódica a una pieza comercial de acero de construcción.
2. Comparar la velocidad de corrosión de una pieza protegida y otra sin proteger.
3. Poner de manifiesto las limitaciones de este tipo de protección.

3. MATERIAL.

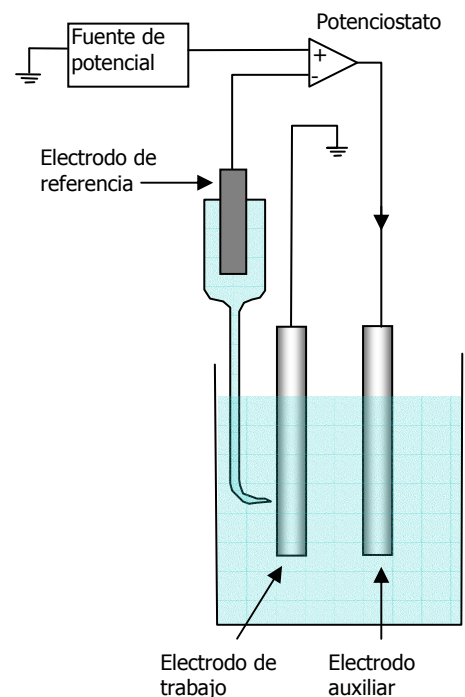
- Célula de electrolisis.
- Agitador magnético.
- Barra de acero.
- Contraelectrodo de Pt.
- Electrodo referencia (ECS).
- Potenciostato.
- Generador de señales.
- Registrador.
- Balanza analítica.
- NH_4NO_3 (67% wt).
- NaCl, sólido.
- Tampón 1M AcOH/AcO⁻.
- Papel de lija.
- Cinta de Teflon.
- Acetona.
- Voltímetro.

4. REALIZACIÓN.

Experimentos potencioestáticos y potenciodinámicos

Un potenciostato ajusta automáticamente la corriente de polarización aplicada para mantener constante el potencial existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia en cualquier valor predeterminado. Este instrumento consiste en una fuente de potencial, un voltímetro electrónico y una fuente de corriente montados en una forma peculiar (ver figura). El potenciostato mide el potencial, V , del electrodo de trabajo (testigo) que se está estudiando y lo compara con el valor preseleccionado, V^* , tomado de la fuente de potencial. Si existe una diferencia $\delta V = V^* - V$ entre el potencial medido y el escogido, el potenciostato indica a la fuente de corriente que envíe una corriente I entre el electrodo auxiliar y el de trabajo. El sentido y magnitud de esta corriente se escogen electrónicamente, de modo que se mantenga el potencial del electrodo de trabajo en el valor deseado, es decir, de modo que $\delta V = V^* - V = 0$. En efecto, el potenciostato controla la velocidad de las reacciones de transferencia de carga en la interfase metal/disolución y a través de un incremento de las corrientes de oxidación o de reducción, desplaza el potencial electrodo en el sentido positivo o negativo hacia el valor preseleccionado.

Los potenciostatos modernos incluyen frecuentemente instrumentación para la medida de corrientes y potenciales. Además, pueden ser programados para incrementar continuamente el potencial desde un valor inicial dado. Si el potencial, junto con la corriente alimentan un registrador x-y, la curva de polarización se puede registrar automáticamente. La curva de polarización anódica resultante se denomina *potenciodinámica* y debe corresponderse con la obtenida en forma *potencioestática*.



Parte I: Determinación de la curva de polarización del sistema metal/disolución.

Preparar una disolución (250 ml aprox.) de nitrato amónico al 67% en peso (calentar suavemente con agitación magnética). Transferirla a la célula electroquímica y añadir 4 ml de disolución tampón acético/acetato 1M (pH~ 4,8). Introducir un

contraelectrodo de platino directamente en la disolución. El electrodo de referencia se pone en contacto con la disolución de trabajo a través de un capilar de Luggin, que evita la difusión de iones Cl^- hacia el interior de la célula. Colocar la célula sobre un agitador magnético e introducir una barra imantada. Realizar las conexiones de los dos electrodos con el potencióstato, dejando libre la conexión del electrodo de trabajo.

Condiciones de operación:

<u>Generador</u>	<u>Registrador</u>	<u>Potenciostato</u>
Inicial: -0,6V	X: 0,1V/cm	R = 1K Ω
Límite superior: +1,4V	Y: 1V/cm	
Límite inferior: +0,8V		
velocidad: 5 mV/s		
Tecla <i>initial</i> pulsada		

Lijar la base de la barra de acero y limpiarla con papel de filtro para eliminar cualquier resto de óxido. Cubrir con cinta de Teflon la superficie longitudinal de la barra hasta una altura de unos 2 cm, dejando libre el área lijada y desengrasar esta superficie con acetona. Llevar la barra hasta la célula electroquímica, donde se introducirá **A UN POTENCIAL CONTROLADO** de -0.6V. Para ello realizaremos la conexión con el potencióstato antes de sumergir la barra en la disolución. Poner en funcionamiento el agitador magnético (suavemente, el nivel de líquido no debe superar el límite de la cinta de Teflon) y pulsar la tecla *activate* del generador. De esta manera, el registrador trazará la curva de polarización entre -0.6 y 1.4V.

- Sobre esta curva, identificar:*
1. *Proceso de formación de óxidos pasivantes.*
 2. *Zona pasiva.*
 3. *Zona transpasiva o zona de descarga de O_2 .*

Parte II: Determinación de la velocidad de corrosión.

Extraer la barra de acero de la célula electroquímica y lijar de nuevo la base (el área geométrica debe conocerse con la mejor precisión posible). Lavar la barra con agua destilada, secar con papel y desengrasar con acetona (evitar el contacto de las manos con el metal; usar guantes o papel de filtro). Proceder a su pesado en una balanza analítica (precisión 0,1 mg). Enrollar cinta de Teflon a la barra dejando al descubierto el área lijada, a continuación introducir la barra de nuevo en la célula y polarizarla hasta un potencial en el que se observe pasivación (entorno a +0.8V). Mantener la barra a este potencial durante unas 24h.

Agregar unos 50 ml de disolución de nitrato amónico y unos 2 ml de tampón acético a un vaso de precipitados. Sumergir en él (sin control de potencial) otra barra de acero previamente tratada del modo descrito anteriormente y pesada en la balanza analítica. El área geométrica debe conocerse con la mejor precisión posible. Dejar la superficie en contacto con la disolución durante unas 24 h.

Al cabo de ese tiempo, realizar una limpieza a fondo de las barras para eliminar los óxidos formados, pero **SIN LIJAR DE NUEVO**¹. Determinar la pérdida de peso en ambos casos.

¹ *Se recomienda frotar la superficie activa con papel de filtro, a continuación lavar toda la barra con agua destilada y, finalmente, desengrasar con acetona.*

A partir de los resultados obtenidos calcular la velocidad de corrosión para la barra protegida y para la no protegida y expresarla en mm/año (la densidad del acero es $7,8 \text{ g/cm}^3$).

Si la densidad de corriente que atraviesa la barra protegida es de $0,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, calcular el consumo anual de corriente que supondría el proteger anódicamente un depósito cúbico sin tapadera fabricado con este tipo de acero (1.000 litros) y destinado a contener nitrato amónico y ácido acético .

Parte III: Efecto de la presencia de iones cloruro en el medio electrolítico.

Tratar una barra de acero de la forma descrita en la parte I y repetir la curva de polarización en las mismas condiciones. A continuación, polarizar la barra durante unos segundos hasta un potencial lo suficientemente negativo (-1.6V) como para permitir la reducción de los óxidos formados. Volver al potencial inicial de -0.6V.

Añadir 1 ml de disolución al 3% en peso de NaCl (concentración final de $\text{Cl}^- \sim 5\cdot 10^{-3} \text{ M}$) y repetir la curva de polarización en sentido anódico con la presencia de iones cloruro. Repetir el procedimiento añadiendo 9 ml más de la disolución de cloruro sódico (concentración final de $\text{Cl}^- \sim 0.05\text{M}$).

¿Afecta la presencia de cloruros a la pasividad del acero? ¿Cree usted que en estas condiciones se produce ataque por picadura?

5. CUESTIONES FINALES.

1. ¿Qué característica básica debe tener un metal o aleación para poder aplicar una protección anódica?

2. Considere la inversión en equipo necesaria para realizar una protección anódica. Teniendo en cuenta que el equipo es tanto más caro cuanto mayor sea su potencia, relaciónese la inversión económica con la curva de polarización determinada en la parte I.