



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

TRABAJO FINAL INGENIERÍA EN MATERIALES

Evaluación de los iones fosfato como inhibidores de la corrosión del acero de construcción en solución carbonatada contaminada con iones cloruro

AUTORA: TOLOSA, EVELYN ANABEL

Directora: Dra. Valcarce, María Beatriz

Co-directora: Dra. Vázquez, Marcela



Universidad Nacional
de Mar del Plata



Facultad de
Ingeniería

TRABAJO FINAL INGENIERÍA EN MATERIALES

Evaluación de los iones fosfato como inhibidores de la corrosión del acero de construcción en solución carbonatada contaminada con iones cloruro

AUTORA: TOLOSA, EVELYN ANABEL

Directora: Dra. Valcarce, María Beatriz

Co-directora: Dra. Vázquez, Marcela



Universidad Nacional
de Mar del Plata



Facultad de
Ingeniería

“Comprender las cosas que nos rodean es la mejor preparación para comprender las cosas que hay más allá”

Hipatia

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 Introducción al problema | 1 |
| 1.2.1 Objetivo general | 2 |
| 1.2.2 Objetivos específicos | 2 |
| CAPÍTULO 2: REVISIÓN DE ANTECEDENTES | 3 |
| 2.1 Revisión general | 3 |
| 2.2 El concreto y el acero de refuerzo | 3 |
| 2.3 La electroquímica de la corrosión..... | 6 |
| 2.4 Diagramas de Pourbaix..... | 8 |
| 2.5 Cinética electroquímica | 10 |
| 2.6 Pasividad | 12 |
| 2.7 Tipos de corrosión | 13 |
| 2.8 Mecanismos de corrosión en concreto..... | 14 |
| 2.9 Inhibidores de la corrosión | 18 |
| 2.9.1 Selección del inhibidor..... | 21 |
| 2.9.2 Inhibidores de la corrosión a base de iones fosfato | 22 |
| 2.9.3 Análisis del aspecto económico | 24 |
| CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 26 |
| 3.1 Preparación de electrodos..... | 26 |
| 3.2 Composición del electrolito | 26 |
| 3.3 Celda de tres electrodos | 27 |
| 3.4 Técnicas de evaluación electroquímica | 27 |
| 3.4.1 Voltametría cíclica | 27 |
| 3.4.2 Potencial de corrosión (E_{corr})..... | 28 |
| 3.4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)..... | 28 |
| 3.4.4 Ensayos de Picado | 31 |
| 3.4.5 Espectroscopía Raman..... | 32 |
| 3.4.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) | 33 |
| CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 35 |
| 4.1 Ensayos electroquímicos realizados sobre el metal libre de óxidos | 35 |
| 4.1.1 Voltametrías cíclicas | 35 |
| 4.2 Ensayos electroquímicos realizados sobre el metal pasivo | 40 |
| 4.2.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)..... | 40 |
| 4.1.2 Curvas de polarización anódicas | 44 |
| 4.3 Caracterización de los productos de corrosión y la película pasiva | 50 |

| | |
|---|----|
| 4.3.1 Espectroscopía Raman..... | 50 |
| 4.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)..... | 53 |
| CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 59 |
| CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES..... | 64 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 65 |

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción al problema

A lo largo de la historia, las estructuras de hormigón armado han sido empleadas como componente principal de numerosas construcciones, tales como edificios y muelles, en donde se encuentran expuestas al contacto con agua tanto dulce como salada. Por esta razón, el cemento y sus aditivos, o agregados, deben ser inertes en dichas condiciones. Estas estructuras se encuentran reforzadas en su interior por una barra de acero al carbono. Idealmente deberían ser impermeables, de forma tal que el metal no sufra corrosión. Sin embargo, esto se ve dificultado por la porosidad del hormigón, es decir que posee una porción de espacios huecos en su estructura, llamados poros. Estos determinan su permeabilidad, que es la capacidad de absorber, o dejar pasar, ciertas sustancias a través del material.

La pasividad es un mecanismo preventivo contra la corrosión, donde se forma una película continua en la superficie del metal que evita un mayor deterioro. La resistencia del acero depende de la integridad de la película pasiva. Esta se forma naturalmente cuando la barra está dentro de un hormigón no contaminado y de buena calidad, debido a su pH fuertemente alcalino. Puede verse comprometida si los agentes agresivos ingresan por difusión en el hormigón, a través de sus poros, y alcanzan la superficie del metal. En el caso de los iones cloruro pueden ocasionar el inicio de corrosión localizada. Además, la pasividad puede ponerse en peligro por el ingreso de CO_2 atmosférico que carbonata al hormigón, se produce una disminución en el pH y la película se disuelve en toda la superficie. [1] Por lo tanto, la estabilidad de la capa pasiva es un factor importante dado que determina la velocidad a la que el material va a sufrir los efectos de la corrosión. Su composición, morfología y estructura deben ser tales que la minimicen.

La corrosión es un proceso inevitable, por lo que deben tomarse medidas para controlarla que conllevan importantes inversiones. Uno de los intereses se centra en disminuir los costos asociados a este fenómeno. Existen diferentes métodos a partir de los que se puede controlar la velocidad de corrosión de un sistema, como por ejemplo, el uso de sustancias inhibidoras, protección catódica o anódica y el uso de recubrimientos sobre las superficies expuestas.

En el caso de estudio el método elegido es el uso de inhibidores, que son sustancias químicas que logran la disminución de la velocidad de corrosión y prolongan la vida útil de un determinado sistema. Los iones fosfato son propuestos como un posible candidato para cumplir dicho objetivo. En estudios anteriores [2], se evaluó el desempeño de este inhibidor en una solución simuladora de poros débilmente carbonatada que se utiliza para replicar el medio ambiente químico presente en los poros del hormigón. Luego de 30 días de inmersión, el acero se mantiene pasivo para la relación $[\text{PO}_4^{3-}] / [\text{Cl}^-]=1$ con una eficiencia superior al 99%. En cambio, para relaciones de 0.6 y 0.2 se detecta ataque localizado en la superficie. Por lo tanto, en este trabajo se busca evaluar el estudio que ha quedado pendiente: el efecto de los iones fosfato a $\text{pH}=9$, cuando el acero se encuentra pasivo

debido a un alto contenido de carbonatos ($([\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]) = 0.315 \text{ mol.l}^{-1}$). Los cambios que esto genere en la película podrían influir tanto en el mecanismo de acción del inhibidor como en la correcta dosificación del mismo. De obtenerse resultados positivos se podría mejorar el diseño de estructuras frente a condiciones desfavorables.

1.2.1 Objetivo general

El objetivo del presente proyecto final consiste en evaluar el efecto de los iones fosfato como inhibidor de la corrosión de barras acero de refuerzo, en estructuras de hormigón que se encuentran carbonatadas y expuestas al ambiente marino. Para llevar a cabo una experiencia de tal índole, se realizarán ensayos de carácter electroquímico que simulen las condiciones en las que se desea evaluar el comportamiento de dicho metal frente a la corrosión.

Para ello se utilizará una solución que simula la composición y el pH de los poros de un hormigón carbonatado, contaminado con iones cloruro, dentro del cual se encuentra la barra estructural de acero a estudiar.

1.2.2 Objetivos específicos

- ◆ Analizar el efecto de iones fosfato como inhibidores de corrosión de acero de construcción con alto contenido en carbonatos y cloruros
- ◆ Evaluar la influencia de películas bien caracterizadas sobre la rama anódica del proceso corrosivo
- ◆ Determinar el tipo de corrosión predominante e investigar los parámetros asociados a cada uno, como el potencial de picado, el potencial de re-pasivación, entre otros
- ◆ Analizar conjuntamente los datos obtenidos, a fin de determinar la dosificación óptima de inhibidor para lograr la máxima protección contra la corrosión

CAPÍTULO 2: REVISIÓN DE ANTECEDENTES

2.1 Revisión general

El fenómeno de corrosión podría definirse brevemente como «el deterioro de materiales debido a una reacción con el medio que los rodea». Puede clasificarse según el mecanismo de acción (lumínico, electroquímico, microbiológico), el medio (vía seca –química- o húmeda –electroquímica-) y según la forma del ataque (uniforme o localizada).

A excepción de los metales nobles, el resto son inestables y desarrollan ataques de distinta forma. La mayoría se encuentran en la naturaleza como sales u óxidos, ya que se trata de su estado más estable, de menor energía.

Por otro lado, se sabe que los materiales tienen limitaciones y no existe un material perfecto, sino que son aptos para aplicaciones específicas. En el caso de los metales, es importante determinar la velocidad a la cual se corroen y mediante qué mecanismo se puede minimizar esta degradación, para así prolongar su vida útil.

La corrosión es un factor que tiene un carácter importante económicamente, ya que sus costos para control y prevención son elevados. Al tratarse de un proceso inevitable, es imposible obtener una corrosión nula. Por lo tanto, uno de los grandes intereses se centra en disminuir los gastos asociados.

Dentro del costo se pueden diferenciar dos tipos: directo e indirecto. El primero está relacionado a los elementos que son corroídos al exponerse al ambiente agresivo. El segundo se refiere a las pérdidas de dinero sufridas mientras la planta se encuentra parada, la pérdida de productos, de eficiencia, entre otros. Por ejemplo, un bajo funcionamiento de la maquinaria afectada por acumulación de productos de corrosión.

Dicha degradación tiene un importante impacto económico, ya que se estima que el costo que genera el daño asciende en los países desarrollados a aproximadamente el 3.5 % del PIB (Producto Bruto Interno). Por esta razón, tanto los mecanismos de reducción de la velocidad de corrosión como el monitoreo de su avance son de vital importancia.

2.2 El concreto y el acero de refuerzo

Debido a sus indiscutibles ventajas, el hormigón es considerado como el material predilecto para prestaciones estructurales. En primer lugar, permite conseguir piezas de cualquier forma, por

más complicada que sea. En segundo lugar, posee apreciable resistencia a la compresión aunque es débil en tracción. Esta última característica puede ser mejorada al colocar una barra de refuerzo de acero en su interior. Este material mixto se conoce como hormigón armado. En tercer lugar es monolítico, es decir, se puede formar la estructura en una sola pieza. Así se puede prescindir de juntas o uniones, que suelen ser zonas débiles. [3]

El hormigón es un material de construcción constituido por cemento y agregados inertes gruesos, como rocas, y finos, como la arena. Además, se añaden aditivos que mejoran algunas características en particular como la fluidez, el tiempo de fraguado que es cuando cambia el estado de fluido a rígido, entre otras. A estos elementos se les agrega agua y forman una pasta aglomerante compuesta entonces por cemento, agregados, agua y aditivos.

El cemento utilizado generalmente es del tipo "Portland", debido a su precio relativamente bajo y por tener propiedades adecuadas para las prestaciones a las que estará sometido. Está formado por el "clínker", que es una mezcla de minerales muy abundantes en la naturaleza, como la caliza y la arcilla. A este se le adiciona yeso dihidratado, que es el regulador de fraguado.

Las materias primas que forman el "clínker" están compuestas por óxidos de sílice, aluminio, hierro y cal en proporciones muy concretas. Sin embargo, aparecen otros que no son tan deseables, aunque se encuentren en baja proporción, como los óxidos de magnesio, sodio, potasio y el anhídrido sulfúrico. Estos son conocidos como los constituyentes secundarios. [4]

Estos materiales reaccionan con el agua y dan lugar a una pasta que, con el tiempo, se transforma en un sólido resistente y estable. El agua se agrega a la hormigonera junto al resto de los componentes y cumple con las siguientes tareas: hidratar los elementos activos del cemento, actuar como lubricante y crear espacio en la pasta para los productos resultantes de la hidratación. Estos tienen una baja solubilidad en agua y son responsables de retardar esta reacción química, por lo que permiten que la pasta sea plástica y trabajable. Como su volumen es al menos el doble que el volumen del cemento anhidro, estos llenan los espacios libres, rigidizan la masa y se da lugar al inicio del fraguado. [5]

En la Tabla 1 se pueden observar los productos mencionados. La hidratación de los silicatos cálcicos del cemento forma compuestos que consumen agua y liberan Ca(OH)_2 , mientras que los aluminatos consumen el hidróxido. La generación de Ca(OH)_2 y la presencia de álcalis, como K(OH) y Na(OH) , son los responsables de la alta alcalinidad del medio.

Tabla 1. Productos de hidratación del cemento

| Componente | | Productos de hidratación |
|---|--------|--|
| $2(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$ Silicato tricálcico + agua | → ← | $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ Gel de tobermorita + hidróxido de Calcio |
| $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$ Silicato dicálcico + agua | → ← | $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ Gel de tobermorita + hidróxido de Calcio |
| $4\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ Ferrialuminato tetracálcico + agua + hidróxido de calcio | → ← | $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Ferrialuminato tetracálcico hidratado |
| $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ Aluminato tricálcico + agua + hidróxido de Calcio | → ← | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Aluminato tricálcico hidratado |
| $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Aluminato tricálcico + agua + yeso | → ← | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Monosulfoaluminato cálcico |

En general, la cantidad de agua necesaria para hidratar completamente una pasta es 38% de los componentes anhidros. Sin embargo, se suele agregar en exceso para obtener un concreto fresco con trabajabilidad. El agua que no reacciona tiene características alcalinas debido a que en ella se disuelven los iones producto de las reacciones del cemento como Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- y SO_4^{2-} . [6]

La proporción de agua utilizada va a determinar el grado de porosidad y permeabilidad del concreto una vez endurecido. Las propiedades mecánicas mejoran con la disminución de la porosidad del material. A menor cantidad de agua más compacta será la mezcla, por lo tanto, tendrá menor cantidad de poros interconectados. Estos son permeables, es decir, permiten el paso de sustancias líquidas o gaseosas.

La porosidad tiene gran importancia en la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto. Cuando este se prepara correctamente, el metal se encuentra pasivo por el alto pH del medio, entre 12.5 y 13.5. Sin embargo, si hay iones agresivos u oxígeno se suele acelerar el proceso de degradación. Si el concreto posee una porosidad adecuada la difusión de estos elementos se verá retrasada. Por lo tanto, una menor relación agua/cemento genera una menor proporción de poros, lo que hace más lenta la velocidad con que estas especies difunden. Se puede comprender, entonces, el importante rol que tiene una buena dosificación de la mezcla en la corrosión de la barra de acero.

Desafortunadamente, la cantidad de agua utilizada no es la única variable que genera poros en el concreto. El curado es un proceso que se realiza con humedad ambiente al 100% para que la hidratación, y posterior endurecimiento, ocurran de manera satisfactoria. La finalidad es que los productos de hidratación completen los espacios de la pasta fresca que antes estaban llenos de agua. Esta pasta de cemento es una estructura plástica que, una vez fraguada, mantiene su volumen constante. Está compuesta por productos, como el silicato de calcio, que se denominan gel rígido y son masas densas con una porosidad característica que contienen poros denominados poros de gel.

Se define como poros capilares a los espacios originalmente ocupados por el agua en el concreto fresco, los que no han sido ocupados por el gel en el proceso de hidratación del cemento. Cuanto mayor sea el volumen del gel habrá menor porosidad, por lo que aumenta la resistencia. [7] Además, durante la elaboración puede quedar aire atrapado o puede realizarse una mala compactación al colocar el concreto que genera poros de mayor tamaño. Al ser más grandes aumenta la difusión de agentes agresivos, por lo que estos cumplen un rol importante en la corrosión de la barra de refuerzo.

La siguiente figura (Fig. 1) muestra una representación de los diferentes tipos de poros y su tamaño relativo.

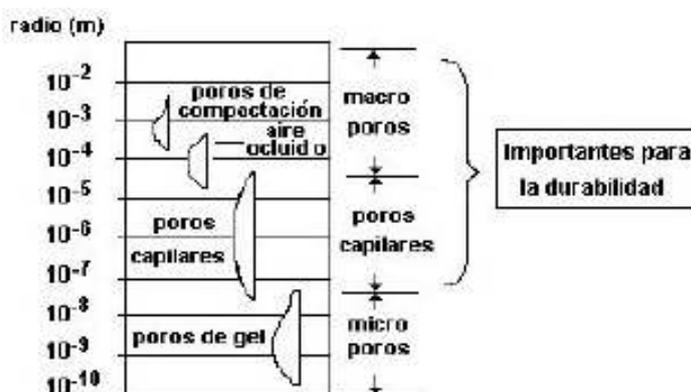


Figura 1. Representación de los tipos de poro en función de su tamaño

En el caso de estructuras en las cercanías del mar, como los muelles, en los poros de la estructura hay líquido encerrado con presencia de productos solubles, las especies alcalinas mencionadas anteriormente. Esto confiere una alta alcalinidad en el hormigón y permite la formación de una película pasiva que protege la estructura de acero de agentes agresivos.

2.3 La electroquímica de la corrosión

El proceso de corrosión involucra semi-reacciones de oxidación, que son aquellas que producen electrones, y de reducción, donde estos se consumen.

La oxidación es una semi-reacción mediante la cual los metales se transforman en iones que se transfieren a la solución acuosa y los electrones producidos se mantienen en el metal. Es un proceso anódico que ocurre en zonas localizadas, llamadas anódicas, a un potencial de equilibrio. En el caso del hormigón armado la reacción anódica es la oxidación del metal. Por el contrario, la reducción se produce cuando una especie disminuye su número de oxidación al producir un consumo de electrones. En este caso se trata de la reducción de oxígeno en las zonas catódicas, a otro potencial de equilibrio. La barra de refuerzo de acero al carbono tiene zonas anódicas y catódicas, y el concreto es el medio o electrolito.

La siguiente figura (Fig. 2) esquematiza lo recién explicado:

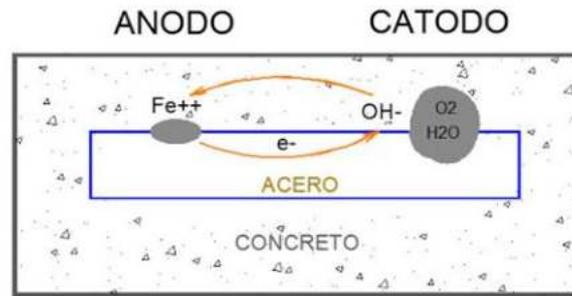


Figura 2. Reacciones que ocurren en el sistema metal-medio: la barra de acero, dentro del concreto, con zonas anódica y catódica junto al oxígeno que se reduce.

Como no puede haber acumulación de carga, ambas reacciones deben ocurrir a la misma velocidad y el acero adquiere un potencial intermedio que se conoce como potencial de corrosión (E_{corr}). Al E_{corr} la corriente neta (i_{neta}) resultante es cero. Sin embargo, la corriente anódica es proporcional a la velocidad con la que el metal se oxida, o corriente de corrosión (i_{corr}).

$$i_{neta} = i_{anódica} + i_{catódica} = 0$$

(Ec. 1)

Por lo tanto

$$|i_{anódica}| = |i_{catódica}| = i_{corr}$$

En el caso de las estructuras de concreto el potencial de corrosión se puede medir “in-situ”. En general se utiliza un electrodo de referencia estándar de cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO₄) saturado (CSE). Este se conecta a un multímetro de alta impedancia de entrada, que se usa para que por el circuito circule una corriente muy baja, y se conecta a la barra metálica. Se realiza una pequeña extracción de material para permitir la conexión. La media celda se pone en contacto con el hormigón mediante un material poroso y una esponja, que debe estar humedecida con agua de canilla. [8] Se suele humedecer porque según el hormigón se encuentre seco o húmedo, la misma medida puede dar diferentes valores de potencial debidos, no a un mayor riesgo a la corrosión, sino a un contenido de humedad distinto en contacto con la armadura. En la Figura 3 se puede observar un esquema del circuito planteado. [9] Los valores obtenidos se interpretan mediante la norma ASTM C-876. La Tabla 2 presenta el criterio de valoración de los potenciales del acero en estructuras de hormigón armado convencional vs. el electrodo Cu/CuSO₄, adaptado de la norma mencionada. A partir de ella se pueden interpretar los resultados de la medición y conocer el estado en que se encuentra la estructura estudiada.

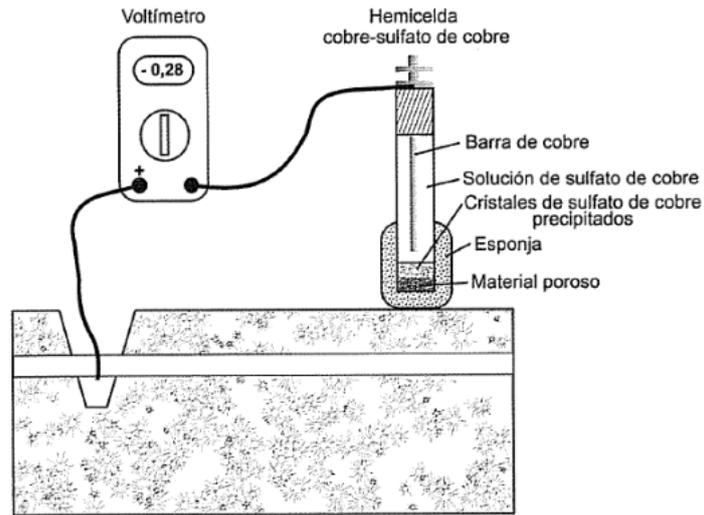


Figura 3. Esquema del circuito de conexión de la hemicelda de cobre-sulfato de cobre con la barra de refuerzo del hormigón

Tabla 2. Criterio de evaluación de potenciales de corrosión establecido en la norma ASTM C-876 (1987)

| E_{corr} (V vs. CSE) | Riesgo de corrosión |
|---------------------------|----------------------|
| $E_{corr} > -0,2$ | < 5 % |
| $-0,2 > E_{corr} > -0,35$ | Aproximadamente 50 % |
| $E_{corr} < -0,35$ | > 95 % |

La medición del potencial de corrosión es un indicativo de la actividad electroquímica del refuerzo. Sin embargo, no es posible saber con precisión la velocidad a la que se está corroyendo, para ello es necesario estudiar la cinética del sistema concreto-metal.

2.4 Diagramas de Pourbaix

Es de gran importancia y utilidad predecir los fenómenos que podrían llevarse a cabo en un sistema, bajo determinadas condiciones, desde el punto de vista termodinámico. Dicha evaluación puede realizarse a partir de diagramas de potencial vs pH, llamados diagramas de Pourbaix. Estos muestran las condiciones de poder oxidante de la solución (potencial) y su acidez o alcalinidad (pH), para las diferentes fases que son estables en un medio electroquímico acuoso. A bajos valores de pH predomina la presencia de H^+ y, a mayor pH, de OH^- . Allí se advierte que el metal puede precipitar como hidróxido o disolverse como un anión complejo, entre otros.

Estos diagramas son utilizados para predecir la dirección espontánea de la reacción, según la termodinámica, y estimar la composición de los productos de corrosión cuando el medio esté en

equilibrio. A partir de estos datos, se pueden proponer cambios para reducir la degradación del sistema.

Por otro lado, hay algunas limitaciones en cuanto a su uso debido a los cálculos termodinámicos que se emplean para construirlo, ya que estos representan condiciones de equilibrio y no tienen en cuenta las restricciones cinéticas. Por esta razón, pueden usarse para predecir a qué estado va a tender de forma espontánea el sistema, pero no dan información de las velocidades de corrosión, que tienen un papel muy importante. [10]

En la siguiente figura (Fig. 4) se puede observar esquemáticamente la forma tipo de un diagrama de Pourbaix:

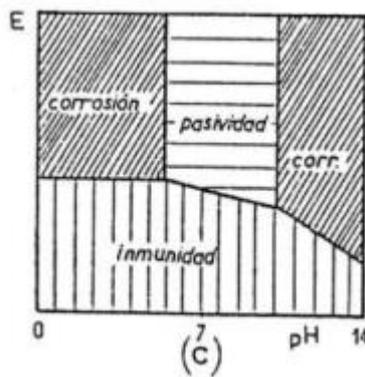


Figura 4. Esquema de un diagrama de Pourbaix genérico

Se pueden observar diferentes regiones: de corrosión, inmunidad y pasividad.

La zona de corrosión representa las condiciones en las cuales ocurriría la disolución del metal, ya que sus especies estables se encuentran como iones. Por lo contrario, la zona de inmunidad simboliza las circunstancias en las que el metal no sufriría corrosión, porque la especie termodinámicamente estable es el metal reducido. En cambio, la zona de pasividad representa las circunstancias en las que hay presencia de oxo-hidróxidos. Estos forman una capa protectora en la superficie del metal que reduce su actividad química y su velocidad de corrosión.

La siguiente figura (Fig. 5) representa el diagrama de Pourbaix para el hierro. Las zonas sombreadas indican susceptibilidad a la corrosión del metal.

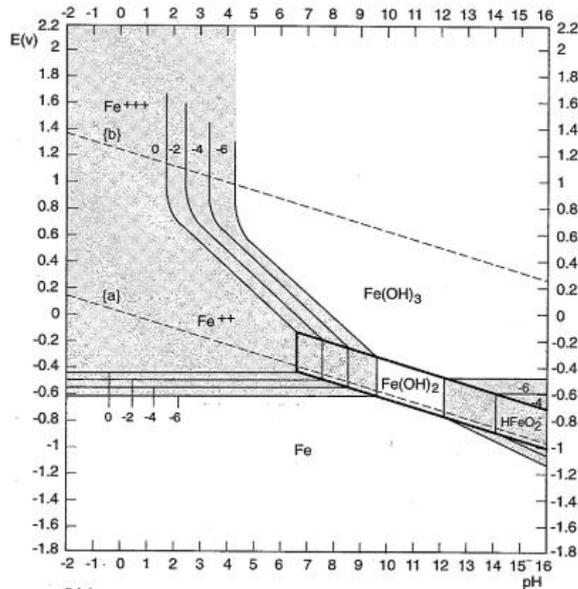


Figura 5. Diagrama de Pourbaix, representativo, del hierro

2.5 Cinética electroquímica

En la sección anterior se determinó que las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones. Su velocidad de flujo, es decir la densidad de corriente, es importante de conocer ya que determina la velocidad de la reacción y, por ende, la de corrosión. Se mencionó que ambas semi-reacciones, oxidación y reducción, deben ocurrir a la misma velocidad. Eso equivale a que la densidad de corriente sea la misma para ambas e $i_{\text{neta}}=0$. El potencial al cual esto ocurre se conoce como potencial de corrosión (E_{corr}) y el valor de la corriente de corrosión es i_{corr} .

Para evaluar los valores correspondientes a un dado sistema se suele utilizar el método de extrapolación de Tafel. Básicamente se fuerza a desplazar a un sistema de su estado estacionario, se lo polariza. El desplazamiento se da en el potencial y sigue la siguiente ecuación:

$$E = E_{\text{corr}} + \eta \quad (\text{Ec. 2})$$

donde: E es el potencial, E_{corr} el de corrosión y η el sobre-potencial, que indica cuán desplazado del estado estacionario se encuentra.

Como resultado se obtiene una curva anódica o catódica, cuya etapa determinante de la velocidad es la transferencia de carga. En la Figura 6 se presenta un ejemplo de las ramas anódica y catódica de las mencionadas curvas de polarización.

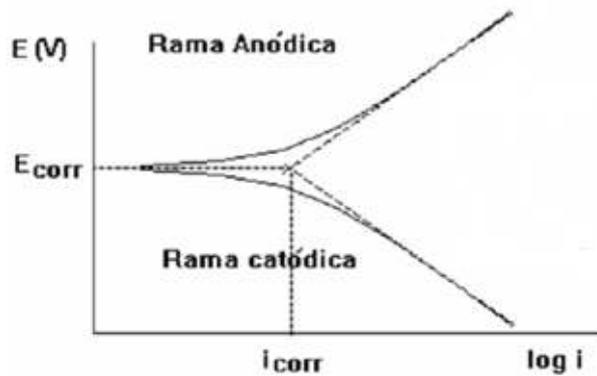


Figura 6. Esquema de curvas de polarización, rama anódica y catódica

Se puede decir que la variación del flujo de corriente con el sobre-potencial aplicado sigue una forma logarítmica, de acuerdo a las siguientes ecuaciones si son anódicas o catódicas, respectivamente. [11]

$$\eta_a = \beta_a \log \left(\frac{i_a}{i_{corr}} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\eta_c = \beta_c \log \left(\frac{i_c}{i_{corr}} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

Entonces es posible polarizar un metal que se encuentra al E_{corr} aplicando un sobre-potencial anódico o catódico y, de la intersección de estas curvas de polarización al E_{corr} , se obtiene i_{corr} en el eje de la corriente, como se muestra en la Figura 6.

Las curvas de polarización que se utilizan son experimentales y para poder usarlas deben cumplirse ciertas condiciones: la curva obtenida debe corresponder a una única reacción, presentar linealidad en al menos una década de la escala y alcanzar el estado estacionario, dado que las corrientes son dependientes del tiempo.

La ecuación de Tafel es aplicable cuando las velocidades de reacción son gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase electrodo-solución; llamada polarización por activación. Este es generalmente el factor que controla la corrosión en soluciones con concentración de especies activas de media a alta. Sin embargo, pierde validez cuando la velocidad es controlada por una etapa más lenta como la difusión de oxígeno en el electrolito, conocida como polarización por concentración; o por el desarrollo de una capa pasiva.

2.6 Pasividad

La pasividad es un fenómeno que ocurre en ciertos metales y aleaciones cuando, al ser expuestos en un medio corrosivo, forman una película delgada en su superficie que sirve como una barrera que genera resistencia a la corrosión. En la Figura 7 se presenta una curva de polarización anódica de un metal que muestra comportamiento pasivo. La velocidad de disolución del metal desciende a valores muy bajos cuando el potencial se eleva más allá de un valor crítico. El potencial al cual la corriente disminuye se denomina potencial de pasivación (E_{pp}). El intervalo de estabilidad de la pasividad está dado por las diferentes propiedades de la película pasivante. Además existe, aunque no siempre se observa, un potencial de re-pasivación (E_{Prot}) cuando ocurre la re-formación de la película protectora una vez ocurrido el picado. De llevarse a cabo se observaría una intersección con la misma curva al invertir el barrido, una histéresis (Figura 8).

Si la película es aislante el óxido irá aumentando su espesor con el incremento de potencial, sin observar un aumento importante de corriente. Si la película es buena conductora de electrones se puede producir la oxidación del solvente, es decir, habrá desprendimiento de oxígeno o de otras sustancias presentes en el medio. Por otro lado, si la película pasiva está conformada por elementos que pueden oxidarse y dar productos solubles, esta desaparecerá y se observará el fenómeno de transpasividad, durante el que la corriente aumentará por la disolución del metal. En ciertas soluciones, por encima de un dado potencial la película pasiva pierde estabilidad, lo que conduce a su ruptura localizada. Esto también se manifiesta como aumento de la corriente y el fenómeno puede ser picado, ataque intergranular o corrosión bajo tensión.

En la Figura 7 se observan los diferentes comportamientos que puede presentar la curva de potencial en función de la corriente, según el fenómeno que ocurra en el metal.

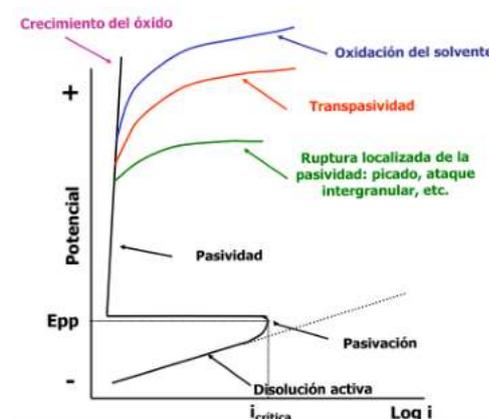


Figura 7. Esquema de curvas de polarización según el comportamiento del material

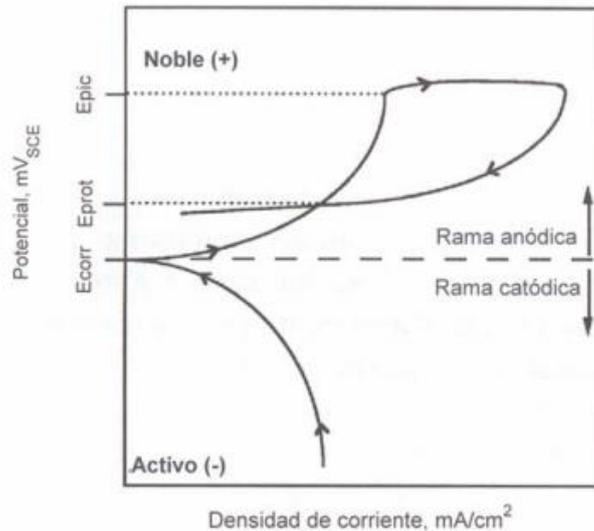


Figura 8. Esquema de una curva de polarización donde hay re-pasivación

Un metal o aleación es pasivo si disminuye su velocidad de disolución al aumentar la estabilidad de la película pasiva. Esto puede lograrse aumentando la concentración de un agente oxidante o al llevar el potencial hacia valores más anódicos; es decir más positivos. La pasividad, como se ha mencionado anteriormente, es mantenida gracias a una película superficial tridimensional, normalmente un óxido u otro compuesto, que protege al material.

Propiedades de las películas pasivantes

Existen diversos métodos para evaluar las propiedades de las películas pasivantes. En primer lugar los "in situ" como el EIS (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica), que permite caracterizar una película mediante su comportamiento eléctrico. Esto se logra al obtener valores de impedancia como respuesta a la aplicación de potencial a diferentes frecuencias. Por otro lado, se encuentran los métodos "ex situ" como el XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X) que permite caracterizar tanto la composición química de las películas como el estado de oxidación de los elementos presentes. La composición y la estructura resultantes dependen del medio y de las condiciones de su formación. El espesor de las películas pasivantes suele ser desde el orden de unos nanómetros hasta decenas de micrones. En el caso de ser nanométricas, la medición se encuentra ampliamente limitada ya que las técnicas que se requieren deben ser muy sensibles.

2.7 Tipos de corrosión

La corrosión puede ocurrir mediante diversos mecanismos y presentar diferente morfología, generalmente característica de cada uno de ellos. Dentro de los tipos más comunes se encuentran: generalizada, de tipo galvánica, por picado, corrosión intergranular, corrosión asistida por efectos mecánicos, entre otros.

Es importante introducir dos clases principales: la corrosión uniforme, o generalizada, y la corrosión por picado, o localizada. En el caso del tipo uniforme las reacciones electroquímicas ocurren sobre toda la superficie del metal y, en principio, a una velocidad similar. Desde el punto de vista técnico se considera la forma de corrosión más leve. Si se tiene en cuenta que en toda la superficie ocurren los mismos efectos de manera simultánea se podría estimar la pérdida de material. En el caso de corrosión por picado se observa la falla de la película pasiva en presencia de un medio agresivo y, cuando se produce, quedan expuestas áreas de material pequeñas llamadas picaduras, que poseen una alta velocidad de corrosión. [12]

En las siguientes figuras (Fig. 9 y 10) se puede observar un esquema de los dos tipos de corrosión mencionados:

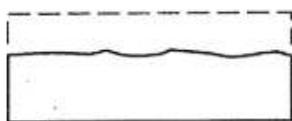


Figura 9. Corrosión uniforme



(a)

(b)

Figura 10. Corrosión por picado. (a) Vista superior (b) Corte transversal

2.8 Mecanismos de corrosión en concreto

La falla de una estructura de concreto puede ocurrir inesperadamente y de forma anticipada por corrosión de la barra de refuerzo de acero al carbono. Por esta razón es de gran importancia estudiar los posibles mecanismos de degradación presentes.

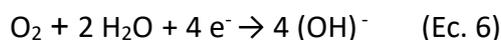
La corrosión del concreto en las inmediaciones marinas puede ocurrir por estar en contacto directo con el agua o por la presencia de agentes agresivos en el ambiente.

El hormigón otorga protección de doble naturaleza a la barra de refuerzo: por un lado es una barrera física que la separa del medio ambiente y, por el otro, el líquido que está encerrado en la red de poros y capilares es muy alcalino y permite la formación de una película pasiva sobre su superficie. [13] Este líquido es llamado solución de poros. Se forma cuando estos están impregnados de agua y se disuelven hidróxidos de sodio y potasio presentes por las reacciones de hidratación ocurridas. Si el hormigón es de buena calidad esta solución tendrá un pH entre 12.5 y 13.5 debido a los productos alcalinos disueltos. La película protectora estaría compuesta por Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , que actúa como barrera y permite que la velocidad de corrosión sea muy lenta siempre y cuando se mantenga intacta. [14]

Sin embargo, la falla y deterioro de los materiales puede ocurrir de manera temprana cuando se trabaja en medios agresivos y/o contaminados por determinados agregados. El problema se presenta, por ejemplo, cuando hay presencia de iones cloruro en un 0.4% en peso de cemento, ya que la protección se ve disminuida. Esto también sucede cuando hay carbonatación y el pH de la solución de poros desciende entre 9-11 y cuando precipita carbonato de calcio en la estructura (carbonatación). Bajo estas condiciones el número de defectos en la película pasiva aumenta y, por consiguiente, la corrosión localizada ocurre fácilmente si la concentración de agentes agresivos es la suficiente. En el caso de estudio, ya que se evalúa el comportamiento de estructuras de concreto que se encuentran en zonas marítimas, se considera que las especies nocivas son tanto los iones cloruro como el CO₂. Por esta razón, lo óptimo sería que el concreto sea lo más compacto posible para retardar el ingreso de agentes agresivos, puesto que una menor porosidad dificulta su difusión a través del material. Entonces se requeriría un tiempo mayor para alcanzar la concentración crítica a la que la pasividad de la barra de refuerzo se ve afectada y se da inicio a la corrosión localizada.

El picado es un tipo de corrosión en que una zona específica del material es atacada. Las picaduras que lo conforman se pueden producir por la falta de homogeneidad local en la superficie del metal, la pérdida local de pasividad, la ruptura mecánica o química de un recubrimiento de óxido protector, la formación de una celda de concentración de iones metálicos u oxígeno bajo un depósito sólido (corrosión en grietas), entre otros.

En un electrolito con base acuosa que contiene iones cloruro y moléculas de oxígeno, los cloruros migran hacia el fondo de la picadura en donde ocurre la reacción anódica para formar compuestos de hierro solubles. Las moléculas de oxígeno reaccionan sobre la superficie del metal, donde ocurre la reacción catódica. Los electrones se mueven de la zona anódica a la catódica por el metal que es conductor. De esta manera se presentan las siguientes reacciones:



donde el ácido que se forma al fondo de la picadura, aumenta la acidez del medio.

Este proceso se ve representado en la siguiente figura (Fig. 11):

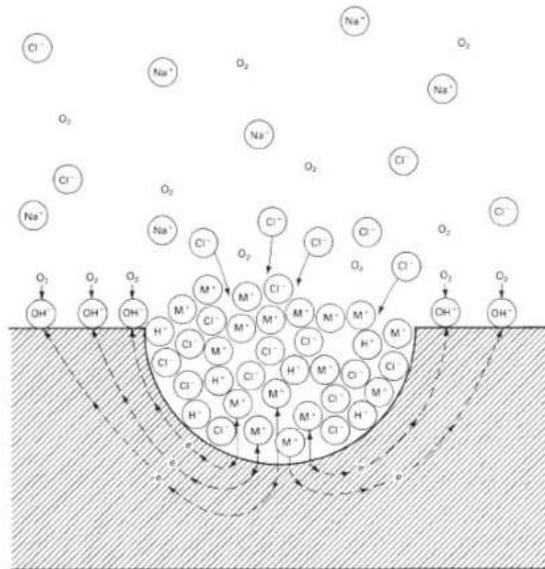


Figura 11. Proceso auto-catalítico que ocurre en las picaduras. El metal (M) es atacado localmente por una solución aireada de cloruro de sodio (NaCl). La reducción de oxígeno se da en las superficies adyacentes.

Una vez que la picadura se vuelve estable, salvo cambios drásticos en el medio ambiente, penetra en el metal a un ritmo cada vez mayor mediante un proceso auto-catalítico. Es decir, un proceso auto-alimentado. La disolución, en este caso, es rápida dentro de la picadura y produce un exceso de cargas positivas en el área, por lo que se genera migración de iones cloruro. Por lo tanto, en la picadura hay una alta concentración de cloruros metálicos (FeCl_2) y, como resultado de la hidrólisis, una disminución del pH que estimula la disolución. El proceso se acelera con el tiempo y es auto-propagante. La reducción catódica de oxígeno se da en superficies adyacentes. Por lo tanto, las picaduras aisladas protegen catódicamente la superficie metálica circundante. [15, 16]

En la siguiente figura (Fig. 12) se puede observar esquemáticamente el mecanismo de corrosión por cloruros en concreto:

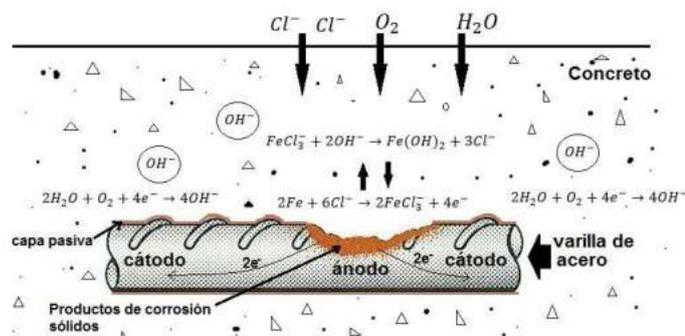
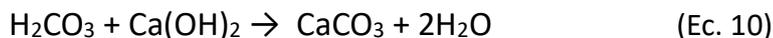


Figura 12. Corrosión de barra de acero al carbono en concreto por cloruros

Por otro lado, el dióxido de carbono presente en el aire ingresa a la masa del hormigón a través de los poros interconectados con el exterior. Al quedar disuelto en la solución que los impregna pasa a ser una especie agresiva importante cuando se trata de concreto. En presencia de

agua los hidróxidos alcalinos, como el hidróxido de calcio, interaccionan con el dióxido de carbono y forman carbonato de calcio. El ácido carbónico neutraliza los álcalis en el agua de los poros del concreto, a través del siguiente proceso conocido como carbonatación:



Para que se produzca esta reacción debe haber agua, preferentemente con una humedad relativa entre 50-60%. Cuando el hormigón tiene sus poros capilares saturados el CO_2 no puede ingresar y no se origina la carbonatación.

Este es considerado como otro mecanismo de vulnerabilización del sistema. Es un proceso agresivo que puede generar la contracción y agrietamiento del cemento, debido a que afecta sus propiedades mecánicas. A partir de estas reacciones, el pH del sistema disminuye y se descompone la película protectora de las barras de refuerzo en toda la superficie. Esto conduce a la corrosión generalizada. Es por ello que el concreto carbonatado, en comparación con aquel en condiciones regulares, es mucho más susceptible a la corrosión generalizada.

Este fenómeno se puede ver de manera representativa en la siguiente figura:

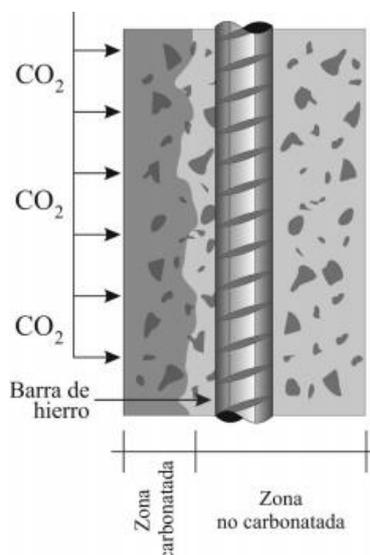


Figura 13. Representación de la carbonatación en concreto

A partir del ingreso de dióxido de carbono en los poros del concreto, entonces, ocurren las reacciones químicas mencionadas (Ec. 6) que disminuyen el pH a valores menores que 9 y la barra ya no se encuentra en estado pasivo.

La carbonatación puede ser testeada en la superficie del concreto mediante la técnica colorimétrica de teñido con un indicador. Para ello se utiliza la fenolftaleína en solución alcohólica al 1%. El rango de variación de color se encuentra entre pH 8.2 y 9.8. El hormigón no carbonatado

adopta un color fucsia. Por lo tanto en la Imagen 1 se puede apreciar la diferencia entre un concreto en buenas condiciones y otro carbonatado. [17]

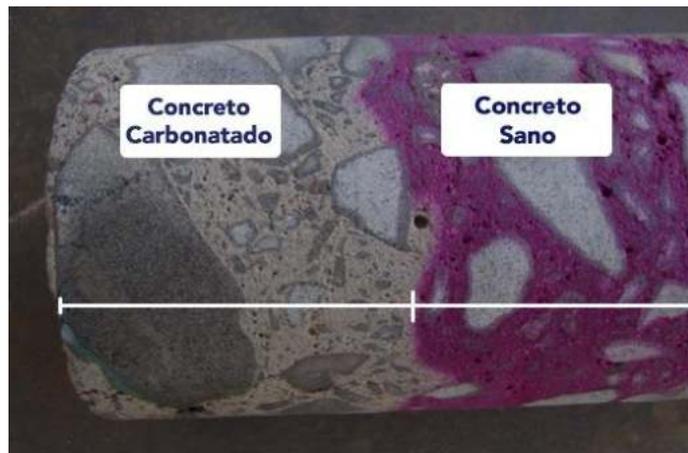


Imagen 1. Resultado de técnica colorimétrica con fenolftaleína para exponer la posible carbonatación de la muestra.

2.9 Inhibidores de la corrosión

El control de la corrosión, como se dijo anteriormente, es una inversión importante de capital. Se puede llevar a cabo mediante recubrimientos, selección de materiales óptimos, uso de inhibidores, protección anódica o catódica, entre otros.

En este proyecto final se estudian los inhibidores de corrosión. Estos son sustancias que agregadas en pequeñas cantidades a un medio corrosivo disminuyen su agresividad, es decir, reducen la velocidad de corrosión. Por ende, se prolonga la vida útil del material en una determinada condición de manera sencilla y, generalmente, a un bajo costo. Lo más común es adicionar el inhibidor junto con el agua que se mezcla con el concreto.

Su eficiencia depende del medio en que se aplique, ya que esta es calculada a partir de la velocidad de corrosión del medio sin inhibidor y luego de agregar el inhibidor. Se puede expresar como:

$$\text{Eficiencia del inhibidor (\%)} = 100 * \frac{VC \text{ sin inhibidor} - VC \text{ con inhibidor}}{VC \text{ sin inhibidor}} \quad (\text{Ec. 11})$$

siendo VC la velocidad de corrosión.

En la mayoría de los casos la eficiencia aumenta al agregar inhibidor en mayor proporción.

Los inhibidores de corrosión se clasifican según su actividad en anódicos y catódicos [18], según retarden las reacciones anódicas o catódicas respectivamente. Algunos compuestos influyen

en ambos tipos de reacciones y se los llama mixtos. Según su origen se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos.

La acción de un inhibidor consiste en que sus iones o moléculas interactúen con la superficie del metal. Así, crean una interfase metal-inhibidor-solución que disminuye la velocidad de corrosión por diversos mecanismos. En la Figura 14 se presentan los diferentes mecanismos de inhibición y se muestran los casos: con y sin inhibidor de los tipos anódico, catódico y mixto.

Los inhibidores anódicos actúan sobre áreas anódicas y bloquean los sitios activos. El potencial de la superficie se eleva y es llevado a la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix, es por eso que se pasiva. Esto se logra por la acumulación de productos de corrosión en la película protectora. Los agentes más comunes son aniones oxidantes, NO_2^- , CrO_4^{2-} , etc. Sin embargo, la desventaja es que si su concentración es insuficiente se produce la pasivación parcial de la superficie. Es decir, hay zonas no pasivadas que se corroen a una mayor velocidad que en ausencia de inhibidor. Como consecuencia se da lugar a un picado intenso. En la Figura 14 se observa un aumento en el potencial de corrosión en la solución que posee un inhibidor de tipo anódico en comparación al que no se le agregó ningún agente.

Los inhibidores catódicos son aquellos que pueden provocar tanto una variación en el valor del E_{corr} como en la pendiente de la curva catódica. Un ejemplo es en soluciones neutras, o cercanas, donde la reacción catódica preponderante es la reducción del oxígeno disuelto. Al de-airear estas soluciones, la única reacción disponible en ausencia de otras especies reducibles es la evolución de hidrógeno. El cambio de una a otra reacción corresponde a un cambio en el potencial catódico. Así, la de-aireación puede considerarse como un proceso de inhibición y los agentes secuestrantes de oxígeno son denominados inhibidores. La desoxigenación también tiene un efecto sobre la polarización del cátodo y, por lo tanto, en la pendiente de la curva catódica. En la figura 14 se observa una disminución del potencial de corrosión en la representación gráfica junto a un cambio en la pendiente de la curva catódica, con respecto a cuando no hay presencia del inhibidor.

Los inhibidores mixtos tienen un efecto en ambas reacciones, anódico y catódico. En la Figura 14 se puede ver que no hay un cambio en el potencial de corrosión, aunque sí lo hay en la pendiente de las dos curvas.

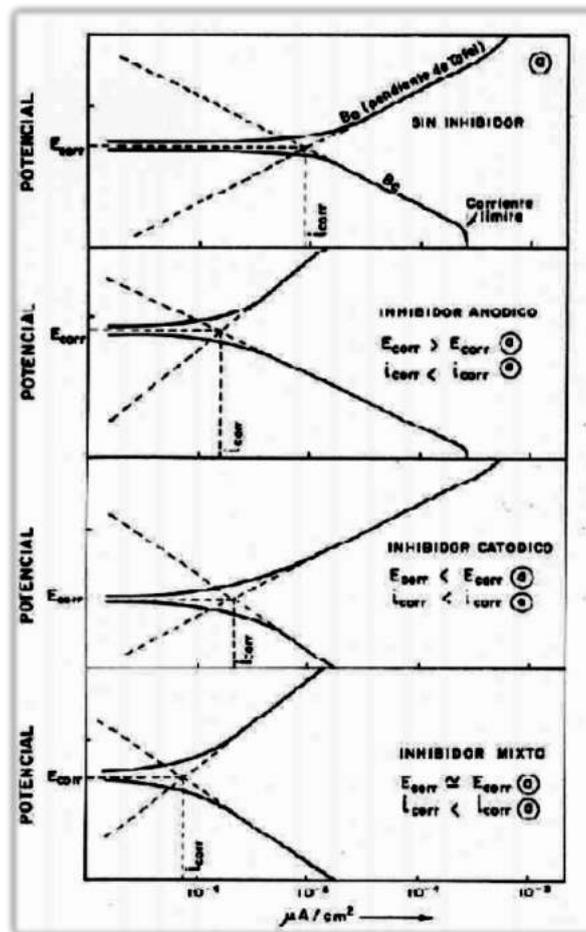


Figura 14. Esquematización de la acción de los distintos tipos de inhibidores en comparación con el sistema sin control de la corrosión

Además, los inhibidores pueden ser clasificados como: pasivantes, catódicos, óhmicos, inductores de precipitados y de fase vapor. [18, 19]

Los inhibidores pasivantes son en general de tipo anódico. Pueden pasivar al metal en presencia o en ausencia de oxígeno. Funcionan por cubrir selectivamente los sitios anódicos de la superficie del metal. El mecanismo de inhibición se basa en la adsorción de la sustancia, que permite una alta circulación de densidad de corriente para que se alcance el estado pasivo y, por ende, se forme un óxido protector. En los diagramas esto se observa como un aumento en el E_{corr} y una disminución de i_{corr} . De todas maneras hay valores de concentración mínimos que, si no se cumplen, la velocidad de corrosión de incrementa de forma localizada. Aniones no oxidantes fosfato y molibdato son ejemplos de los que pasivan al metal en presencia de oxígeno, mientras que aniones oxidantes nitrito y nitrato lo son de los que lo hacen en ausencia de oxígeno.

Los inhibidores catódicos disminuyen la velocidad de la reacción de reducción del sistema. Esto se logra por bloqueo de los sitios catódicos mediante precipitación. Hay tres categorías: venenos catódicos, precipitados catódicos y secuestrantes de oxígeno. Los primeros interfieren en reacciones catódicas, como la reducción de hidrógeno; por ejemplo los iones de calcio, magnesio y

zinc. Algunos venenos se adsorben sobre la superficie del metal, otros se reducen completamente y se depositan como una capa metálica sobre las zonas catódicas. Una gran desventaja es que favorecen la fragilización por hidrógeno, un tipo de corrosión, al inhibir la recombinación de átomos de hidrógeno. En segundo lugar se encuentran los precipitados catódicos, básicamente compuestos por carbonato de calcio y magnesio que precipitan de aguas naturales por un ajuste de pH. Este depende de la composición de agua natural y se lo relaciona con un índice que expresa la tendencia de un agua natural a depositar CaCO_3 . En tercer lugar se encuentran los secuestrantes de oxígeno, que lo eliminan mediante reacción química.

Los inhibidores óhmicos se caracterizan por ser del tipo mixto. Mediante la formación de una capa fuertemente adsorbida en la superficie del metal, tanto física como químicamente, bloquean el desarrollo de las reacciones químicas. Por ende, se reduce la velocidad de corrosión al disminuir la movilidad de las especies iónicas entre los ánodos y cátodos de dicha superficie. Una de sus principales ventajas es que continúa inhibiendo la corrosión aunque se haya dejado de inyectar en el medio agresivo. Las aminas y los sulfonatos son ejemplos de este tipo de inhibidor, las primeras son de tipo catódico y los segundos, anódico.

Los inhibidores por precipitación son sustancias que desarrollan capas gruesas, prácticamente observables a simple vista. Estas se forman por la precipitación de compuestos insolubles. Su efectividad depende de la composición del agua y requiere un cuidadoso control para mantener su eficiencia. Los silicatos y los fosfatos son ejemplos de esta clase de inhibidor.

En último lugar los inhibidores en fase vapor, que son transportados en un sistema cerrado hasta los lugares de corrosión. Se trata de compuestos orgánicos que tienen una elevada presión de vapor, a la que volatilizan y adsorben sobre todas las superficies metálicas en un volumen cerrado. Una vez adsorbidas pueden, por ejemplo, neutralizar la humedad o promover la formación de películas pasivas. En general protegen mediante múltiples medios de acción. Aumentan así la resistencia del metal a la corrosión atmosférica. Se debe asegurar que la presión de vapor sea lo suficientemente alta para saturar rápidamente el espacio de vapor accesible, aunque no en exceso como para que se fugue por alguna grieta. Además, debe tenerse en cuenta que se trata de compuestos específicos para un metal, ya que de utilizarse con un metal equivocado podrían producir una aceleración del ataque corrosivo.

2.9.1 Selección del inhibidor

Generalmente la elección de estas sustancias químicas depende de varios parámetros, como por ejemplo: el medio, la accesibilidad a diferentes tipos de inhibidores, las posibilidades económicas, el efecto que tengan sobre el sistema global, entre otras razones. Muchas veces se utiliza una mezcla comercial de inhibidores.

Dentro de todos los compuestos químicos encontrados en literatura con propiedades inhibitorias sólo algunos son utilizados en la práctica. Esto se debe a que la selección de un inhibidor

no es trivial y depende de los factores que afecten al sistema evaluado. Un aspecto muy importante es su compatibilidad con el sistema, ya que no tienen el mismo efecto sobre todos los materiales. Por ejemplo, algunas aminas protegen al acero pero atacan severamente al cobre y al bronce. El inhibidor, en este caso, debe ser totalmente compatible con el concreto y no afectar sus propiedades físico-químicas ni mecánicas. Además, las características deseadas se extienden más allá de las relacionadas simplemente con la protección de metales. Las consideraciones de costo, toxicidad, disponibilidad y respeto al medio ambiente son de alta importancia.

La selección se realiza mediante diversos ensayos de laboratorio. Además de elegir un inhibidor óptimo para el sistema, debe realizarse un ajuste en su dosificación para asegurar una protección adecuada y duradera.

2.9.2 Inhibidores de la corrosión a base de iones fosfato

Los inhibidores que son utilizados generalmente para proteger el acero en hormigón armado poseen iones nitrito en su composición, ya que son los de mejor rendimiento. Sin embargo, son nocivos para la salud. Estos pueden lixiviar, o disolverse de la estructura de concreto, y pasar a las napas de agua potable. Si el agua contaminada es consumida por una persona, pasa a la sangre y se combina con la hemoglobina, formando metahemoglobina. Esto genera una disminución progresiva del oxígeno, que se traduce en fenómenos de asfixia interna. Esta intoxicación es susceptible de ocurrir en niños recién nacidos (entre 0-6 meses) que no tienen aún desarrollado el sistema enzimático para procesar la metahemoglobina. Por ello se produce una metahemoglobinemia o síndrome del bebé azul. [20, 21]

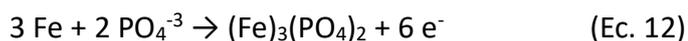
Es por eso que los investigadores buscan materiales y procesos que no dañen significativamente ni a la salud de las personas ni al medio ambiente. A partir del aumento de la conciencia social y ecológica se generaron estrictas regulaciones que llevan a utilizar sustancias “verdes”. Esto quiere decir que son ecológicamente amigables y no contaminan. No obstante, deben también cumplir su objetivo con una mínima eficacia requerida. Esta es la principal razón por la que se ha propuesto el reemplazo de inhibidores compuestos por iones nitrito por unos que contengan iones fosfato en su composición química. Estos últimos no son dañinos ni para la salud ni la naturaleza.

Los iones fosfato tienden a reaccionar con iones metálicos y formar compuestos insolubles que pueden depositarse en la superficie del sustrato y disminuir su velocidad de corrosión. Los inhibidores que tienen por base de su composición fosfato han demostrado [2, 22] su carácter inhibitorio frente a la degradación de las barras de acero en algunos tipos de hormigón, pero no concretamente en uno fuertemente carbonatado, que es el propósito de este trabajo.

Hay escasos trabajos en bibliografía que evalúan la acción de este inhibidor en soluciones simuladoras de poros. [23-26] Según estudios previos se ha visto que los iones fosfato como

inhibidores tienen un comportamiento tanto anódico, como catódico o mixto. Algunos autores [22] los clasificaron como anódico no oxidante, siendo efectivo sólo en presencia de oxígeno. [23, 24, 27, 28] Se ha observado [23], que cuando hay iones cloruro e inhibidor base fosfato, los valores de potencial de picado se desplazan hacia valores más nobles. Por otro lado, otros autores [23, 29] sugirieron que es un inhibidor catódico cuando la relación $[\text{PO}_4^{-3}] / [\text{Cl}^-]$ es baja y mixto si es alta. Las curvas de polarización muestran que, para el acero sin inhibidor, las curvas catódicas se controlan mediante el transporte de oxígeno disuelto cerca de la superficie del metal. Por el contrario, en el caso de la barra de refuerzo con fosfatos se identifica la presencia de una delgada capa de óxido pasiva. Es probable que la etapa que limita la difusión de especies tenga lugar a través de esta. [2, 14, 23-26, 30, 31] Se ha observado que en soluciones simuladoras a pH=9 y pH=13 [23] el efecto inhibidor de los iones fosfato es atribuible a una capa pasiva, probablemente compuesta por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [23, 24, 27, 28]

En una solución de poros que simula un hormigón de buena calidad (pH=13) contaminado con iones cloruro [14] se ha observado un comportamiento ligado a la presencia de una capa pasiva, en la que participan los iones fosfato del inhibidor. Se ha propuesto una estructura doble para la película pasiva: la capa externa estaría compuesta por fosfato férrico y la interna por magnetita (Fe_3O_4). La primera evitaría la degradación de la segunda por acción de los iones cloruro, y limitaría la difusión de oxígeno hacia la interfase metal-óxido. El primer paso en la formación de la película podría relacionarse con la precipitación del fosfato férrico mediante un mecanismo de disolución-precipitación:



Bajo esta capa se podría estar formando una capa protectora de magnetita por un proceso en estado sólido. Esta película de fosfato, que a diferencia de la de Fe_3O_4 es mala conductora, podría retrasar la difusión de oxígeno a través de la doble interfaz. Esto dificultaría el consumo de los electrones producidos por la reacción anódica que tiene lugar en la interfaz película pasiva-metal. Cuando la relación de inhibidor/agente agresivo es $[\text{PO}_4^{-3}] / [\text{Cl}^-]=1$ se observa que los iones fosfato inhiben el picado.

Además, se ha estudiado [2] el efecto de los iones fosfato en una solución simuladora de poros de pH=9 con bajo contenido en carbonatos ($([\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{-2}]) = 0.0315 \text{ mol l}^{-1}$). El acero se encuentra en estado activo bajo estas condiciones. Sin embargo, se incrementa su resistencia al picado en presencia de iones fosfato. Se evaluaron tres relaciones inhibidor/agente agresivo: $[\text{PO}_4^{-3}] / [\text{Cl}^-] = 0.2, 0.6$ y 1 . Se ve a partir de las curvas de polarización que a mayor relación $[\text{PO}_4^{-3}] / [\text{Cl}^-]$ hay una capa superficial cada vez más resistente al picado. A partir de ensayos de EIS se ve que al aumentar esa relación la película es más compacta y protectora. En el caso de $[\text{PO}_4^{-3}] / [\text{Cl}^-] = 1$ el acero se mantiene pasivo luego de 30 días de inmersión, con una eficiencia superior al 99%. En cambio, para relaciones de 0.6 y 0.2 se detecta ataque localizado en la superficie.

En el presente trabajo se estudia el efecto de los iones fosfato a pH=9, cuando el acero se encuentra pasivo debido a un alto contenido de carbonatos ($([\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{-2}]) = 0.315 \text{ mol l}^{-1}$). La

presencia de una película pasiva podría influir en el mecanismo de acción del inhibidor, así como en su correcta dosificación para el diseño de estructuras duraderas. Para poder seleccionar las dosificaciones de mayor efectividad sería de gran utilidad proponer un mecanismo de acción del inhibidor en las condiciones agresivas evaluadas.

2.9.3 Análisis del aspecto económico

La ciudad de Mar del Plata se encuentra situada en las cercanías del mar y, por lo tanto, está altamente expuesta a agentes agresivos como los iones cloruro. Como fue mencionado anteriormente, el acero de refuerzo de las estructuras de hormigón es altamente susceptible a estos iones. Estos no sólo están presentes en el ambiente sino en los materiales que componen sus edificios.

Durante muchas décadas, la arena que se utilizaba como agregado fino para obtener la mezcla de concreto provenía de la playa, no era purificada y estaba contaminada por iones cloruro procedentes del mar. Por esta razón las estructuras de hormigón fabricadas ya poseían agentes agresivos en su composición. Los edificios construidos estaban expuestos, además, a una atmósfera con iones cloruro, por tratarse de una ciudad costera. Gracias a estas dos condiciones agresivas la susceptibilidad a la corrosión era muy grande. En la actualidad los procesos son mucho más controlados y, por ejemplo, la arena que se utiliza está purificada según normas. Por ello no hay iones presentes directamente en la mezcla de hormigón. Sin embargo hay aún en la ciudad edificios que, por su antigüedad, pudieron haber sido fabricados con arena no purificada y están más expuestos a la corrosión de su estructura. Además, durante el auge de la industria de la construcción en la década del '70 en Mar del Plata, era habitual el uso de cloruro de calcio como acelerador de fraguado. Este compuesto adicionaba iones cloruro y su empleo está actualmente prohibido por las reglamentaciones vigentes.

El daño generado por la corrosión impacta principalmente a los aspectos económicos, ambientales y de seguridad. Anteriormente se mencionó que la corrosión trae aparejado un carácter económico importante por sus altos costos. Por lo tanto se busca disminuir los gastos asociados a su control y prevención. Según la NACE (Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión) en el año 2014, en Estados Unidos, los gastos relacionados con la corrosión alcanzaron los 276 mil millones de dólares. Esto es aproximadamente el 3.1 % del PBI (Producto Bruto Interno).

Vista la importancia financiera de esta problemática es fundamental la elección del método de protección. En general se prefiere aquel que represente un menor costo para la empresa pero, sobre todo, que posea la mayor eficiencia posible. En el marco de este proyecto se eligió como método de protección el uso de inhibidores. En general, bajo estas condiciones, se suelen elegir los que son a base de nitritos. Pero, como se mencionó anteriormente, no es recomendable por su carácter tóxico. Es por esto que se seleccionaron los iones fosfato como alternativa. Se consideró importante realizar una breve comparación económica entre las dos opciones.

Se ha consultado a proveedores el costo de productos protectores de la corrosión pero, por políticas de la empresa, no les ha sido posible divulgar información acerca de su formulación. Es por ello que se decidió realizar una comparación cualitativa, cuyo resultado dio una noción aproximada de la diferencia de precio entre ambas sustancias. Se consultó a una empresa química argentina, de la provincia de Buenos Aires, SeasingLab. Se cotizaron los valores de los siguientes compuestos: el nitrito de sodio (NaNO_2) y el fosfato de sodio dibásico (Na_2HPO_4). El nitrito de sodio tiene un costo de 1606 \$/kg y el fosfato de sodio de 2025 \$/kg.

Estos son resultados alentadores, ya que si bien el fosfato es un 26% más caro que el nitrito no es una diferencia notable, sobre todo si se tiene en cuenta que se trata de una alternativa “verde”. Por lo tanto se podría decir que, económica y ecológicamente, es un buen reemplazo para los inhibidores comerciales que contienen nitritos.

Además, al estudiar el mecanismo de acción de los inhibidores de corrosión será posible la correcta dosificación y aplicación de los mismos, con el objetivo de lograr estructuras duraderas y reducir los costos de reparación.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de electrodos

Los electrodos fueron construidos a partir de rodajas de acero al carbono (Mn 0.635%, C 0.299%, Si 0.258%, Cu 0.227%, otras impurezas 0.245%) que representan las barras de refuerzo que se encuentran en el interior de una estructura de hormigón armado. El área expuesta del metal es 0.503 cm². Las muestras fueron incluidas en rodajas cilíndricas de policloruro de vinilo (PVC) utilizando resina epoxi. Previamente se colocó un contacto eléctrico al dorso de cada una de ellas. Los electrodos fueron pulidos hasta un grado 1000 de papel lija. En la siguiente figura (Fig. 13) se puede observar esquemáticamente el electrodo resultante con el cual se trabajó.

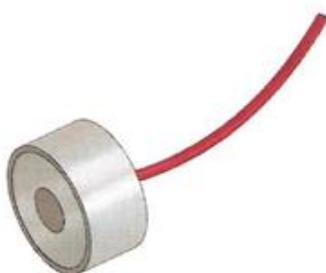


Figura 15. Esquema del electrodo de trabajo

3.2 Composición del electrolito

Para llevar a cabo los experimentos se utilizó como base una solución carbonatada fuerte (SCF) de pH=9 que simula la composición de un hormigón carbonatado, es decir, un hormigón poroso de calidad media. La solución [SCF] está compuesta por 0.015 mol l⁻¹ de Na₂CO₃ y 0.3 mol l⁻¹ de NaHCO₃, de manera tal que ([HCO₃⁻] + [CO₃H⁻]) = 0.315.

Para simular un hormigón carbonatado contaminado con cloruros se incorpora 0.1 mol l⁻¹ NaCl a SCF ([SCF + 0.1 Cl⁻]).

Para evaluar la eficiencia de Na₂HPO₄ como inhibidor se analizaron soluciones contaminadas con cloruros con tres concentraciones distintas de Na₂HPO₄: 0.02 mol l⁻¹, 0.06 mol l⁻¹ y 0.1 mol l⁻¹. Por lo tanto, las condiciones planteadas fueron las siguientes: [SCF + 0.1M Cl⁻ + 0.02 PO₄H⁻], [SCF + 0.1M Cl⁻ + 0.06 PO₄H⁻] y [SCF + 0.1M Cl⁻ + 0.1 PO₄H⁻]. Estas serán mencionadas como [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh], [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh], respectivamente.

3.3 Celda de tres electrodos

Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos para realizar ensayos electroquímicos y así evaluar el comportamiento del acero al carbono en condiciones de diferente agresividad. Se usó como referencia un electrodo Hg/HgO con solución KOH 1 mol l⁻¹ (MOE, E = 0.123 V vs SHE) y un electrodo de platino (Pt) de área suficientemente grande como contra-electrodo. Los potenciales resultantes de los ensayos se expresaron respecto al electrodo de referencia. En la siguiente figura (Fig. 16), se puede observar un esquema que representa la celda electroquímica de tres electrodos utilizada.

Siendo:

ET: Electrodo de trabajo

ER: Electrodo de referencia

CE: Contra-Electrodo

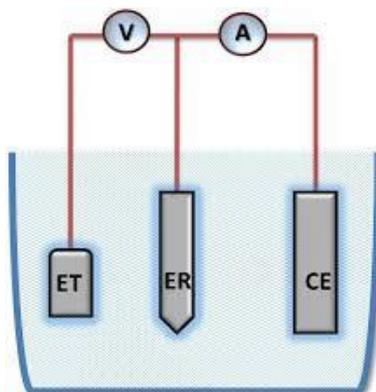


Figura 16. Modelo de celda electroquímica de tres electrodos

3.4 Técnicas de evaluación electroquímica

Los ensayos electroquímicos fueron llevados a cabo con el equipo Voltalab PGZ 100 y Gamry 600.

3.4.1 Voltametría cíclica

Mediante esta técnica se observa el comportamiento de un sistema a medida que se modifica el potencial externo aplicado. Su utilidad recae en la posibilidad de estudiar la composición de las especies que se forman cuando el sistema se oxida o reduce, a lo largo de los diferentes ciclos.

Se evaluó el comportamiento de las siguientes soluciones: [SCF], [SCF + 0.1 Cl⁻], [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh], [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]. Para ello, el electrolito fue previamente acondicionado durante 10 minutos mediante burbujeo de nitrógeno. Luego se mantuvo al electrodo de trabajo a un potencial de -850 mV por 5 minutos, valor al cual comenzó el barrido anódico que

luego fue revertido a un potencial específico para evitar ataque localizado. La velocidad de barrido fue de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y se realizaron 10 ciclos consecutivos para cada ensayo.

3.4.2 Potencial de corrosión (E_{corr})

Previo a realizar los ensayos de resistencia a la polarización, impedancia electroquímica y picado, se midió el E_{corr} del acero al carbono en cada una de las siguientes condiciones: $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.02 \text{ Inh}]$, $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.06 \text{ Inh}]$ y $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.1 \text{ Inh}]$. Para ello, el electrodo de trabajo fue envejecido en cada solución durante 24 horas. Una vez finalizado el plazo se midió el OCP (potencial a circuito abierto). Se considera que, luego de un día de envejecimiento, el sistema se encuentra estable y el potencial de corrosión es igual al OCP.

3.4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es un método utilizado para caracterizar las propiedades de un sistema en función de una señal alterna de potencial aplicada. Normalmente se aplica una pequeña señal de voltaje y se mide una corriente como respuesta. A partir de ella se pueden estimar los parámetros responsables de la transferencia de carga que se da mediante la interfaz electrodo-solución. Estos están relacionados con la cinética electroquímica como, por ejemplo, la resistencia de la solución, de la capa de óxido, entre otros.

La señal obtenida por esta técnica se compone por una parte real y una imaginaria. Esta depende de las condiciones del sistema electroquímico, ya que se mide su respuesta en función de una perturbación aplicada externamente.

Cuando esta alteración aplicada es un voltaje alterno conocido $V(t)$, y la respuesta es la corriente $I(t)$ resultante, la función de transferencia en el dominio de la frecuencia es la impedancia $Z(\omega)$, que es un número complejo: [32]

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\text{Siendo la perturbación } V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\text{Con frecuencia: } f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (\text{Ec. 15})$$

cuya respuesta es: $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, donde θ es el ángulo de fase entre $V(t)$ e $I(t)$.

Como se dijo anteriormente, la impedancia es una variable compleja donde Z' y Z'' representan la componente real e imaginaria respectivamente:

$$Z(\omega) = Z' + Z'' i, \text{ donde } i = \sqrt{-1} \quad (\text{Ec. 16})$$

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad (\text{Ec. 17})$$

$$Z'' = |Z| \text{ sen } \theta \quad (\text{Ec. 18})$$

El módulo de la impedancia, que indica su magnitud, es $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ (Ec. 19)

En el caso de un elemento resistivo, la impedancia no tiene componente imaginaria, es decir, el ángulo de fase entre la corriente y el potencial es cero. Por lo tanto, $Z_R = R$.

En un capacitor la impedancia no tiene componente real y su componente imaginaria es función de la capacidad y de la frecuencia. La corriente en el capacitor esta siempre 90° fuera de fase con el voltaje. Por ende, $Z_c = 1/\omega C$. Debido a que la impedancia es inversamente proporcional a la frecuencia, a frecuencias altas Z tiende a cero y el capacitor actúa como un corto circuito. Por otro lado, a bajas frecuencias, tiende a infinito y el capacitor actúa como un circuito abierto.

Los elementos corrosivos suelen tener varios tipos de inhomogeneidades y son modelados, en general, usando los elementos de fase constante (CPE, según su nombre en inglés: Constant Phase Elements) en el circuito equivalente, en lugar de representarlos mediante capacitores. Para ellos la impedancia se puede definir como:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (\text{Ec. 20})$$

donde: Q es una constante con dimensiones $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$; y n una constante cuyos valores están comprendidos en el rango $-1 < n < 1$

Q se comporta como:

- Resistencia si $n = 0$, por lo que $\theta = 0^\circ$
- Capacitor si $n = 1$, por lo que $\theta = 90^\circ$
- Impedancia de Warburg, que es la encargada de explicar la difusión, adsorción o desorción de sustancias en la interfase metal/recubrimiento. Esto ocurre si $n = 0.5$ y $\theta = 45^\circ$

Un sistema electroquímico se puede considerar como una impedancia frente a una señal sinusoidal de excitación, entonces, puede representarse con un circuito equivalente capaz de pasar corriente con la misma amplitud y ángulo de fase que el sistema real frente a una señal determinada. Para establecer un circuito equivalente que describa adecuadamente al sistema se debe medir la impedancia sobre un intervalo de valores de frecuencias, para obtener un espectro de impedancia. [32]

En la siguiente figura (Fig. 17) se encuentra representado un circuito equivalente de Randles típico.

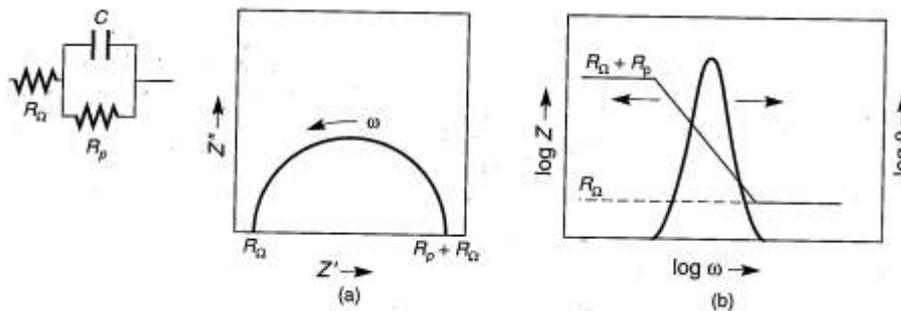


Figura 17. Circuito equivalente de Randles típico con sus respectivos: (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode

En el circuito se representa:

- R_Ω como la resistencia de la solución;
- R_p como la resistencia a la polarización;
- C como la capacitancia en la superficie del metal.

El diagrama de Bode es una representación gráfica que sirve para caracterizar la respuesta en frecuencia de un sistema. Corresponde a dos gráficos en uno, cuyo eje de abscisas es el logaritmo de la frecuencia. En el eje de ordenadas de la izquierda el logaritmo de la impedancia, mientras que el del extremo derecho es el ángulo de fase. En el espectro de este último se ve un pico que corresponde a un capacitor en paralelo a una resistencia.

El diagrama de Nyquist posee en su eje de abscisas la componente real de la impedancia (Z') y en el eje de las ordenadas la componente imaginaria negativa ($-Z''$). Es más complejo que un gráfico Bode, pero es de mucha utilidad. Es muy sensible a los cambios y, además, se pueden reconocer los parámetros de circuitos más comunes directamente del gráfico. En la región de altas frecuencias (hacia la izquierda) se puede obtener el valor de la resistencia de la solución. Por otro lado, en la región de bajas frecuencias (hacia la derecha) se puede extraer el valor de la resistencia a la polarización. Cuanto mayor es este último valor, menor es la velocidad de corrosión. Se puede obtener importante información sobre el mecanismo por la respuesta en frecuencias del electrodo que se corroe.

En el presente trabajo se utiliza el circuito que se muestra en la Figura 18 para caracterizar la película pasiva.

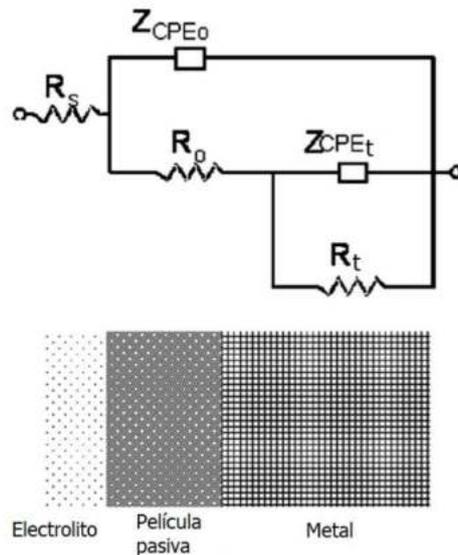


Figura 18. Circuito equivalente que modela la película pasiva en la superficie del metal

donde:

- R_s representa la resistencia de la solución;
- R_o y Z_{CPEo} la resistencia e impedancia de la película de óxido, respectivamente;
- R_t y Z_{CPEt} la resistencia e impedancia de la transferencia de carga en el metal, respectivamente.

A partir de estos ensayos se obtuvieron los espectros de impedancia electroquímica, luego de mantener a la superficie al potencial de corrosión durante 24h. El barrido se efectuó desde 20 kHz a 5 mHz, con una amplitud de 10 mV. El análisis de los datos obtenidos se realizó con el programa Zview®.

3.4.4 Ensayos de Picado

Se realizó, previo a cada medición, el envejecimiento de los electrodos de acero en la solución deseada durante 24 horas, al E_{corr} en condiciones aireadas. El barrido arrancó al E_{corr} y se aplicó una velocidad de barrido de $1 \cdot 10^{-4} \text{ Vs}^{-1}$. Para asegurar un grado de ataque conveniente, el barrido fue invertido a $100 \mu\text{A cm}^{-2}$. El E_{pic} se observaba cuando, al haber nucleación de picaduras, la densidad de corriente aumentaba de forma abrupta.

3.4.5 Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman es una de las que se utiliza para caracterizar la naturaleza de la película pasiva que se genera en la superficie del metal evaluado.

El término espectroscopía hace referencia al estudio de la relación entre una emisión de energía y la respuesta por parte de la materia en la cual ésta incide. En el caso de la luz se puede transmitir, reflejar o dispersar de acuerdo a los diferentes materiales expuestos. Otro factor que afecta la interacción es la longitud de onda de los fotones incidentes.

En el caso de la espectroscopía Raman se observa que una pequeña fracción de luz se dispersa con una longitud de onda diferente a la incidente. Se trata de un efecto débil, ya que sólo el 0,00001% de la luz disipada cambia de color, por lo que el espectrómetro debe tener alta sensibilidad. Esto se debe a que, por la interacción de los fotones con las moléculas y sus vibraciones, se modifica la energía de la onda que incidió en la muestra. A partir del estudio de estas variaciones se pueden extraer resultados muy interesantes sobre la composición química del material.

En cuanto al presente trabajo, esta clase de espectroscopía es útil e importante para determinar la composición de la película pasiva que se deposita sobre la superficie de los electrodos. Sin embargo, como la técnica no es lo suficientemente sensible, si su espesor es muy delgado puede ocurrir que no se vea una respuesta clara.

Se analizaron las muestras estudiadas en los ensayos de picado, mediante el método de espectroscopía Raman. Para ello se obtuvieron espectros en las zonas pasivas y sobre los productos de corrosión.

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando una microsonda Invia Reflex Raman confocal con un láser de 514 nm, con 50 segundos de exposición, dependiendo de la superficie, al 100% de su intensidad y un objetivo de 50X. Se empleó una acumulación y se tomaron varios espectros en distintas zonas de las superficies, con una exposición del láser de 10 μm de diámetro.

En la Tabla 3 se visualizan los valores característicos para distintos compuestos. Se detalla en **negrita** las bandas más intensas.

Tabla 3. Valores característicos de picos en el espectro Raman para distintos compuestos [2, 14, 22, 33, 34]

| ESPECIE | BANDAS | COMENTARIO |
|--|----------------------------|--|
| α -FeOOH | 220, 280, 395, 595 | |
| γ -FeOOH | 245 | |
| δ -FeOOH | 400, 670 | |
| α -Fe ₂ O ₃ | 484, 1315 | |
| γ -Fe ₂ O ₃ | 360, 500, 710, 1450 | Producto más oscuro |
| Fe ₃ O ₄ | 680 | Producto más oscuro |
| PO ₄ ⁻³ | 935 | Entre 900-1000: P-O estiramiento simétrico - Pico intenso |
| PO ₄ ⁻³ | 1007 | 3 picos entre 900-1200: P-O estiramiento antisimétrico – Intensidad débil |
| PO ₄ ⁻³ | 412, 550 | Deformación |
| HPO ₄ ⁻² | 850, 987, 1080 | Especies HPO ₄ ⁻² - Modo de estiramiento antisimétrico |

3.4.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés: X-ray Photoelectron Spectroscopy) es también conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA por sus siglas en inglés: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Es un método que se utiliza para conocer la composición química de la superficie de una muestra. Puede medir la composición elemental, la fórmula empírica, el estado químico y el estado electrónico de los elementos presentes.

En general, se pueden caracterizar los 1 a 10 nm del material que se analiza. Por lo tanto, si la muestra tiene una película superficial se puede obtener información cualitativa sobre su espesor.

Los espectros XPS se obtienen al irradiar una superficie sólida con un haz de rayos X en condiciones de ultra alto vacío (UHV, alrededor de 10⁻⁹ mbar). Esto genera la emisión de fotoelectrones que, una vez que están en vacío, son recolectados por un analizador de electrones que mide su energía cinética. A partir de ello se produce un espectro de la intensidad (número de fotoelectrones expulsados versus tiempo) en función de la energía de enlace, que es la que tienen los electrones antes de abandonar el átomo. Cada pico de energía en el espectro corresponde a un elemento específico. Se los puede identificar a todos, excepto al hidrógeno y al helio. [35, 36]

Una vez que se obtiene el espectro se procesan los datos mediante el uso de un software específico. Luego, se comparan los valores resultantes para cada elemento con los tabulados en manuales o publicaciones científicas, bajo condiciones de pH similares para sistemas semejantes al evaluado.

En la siguiente imagen se puede observar esquemáticamente el funcionamiento del método de caracterización descripto.

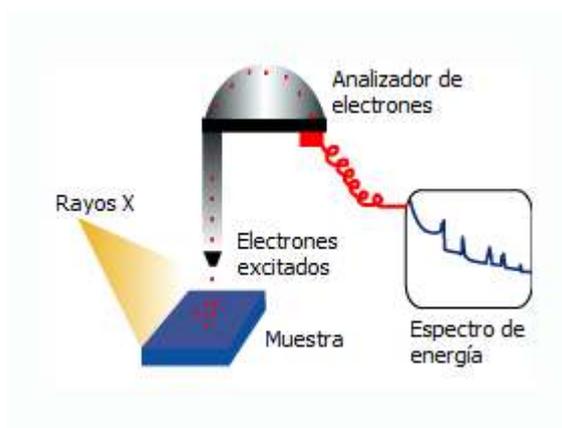


Imagen 2. Esquema de funcionamiento del método XPS

Además de identificar los elementos de la muestra, la intensidad de los picos puede indicar qué cantidad hay de cada uno. Cada área de pico es proporcional al número de átomos de cada elemento presentes. La composición química se obtiene calculando la contribución respecto de cada área. Solo se puede evaluar la capa más externa, por lo que se debe tener en cuenta que esta no es homogénea y la composición difiere de la del centro del material.

Como esta técnica proporciona información extremadamente ponderada de la capa más externa, es inevitable que los datos medidos sufran contaminación de la superficie. Esta es una dificultad que trae asociado el método.

Para que la película sea lo suficientemente gruesa, las muestras fueron envejecidas durante 7 días al OCP. Los espectros de XPS fueron obtenidos mediante un XPS K-Alpha+ Thermo Fisher Scientific. Fueron registrados entre los 0 - 1100 eV de energía de enlace, de pasos de 0.1 eV y un paso de banda de 50 eV. El tiempo total de adquisición fue de 17.1 s y el tamaño del spot de 400 μ m. El software utilizado para el procesamiento de datos fue XPSPEAK 4.1. Los espectros fueron corregidos al utilizar la energía de enlace del C1s como referencia (284.5 eV [37]).

CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Ensayos electroquímicos realizados sobre el metal libre de óxidos

4.1.1 Voltametrías cíclicas

La Figura 19 presenta el primer ciclo de las voltametrías cíclicas realizadas bajo las siguientes condiciones: [SCF], [SCF + 0.1 Cl⁻] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]. Se identificaron los principales picos y los compuestos a los que pueden ser adjudicados en SFC. Estos se presentan en la Tabla 4.

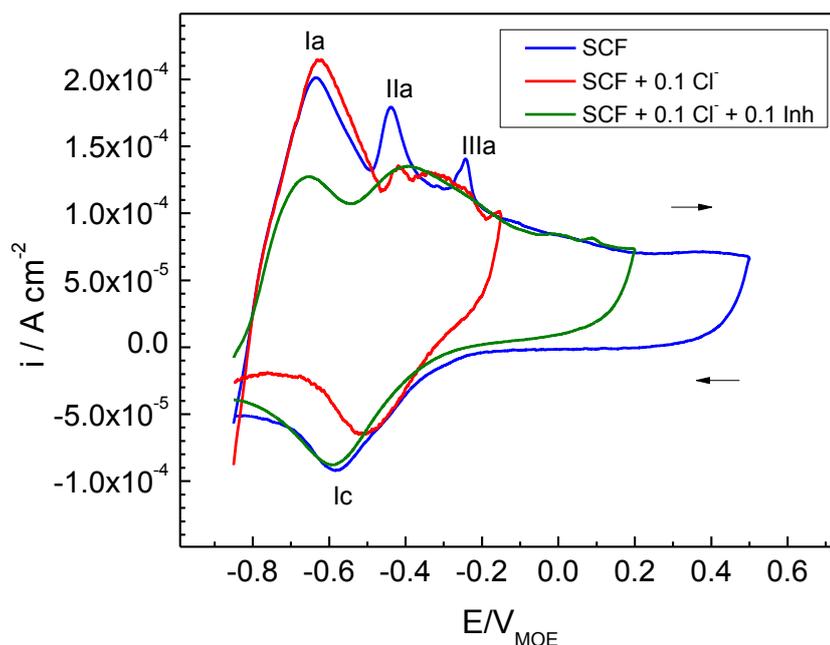


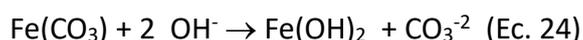
Figura 19. Primer ciclo de los voltamogramas realizados para cada condición

Tabla 4. Valores de los picos asignados (E / V_{MOE}) y las especies a las que corresponden condiciones a SFC.

| Pico | Posición / V_{MOE} | Asignación |
|------|----------------------|--|
| Ia | -0,63 | Fe(OH) ₂ ; Fe ₃ O ₄ y FeCO ₃ |
| IIa | -0,44 | α -FeOOH; δ -FeOOH y Fe(OH) ₃ |
| IIIa | -0,24 | Fe(OH) ₃ ; γ -FeOOH |
| Ic | -0,58 | Reducción de Fe(II) y Fe(III) |

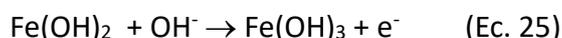
En el caso de la condición [SCF] se observaron tres picos anódicos. La posición de estos picos puede ser atribuida a compuestos que contienen Fe(II) y Fe(III) de acuerdo con el diagrama de Pourbaix para hierro (Fe/H₂O), debido a que la posición de los picos depende del valor de pH. [31, 38-40]

El primer pico, a -0,63 V (Ia), se puede atribuir a la formación de ciertas especies como Fe(OH)₂ según las siguientes ecuaciones:



También es posible la formación de Fe₃O₄ en esta región de potencial. Sin embargo, la estabilidad de Fe₃O₄ decrece cuando disminuye la concentración de OH⁻. [41]

El pico a -0,44 V (IIa) podría deberse a la formación de compuestos que contienen Fe(III) según:



Por último, el pico con posición en -0,24 V (IIIa) podría deberse a la conversión de Fe(OH)₂ en especies de hidróxido u oxo-hidróxido de Fe(III) distintas que las observadas en (IIa). [40]

Al invertir el barrido a -0.5 V se observó un solo pico en la rama catódica, en -0,58 V (Ic), que se debe a la reducción de los compuestos de Fe(II) y Fe(III). Se pudo determinar que el total de la carga catódica es menor que el de la anódica. Esto podría indicar que los óxidos generados durante el barrido anódico no son completamente reducidos.

Para [SCF + 0.1 Cl⁻], en primer lugar, la ventana de barrido fue más acotada que para la condición anterior, invirtiéndose el barrido a -0.16 V. Esto se debe a la presencia de los iones cloruro, que son agresivos y a un mayor potencial producen corrosión localizada. Se pueden distinguir los tres picos anódicos identificados en el voltamograma de [SCF]. El pico Ia ha presentado una intensidad levemente mayor que para la condición previa. Se ha visto una gran disminución para el pico IIa, y el IIIa se presentó más ancho a -0.33 V. Al invertir la dirección de barrido, la curva catódica presenta un pico ancho y de menor intensidad, pero a un valor de potencial algo más positivo que en [SCF]. Esto podría atribuirse a que, al invertir el barrido a un potencial menor para evitar el ataque localizado, el tiempo que tiene la película pasiva para crecer es menor y, por lo tanto, la carga asociada a la reducción de esta película pasiva también es menor.

En [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh] se pudo invertir el barrido de anódico a catódico a potenciales mayores que en [SCF + 0.1 Cl⁻], aunque no fue posible extender la ventana de barrido hasta 0.5 V

como en [SFC]. Por lo tanto, la adición de iones fosfato como inhibidor se podría considerar beneficiosa, ya que se pudo someter al electrodo a mayores potenciales sin sufrir picado. Solo se han observado dos picos anódicos: Ia a -0.65 V y IIa -0.37 V. La menor intensidad del pico Ia podría indicar que el proceso de pasivación es menos dificultoso en presencia del inhibidor, junto con un cambio de la composición de la película pasiva. Entonces, tanto la posibilidad de ampliar la ventana de barrido y una menor intensidad del pico anódico son indicadores del comportamiento inhibitorio de los iones fosfato. Algunos autores [42] han sugerido que la película pasiva superficial estaría compuesta por una mezcla de óxidos y fosfatos de hierro, mientras que otros han propuesto que solo el $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ estaría presente en la capa protectora. [28]

A continuación, se presentan los voltamogramas correspondientes a las tres condiciones evaluadas luego de diez ciclos.

En la siguiente figura se puede ver la evolución de la condición [SCF]:

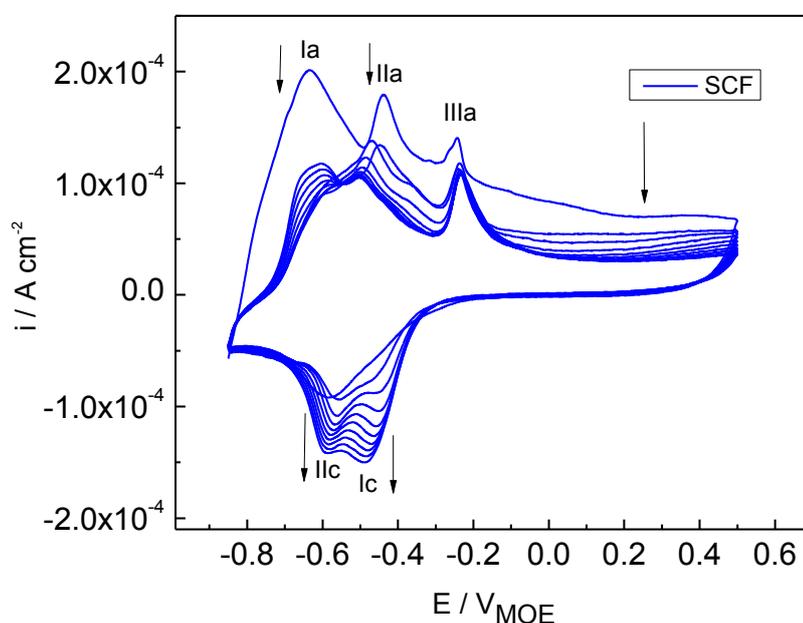


Figura 20. 10 ciclos del Voltamograma de acero al carbono en [SCF]. Las flechas indican si los picos crecen o decrecen en intensidad. Velocidad de barrido: 10 mVs^{-1}

El primer ciclo en una voltametría cíclica es diferente a los ciclos restantes porque se parte de una superficie recién pulida y catódicamente pre-reducida. [40] A medida que los ciclos transcurren y hasta el 6to ciclo la densidad de corriente en la región de pasividad disminuye, esto indica que se favorece la formación de una capa de óxidos más protectora. Se observa que los picos anódicos Ia y IIa decrecen hasta el 6to ciclo, mientras que la intensidad del pico IIIa se mantiene constante. Además, al revertir el barrido, se observan dos picos catódicos Ic a -0.49 V y IIc a -0.59 V que crecen con el número de barridos.

En la Figura 21 se observa la evolución en solución [SCF + 0.1 Cl⁻] a lo largo de los 10 ciclos de voltamograma.

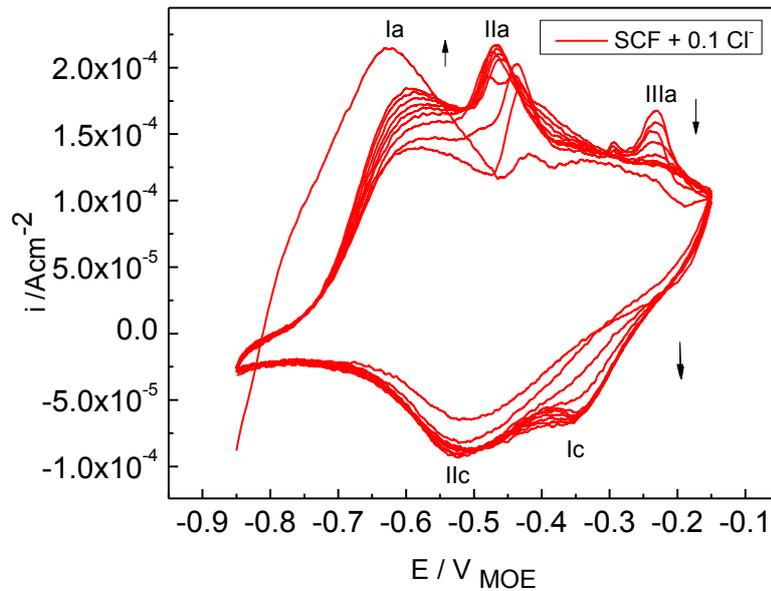


Figura 21. 10 ciclos del Voltamograma de acero al carbono en [SCF + 0.1 Cl⁻]. Las flechas indican si los picos crecen o decrecen en intensidad. Velocidad de barrido: 10 mVs⁻¹

Bajo estas condiciones la intensidad de los picos anódicos Ia y IIa aumenta hasta el 6to ciclo, mientras que la del pico IIIa decrece en intensidad. Los picos catódicos Ic y IIc también aumentan en intensidad hasta el 4to ciclo. A partir del 6to ciclo solo el pico Ia continua creciendo en intensidad.

En la Figura 22 se puede ver la progresión de los voltamogramas en solución [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh] a lo largo de los 10 ciclos de voltamograma.

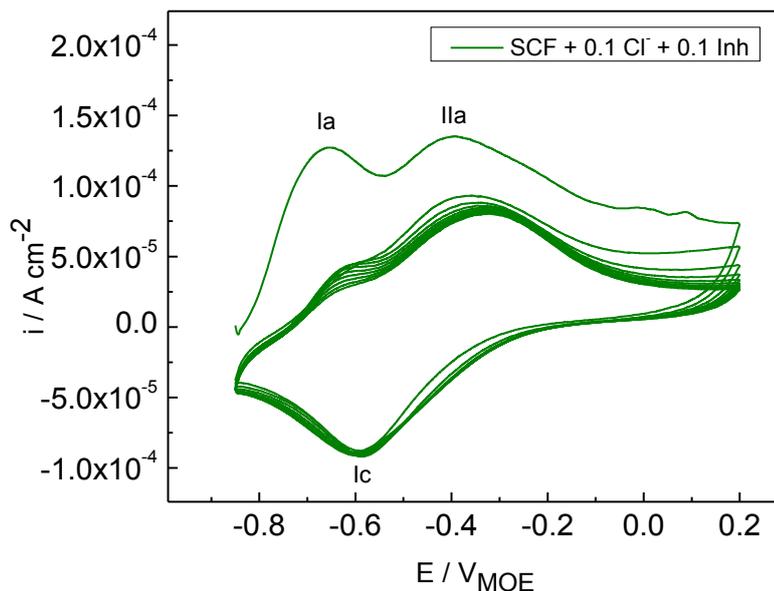


Figura 22. 10 ciclos del voltamograma de acero al carbono en [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]. Velocidad de barrido: 10 mVs⁻¹

Se observa que a partir del segundo ciclo la intensidad de los picos no varía. Esto indicaría que todos los compuestos que se producen durante el barrido anódico son reducidos por completo durante el barrido catódico. Bajo esta condición se obtuvieron las curvas con menor densidad de corriente. Esto, como se indicó anteriormente, podría deberse a la presencia de una película pasiva compacta muy protectora y diferente en composición a las que se desarrollan en [SFC] y [SFC + 0.1 Cl⁻]. [14, 34]

Finalmente, la Figura 23 presenta el décimo y último de los ciclos del voltamograma realizado.

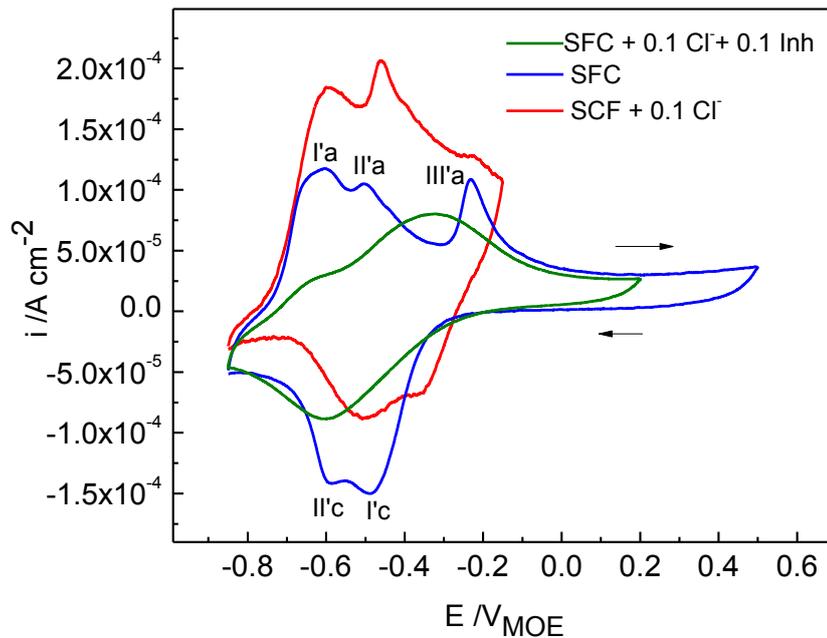


Figura 23. Décimo ciclo de los voltamogramas realizados para cada condición

Luego de 10 ciclos se observa que, la posición de los picos Ia, IIa y III a son similares en valores de potencial comparando [SCF + 0.1 Cl⁻] con [SCF].

La corriente mayor, justo antes de invertir el barrido que se observa en [SCF + 0.1 Cl⁻], indica un proceso de pasivación más dificultoso en presencia de iones cloruro. Además, el barrido se ha invertido en este punto porque de lo contrario, se produce ataque localizado. Esto indicaría la presencia de una película pasiva más inestable y podría tomarse como un indicativo de la agresividad de los iones cloruro en el medio evaluado.

Cuando se incorpora el inhibidor la posición e intensidad de los picos anódicos cambia. Además, la densidad de corriente anódica total es la menor. Esto indicaría que la película pasiva es distinta en composición, y más protectora que la que se desarrolla en [SCF + 0.1 Cl⁻]

4.2 Ensayos electroquímicos realizados sobre el metal pasivo

4.2.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se realizaron los ensayos bajo las siguientes condiciones: [SCF + 0.1 Cl⁻], [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh], [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]. A partir de ellos se pudieron obtener los diagramas Nyquist y Bode (Fig. 24, 25 y 26) que permiten caracterizar el sistema evaluado. Los resultados fueron obtenidos por ajuste de acuerdo al modelo de circuito equivalente propuesto. Los

valores experimentales están representados por símbolos y la aproximación por una línea continua. Además, en la Tabla 5 se presentan los valores obtenidos a partir de los ajustes para cada condición.

El siguiente gráfico es un diagrama de Nyquist en el que se representan los valores de Z imaginario en función de los de Z real:

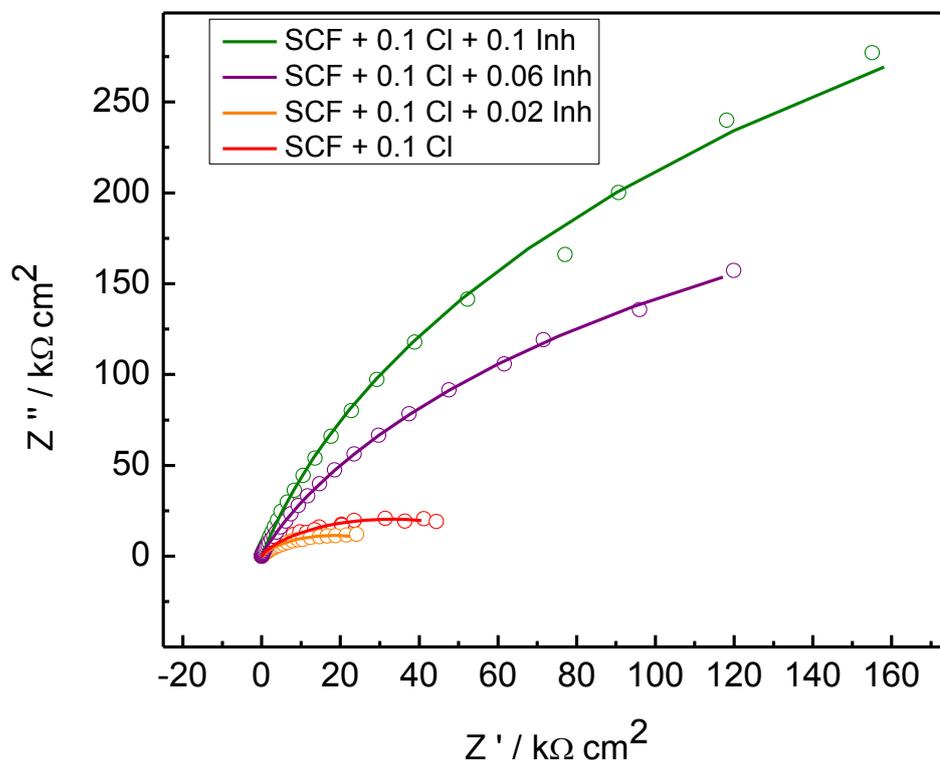


Figura 24. Diagrama de Nyquist de Z imaginario vs Z real. [SCF + 0.1 Cl] (---○---), [SCF + 0.1 Cl + 0.02 Inh] (---○---), [SCF + 0.1 Cl + 0.06 Inh] (---○---), e [SCF + 0.1 Cl + 0.1 Inh] (---○---)

Se observa que la respuesta de los sistemas tiene forma de semicírculo achatado. Este comportamiento podría indicar que hay más de una constante de tiempo. Estas constantes pertenecen a la combinación de las características de resistencia y capacidad que tienen el óxido y la resistencia a la transferencia de carga.

Los siguientes gráficos corresponden a los diagramas de Bode, que muestran el comportamiento de la fase y el logaritmo del módulo de Z ($|Z|$) en función del logaritmo de la frecuencia.

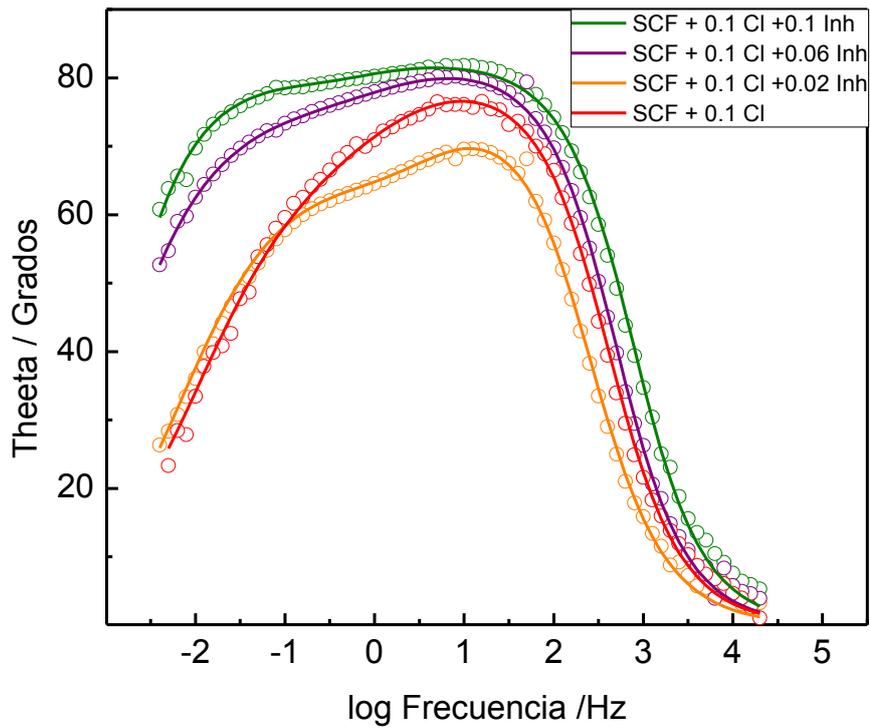


Figura 25. Diagrama de Bode de fase vs. Log frecuencia. [SCF + 0.1 Cl] (---○---), [SCF + 0.1 Cl + 0.02 Inh] (---○---), [SCF + 0.1 Cl + 0.06 Inh] (---○---), e [SCF + 0.1 Cl + 0.1 Inh] (---○---)

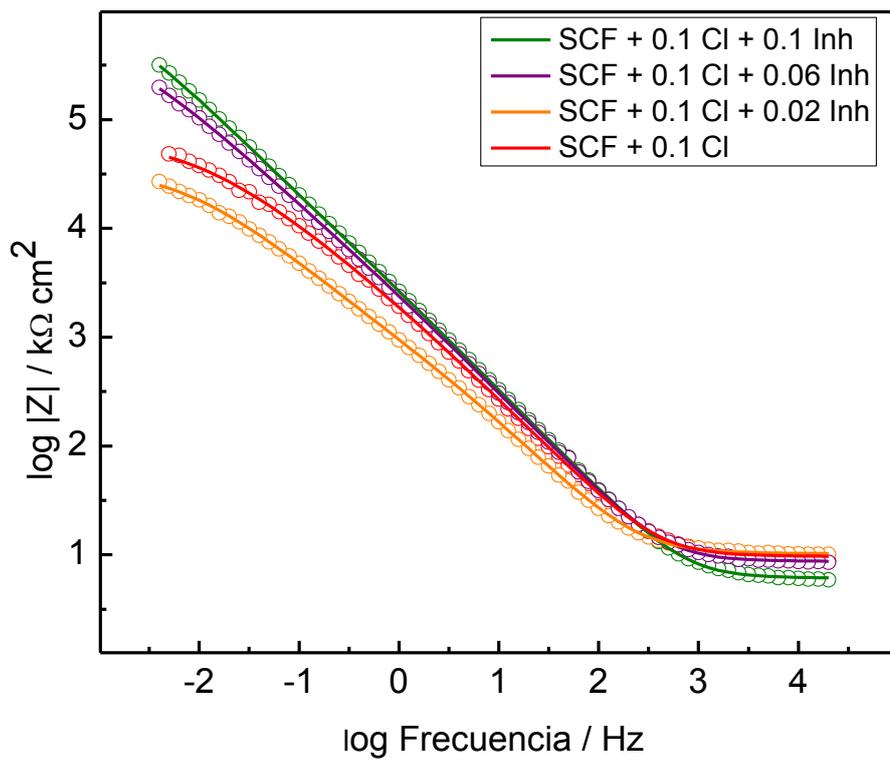


Figura 26. Diagrama de Bode de Log del módulo de Z vs. Log frecuencia. [SCF + 0.1 Cl] (---○---), [SCF + 0.1 Cl + 0.02 Inh] (---○---), [SCF + 0.1 Cl + 0.06 Inh] (---○---), e [SCF + 0.1 Cl + 0.1 Inh] (---○---)

En la Figura 25 se puede ver que el máximo de la curva es ancho, esto indica que se trata de dos máximos superpuestos. Por lo tanto, se puede decir que hay dos constantes de tiempo y se verifica lo observado en el diagrama de Nyquist. Este resultado justifica la elección del circuito equivalente que se propuso (Fig. 18, Sección 3.4.3) para realizar el ajuste. Además, se ve que a mayor contenido de fosfatos el ángulo del máximo tiende a valores cercanos a 90°. Esto refleja la característica capacitiva de la película de óxido.

En la Figura 26 se puede ver que a partir de las condiciones [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh] hay un aumento del valor de |Z|. Esto muestra que hay una mayor resistencia a la polarización y, por ende, la película formada es más resistiva y protectora que en los otros casos.

Tabla 5. Parámetros optimizados que ajustan los datos de las Fig. 31, 32 y 33 al circuito equivalente propuesto (Fig. 18, Sección 3.4.3)

| SCF | [Cl ⁻]/[OH ⁻]=10000 | | | |
|--|---|------|------|------|
| [PO ₄ ³⁻] (mol l ⁻¹) | 0 | 0.02 | 0.06 | 0.1 |
| [PO ₄ ³⁻]/[Cl ⁻] | 0 | 0.2 | 0.6 | 1 |
| R _s /Ωcm ² | 9.6 | 10.2 | 8.7 | 6.1 |
| Q _o /μΩ ⁻¹ cm ⁻² S ^N | 90.7 | 156 | 73.8 | 68.6 |
| n _o | 0.89 | 0.87 | 0.91 | 0.92 |
| R _o /kΩcm ² | 5.4 | 1.16 | 14.7 | 56.3 |
| Q _t /μΩ ⁻¹ cm ⁻² S ^N | 62.2 | 150 | 21.1 | 8.9 |
| N _t | 0.55 | 0.62 | 0.63 | 0.74 |
| R _t /kΩcm ² | 65.3 | 35.8 | 580 | 840 |

En la Tabla 5 se puede ver que, para las condiciones [PO₄³⁻] / [Cl⁻] = 0.06 y [PO₄³⁻] / [Cl⁻] = 1 ([SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh] respectivamente), la pseudo-capacitancia de la capa de óxido (Q_o) es cercana a 50 μΩ⁻¹cm⁻²S^N, que es un valor típico de películas pasivas sobre acero al carbono a pH alcalinos. [43] Además, n_o es cercano a 1 y, cuando su valor es mayor a 0.9, es porque posee una respuesta capacitiva, que es característica de una película protectora pasiva. [14, 30, 31] En cambio, para las condiciones [PO₄³⁻] / [Cl⁻] = 0.02 y [PO₄³⁻] / [Cl⁻] = 0 ([SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh] y [SCF + 0.1 Cl⁻] respectivamente), los valores de (Q_o) se alejan 50 μΩ⁻¹cm⁻²S^N y n_o se aleja de 1. Estos resultados dejan en evidencia que en estos casos el metal se encuentra desprotegido. De manera general, si comparamos los valores obtenidos para las cuatro soluciones, se puede observar que conforme aumenta la proporción de inhibidor hay un aumento en R_o mientras que Q_o y Q_t disminuyen. Este comportamiento está relacionado a la formación de una película pasiva más gruesa

y compacta. [2, 30, 31] Además, se observa que R_s disminuye a mayor concentración de inhibidor. Esto quiere decir que la solución es cada vez más conductora porque hay más iones disueltos.

Se observa que las condiciones $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.02 \text{ Inh}]$ y $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^-]$ poseen un comportamiento similar. No se ve una mejora desde el punto de vista de la impedancia. En cambio, a mayor contenido de fosfatos en la solución se evidencia una mejora sustancial, ya que mayor es la resistencia de la película a la transferencia de carga. Esto se relaciona con una disminución de la corriente de corrosión, lo que indica la presencia de una doble capa protectora.

4.1.2 Curvas de polarización anódicas

En la Figura 26 se observan las curvas de polarización anódicas obtenidas luego de haber mantenido los electrodos de trabajo a E_{corr} durante 24hs. En este período se desarrolló una película pasiva de óxidos sobre la superficie del metal. Por lo tanto, a partir de dichas curvas se pudieron extraer parámetros electroquímicos como el potencial de corrosión (E_{corr}), el de picado (E_{pic}) y la corriente de pasividad (i_{pas}). En la Tabla 6 se encuentran plasmados los valores recién mencionados, resultantes del promedio de alrededor de 5 muestras bajo cada condición.

En la siguiente figura se muestran las curvas de polarización anódica representativas que pertenecen a $[\text{SCF}]$, $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^-]$, que es la condición más agresiva, junto con $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.02 \text{ Inh}]$, $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.06 \text{ Inh}]$ y $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.1 \text{ Inh}]$.

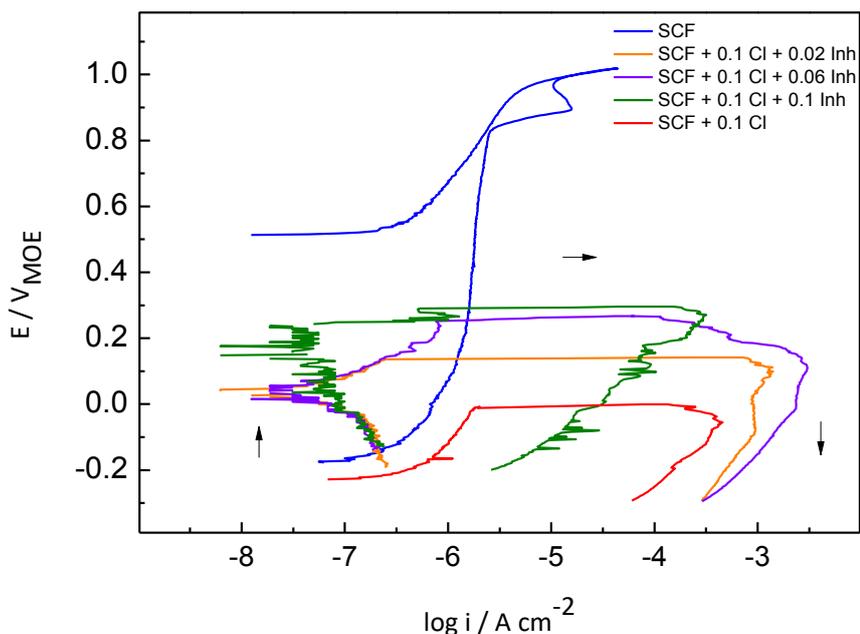


Figura 27. Curvas de polarización anódica para $[\text{SCF}]$ (---), $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^-]$ (---), $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.02 \text{ Inh}]$ (---), $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.06 \text{ Inh}]$ (---), e $[\text{SCF} + 0.1 \text{ Cl}^- + 0.1 \text{ Inh}]$ (---). Velocidad de barrido 0.1 mV s^{-1}

Se puede confirmar que el acero se encuentra en estado pasivo cuando está expuesto a la condición [SCF]. Esto se refleja en que los valores de i_{pas} medidos son menores que los obtenidos en [SCF + 0.1 Cl⁻]. Al polarizar el acero alcanza potenciales muy altos y no se pica, ya que al invertir el barrido no se observa la histéresis propia del ataque localizado. [14]

La condición [SCF + 0.1 Cl⁻] es la más crítica, pues se trata de la más agresiva. La i_{pas} es la más alta y se observa el potencial de picado más negativo o activo, lo que indicaría menor resistencia frente al ataque localizado de la película pasiva de la superficie del metal. Estas dos características implicarían que es el caso más susceptible a sufrir ataque localizado.

En cuanto a las condiciones en las que hay inhibidor se observa una gran mejora en el comportamiento del acero, aun en [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh]. Se evidencia una zona de pasividad donde la densidad de corriente de pasivación (i_{pas}) es baja respecto de [SFC] y [SFC + 0.1 Cl⁻]. También se ve un aumento de E_{corr} y E_{pic} . Sin embargo, todas las muestras presentan corrosión localizada sin un potencial de re-pasivación definido. Esto se condice con resultados obtenidos previamente por otros autores. [2]

A medida que aumenta la concentración de iones fosfato se ha visto una disminución en la corriente de pasividad, así como también un aumento cada vez mayor del potencial de picado (E_{pic}). Esto evidencia que el inhibidor tiene un efecto sensible a su dosificación. Que la i_{pas} decrezca con el aumento de la relación inhibidor/agente agresivo podría ser un indicativo de la presencia de una película pasivante, cada vez más compacta a mayor porcentaje de fosfatos. [2] Por otro lado, se ha visto un leve aumento en el E_{corr} . Esto también sería indicativo de una capa protectora en la superficie del metal y que el inhibidor podría ser del tipo anódico.

En la siguiente tabla se pueden ver reflejados los valores de los parámetros electroquímicos que fueron extraídos del análisis de las curvas anteriores.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos relevantes, calculados a partir de las curvas de polarización mostradas en la Figura 27. Los valores de E_{corr} fueron medidos luego de 24h en OCP.

| Solución pH=9 | E_{corr} / mV _{MOE} | E_{pic} / mV _{MOE} | $E_{pic} - E_{corr}$ / mV _{MOE} | i_{pas} / $\mu A\ cm^{-2}$ |
|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|------------------------------|
| SCF | -228 ± 42 | --- | --- | 1.69 ± 1.31 |
| SCF + 0.1 Cl ⁻ | -235 ± 13 | -10 ± 13 | 224 ± 15 | 2.17 ± 1.29 |
| SCF + 0.1 Cl ⁻ + 0.02 Inh | -193 ± 40 | 155 ± 16 | 274 ± 69 | 0.31 ± 0,23 |
| SCF + 0.1 Cl ⁻ + 0.06 Inh | -169 ± 38 | 148 ± 42 | 389 ± 55 | 0.4 ± 0,14 |
| SCF + 0.1 Cl ⁻ + 0.1 Inh | -152 ± 37 | 195 ± 63 | 409 ± 45 | 0.27 ± 0.27 |

Luego de la exposición de los electrodos de trabajo a las distintas condiciones y de haber realizado las curvas de polarización anódica, se tomaron fotos y micrografías de la superficie del metal. La figura presente a continuación muestra el aspecto microscópico de los electrodos de la condición [SCF + 0.1 Cl⁻] luego de haber retirado los productos de corrosión que son de color rojo:

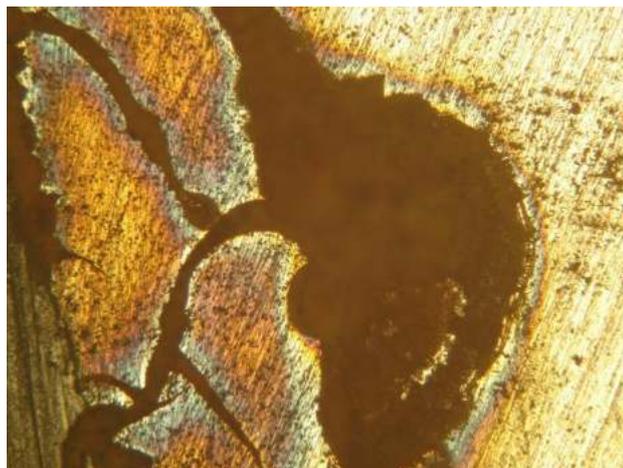


Figura 28. Condición [SCF + 0.1 Cl⁻] Microscopía (50x) de la zona con productos de corrosión.

Se puede ver que la picadura es de gran tamaño y presenta una morfología altamente irregular. Además, se observa una ramificación que la une a otras picaduras vecinas. Este efecto era esperado ya que se trata de la condición más agresiva a la que fueron sometidos los electrodos.

La siguiente figura (Fig. 29) muestra tanto el aspecto macroscópico como el microscópico que presentaron los electrodos sometidos bajo la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh].

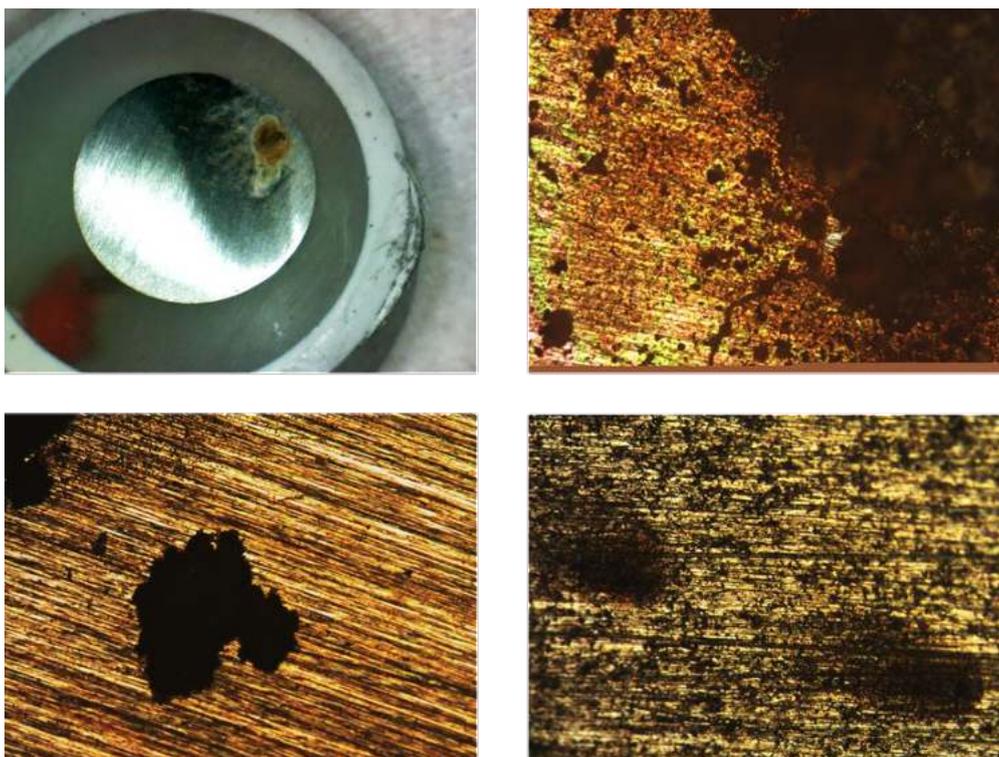


Figura 29. Condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh] Arriba. Izq.: Aspecto macroscópico del electrodo. Der.: Microscopía (100x) de zona con productos de corrosión. Abajo. Zonas sin productos de corrosión. Izq.: (50x) Gran picadura. Der.: (100x) Pequeñas picaduras.

La imagen de arriba a la izquierda muestra el aspecto general. Se ha notado, en primera instancia, que hubo ataque localizado. Los productos de corrosión poseen un color verdoso y rastros de estos se hallan en las cercanías a la picadura. Se ha descartado mediante inspección visual en el momento que la picadura no se hallara en el borde, ya que esto podría haber indicado corrosión por rendija (crevice) y tendría que haberse descartado el ensayo realizado. Sin embargo, se constató que la picadura se encontrara alejada del borde.

La micrografía de arriba a la derecha ha sido realizada en una zona con productos de corrosión, en las inmediaciones de una gran picadura. Se puede ver que su morfología es irregular, con pequeñas y grandes picaduras a su alrededor. También se observa una ramificación que une a algunas de ellas.

Luego de lijar suavemente con un papel lija de grado 1000, para retirar los productos de corrosión, y observar con claridad la morfología de las picaduras, se tomaron las imágenes de la parte inferior de la figura. En la de la izquierda se observa una gran picadura de forma irregular. A la derecha se capturó una zona que está repleta de pequeñas picaduras, finamente dispersas y distribuidas; así se encontraba la superficie del metal.

A continuación la Figura 30 presenta imágenes correspondientes a la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh].

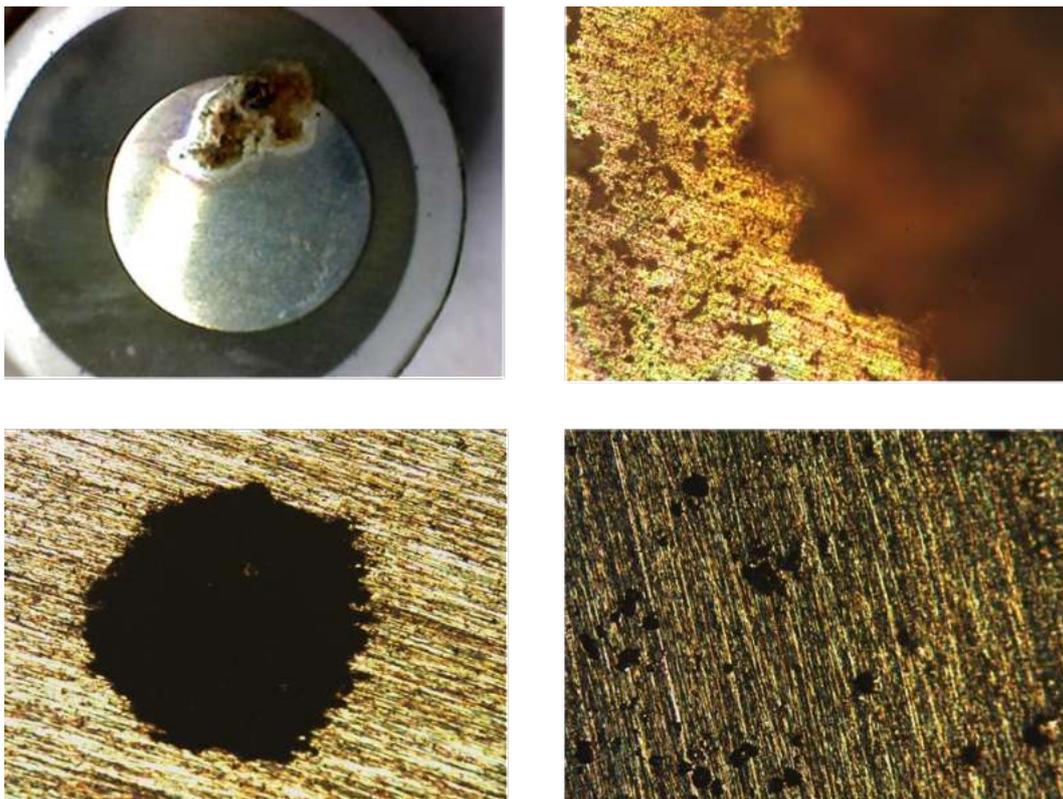


Figura 30. Condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh]. Arriba. Izq.: Aspecto macroscópico del electrodo. Der.: Microscopía (100x) de zona con productos de corrosión. Abajo. Zonas sin productos de corrosión. Izq.: (100x) Gran picadura. Der.: (50x) Pequeñas picaduras.

La imagen de arriba a la izquierda muestra el aspecto general que presenta la superficie metálica. Se observa una acumulación de productos de corrosión aparentemente mayor que en la condición anterior. Se verificó, al momento de tomar las imágenes, que el ataque no se encontrara en el borde del electrodo.

Arriba a la derecha, la micrografía que pertenece a la zona con productos de corrosión. Se puede ver una gran picadura con otras pequeñas a su alrededor. En este caso, no se observan ramificaciones entre ellas. Las picaduras, al compararlas con las de la Figura 29, poseen un tamaño levemente mayor y se encuentran menos distribuidas a lo largo de la superficie. Este fenómeno es esperable: en los ensayos de picado correspondientes a esta condición la picadura tuvo un tiempo mayor para crecer. Esto ocurre porque la muestra no se re-pasiva y el ensayo no termina hasta alcanzar el potencial de corrosión. Cuanto mayor el E_{pic} , según la condición evaluada, se tiene más tiempo para su crecimiento.

Abajo se muestran las micrografías tomadas luego de haber removido los productos de corrosión. A la izquierda se observa la picadura de mayor tamaño que, a diferencia de la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh], tiene una morfología más uniforme y redondeada. En cuanto a las más pequeñas, en la imagen de la derecha, presentan un mayor tamaño y una menor dispersión. El ataque se considera, entonces, más localizado que en la condición anteriormente descrita.

Por último, en la Figura 31 se muestran el aspecto macroscópico y el microscópico de los electrodos expuestos a la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh].

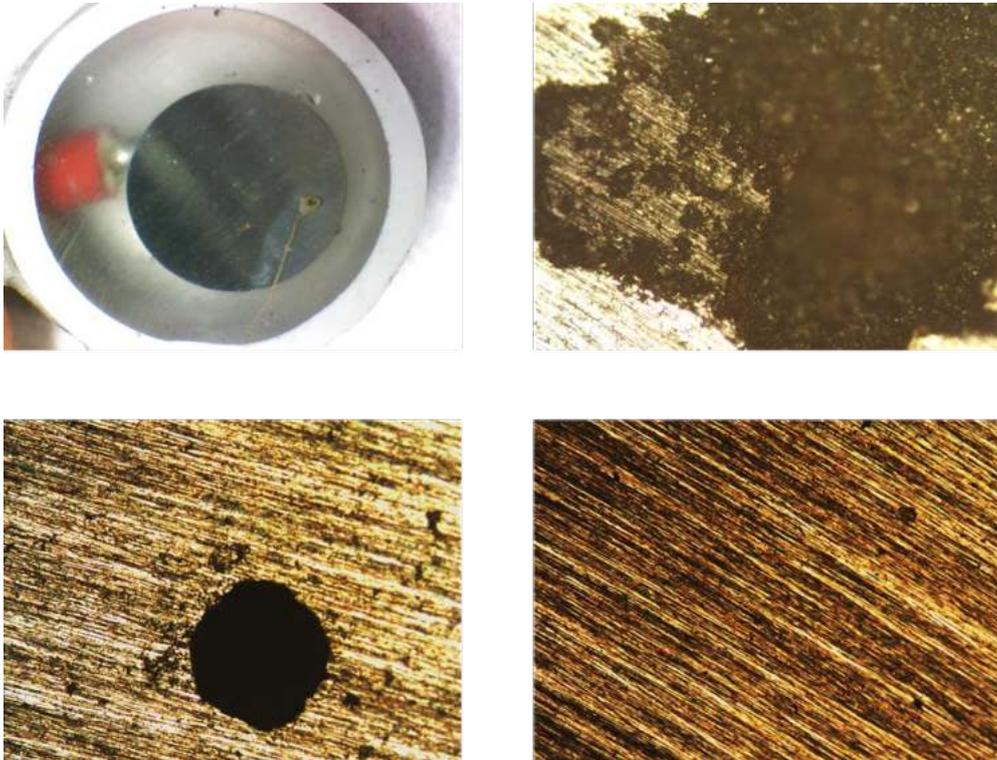


Figura 31. Condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]. Arriba. Izq.: Aspecto macroscópico del electrodo. Der.: Microscopía (100x) de zona con productos de corrosión. Abajo. Zonas sin productos de corrosión. Izq.: (50x) Gran picadura. Der.: (50x) Pequeñas picaduras.

La imagen de arriba a la izquierda muestra el aspecto general de la superficie del electrodo. Se nota una gran mejora en la apariencia con respecto a las dos condiciones anteriores. La picadura es puntual, con baja acumulación de productos de corrosión de color verde.

Arriba a la derecha se presenta la micrografía tomada en la zona del ataque localizado. Se observa una picadura con otras de menor tamaño a su alrededor. Estas últimas son más grandes y con menor dispersión que las encontradas para los casos de [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh], por las mismas razones que se mencionaron anteriormente.

Abajo se encuentran las micrografías tras haber retirado los productos de corrosión. A la izquierda se ve la picadura de mayor tamaño cuya morfología es la más uniforme y redondeada de todas. A su alrededor tiene otras de menor tamaño, relativamente distantes entre sí. Visualmente estas no presentan una gran profundidad, se podría decir que se trata de picaduras superficiales. En cuanto a la imagen de la derecha, el metal se encuentra prácticamente libre de picaduras. La diferencia frente a las condiciones anteriores es sumamente notoria.

Las diferencias que se observaron en las condiciones anteriores están determinadas por la dosificación del agente inhibidor. Estos resultados nos permiten confirmar que la condición con mayor concentración de iones fosfatos en solución es la menos agresiva, como era esperado.

4.3 Caracterización de los productos de corrosión y la película pasiva

4.3.1 Espectroscopía Raman

Los ensayos de espectroscopía Raman han sido realizados luego de las curvas de polarización presentadas en la sección 4.1.2. A partir de ellos se han evaluado para las [SCF] y [SCF + 0.1 Cl⁻] en la zona que tiene productos de corrosión. En las condiciones restantes, [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh], [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh], dos zonas: una con productos de corrosión y otra sin ellos. Las bandas fueron asignadas según los datos recopilados de diferentes autores [2, 14, 22, 33, 34] presentes en la Tabla 3 (Sección 3.4.5)

En la siguiente figura (Fig. 32) se presentan los espectros Raman que pertenecen a las condiciones acero pasivo en [SCF] y productos de corrosión sobre [SCF + 0.1 Cl⁻].

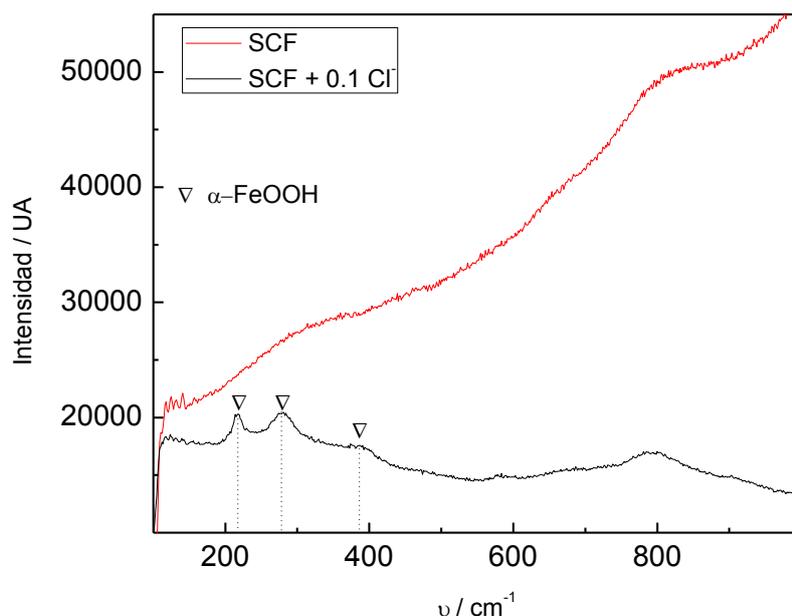


Figura 32. Espectro Raman de las condiciones [SCF] y [SCF + 0.1 Cl⁻]

El espectro de la [SCF] no se observan bandas definidas que puedan asociarse a productos de corrosión ni a óxidos que constituyen la película pasiva, esto se debe a que esta es muy delgada y no es detectada por esta técnica. El incremento monótono en intensidad se asocia a que la muestra ha sufrido fluorescencia.

El espectro de los productos de corrosión en [SCF + 0.1 Cl⁻] es más definido, esto indica que presentan un alto grado de cristalinidad. Se analizaron las posiciones de las bandas y se identificó la siguiente especie: α -FeOOH. Esto concuerda con el aspecto rojizo de los productos de corrosión que se observan en esta condición.

En la Figura 33 se observan los espectros que se han obtenido como resultado de analizar las muestras sometidas bajo la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh]; en una zona con productos de corrosión en la superficie y otra sin ellos.

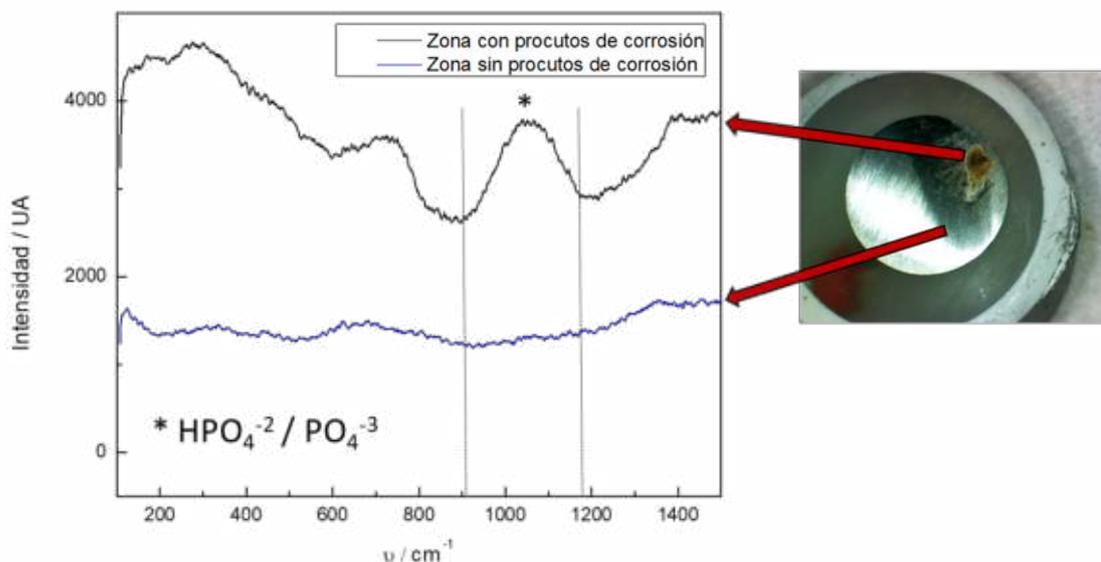


Figura 33. Espectro Raman de la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh]

En la zona con productos de corrosión se observó un pico ancho entre 900 y 1200 cm⁻¹ que se puede relacionar a especies fosfato (HPO₄⁻² y/o PO₄⁻³). Este pico ancho es el resultado de la presencia del triplete característico de PO₄⁻³/HPO₄⁻², en donde las bandas se han ensanchado debido a que se trata de productos de corrosión amorfos. En esta región también se ubica la banda más intensa de FeCO₃ a 1080 cm⁻¹ que puede estar solapado con las bandas de fosfatos.

Cuando se inicia el ataque de la superficie, la morfología y tipo de precipitado resultante depende de la composición inicial de la solución. [44] Varios autores han propuesto la formación de un precipitado inestable llamado comúnmente en la literatura como “Green Rust (GR)”. [43-45]. Estos óxidos están compuestos de Fe⁺² y/o Fe⁺³ y aniones como OH⁻, Cl⁻ y CO₃⁻². Se ha propuesto la formación de este tipo de compuestos a partir de Fe(OH)₂, que se oxida en presencia de Cl⁻ y CO₃⁻² a GR: en GR-Cl⁻ (3Fe(OH)₂·Fe(OH)₂Cl·nH₂O) y/o GR-CO₃⁻² (4Fe(OH)₂·Fe₂(OH)₄CO₃·nH₂O) y su posterior oxidación a α ó δ-FeOOH. [45] Sin embargo, *Refait y col.* [45] concluyeron que no se forman GR(CO₃⁻) cuando hay fosfatos presentes simultáneamente con Fe⁺², OH⁻ y HCO₃⁻. La banda ancha entre 600 y 800 cm⁻¹ puede atribuirse a la participación de oxo-hidroxidos de Fe(III) muy desordenados y amorfos. [43, 45]

Se ha destacado que el espectro Raman para la muestra sin productos de corrosión presenta una respuesta sin rasgos distintivos. Esto podría deberse a que la película pasiva posee un bajo espesor y la técnica no es lo suficientemente sensible.

En la Figura 34 se ven las curvas que se han obtenido al analizar las muestras de [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh], en una zona con productos de corrosión en su superficie y otra sin ellos.

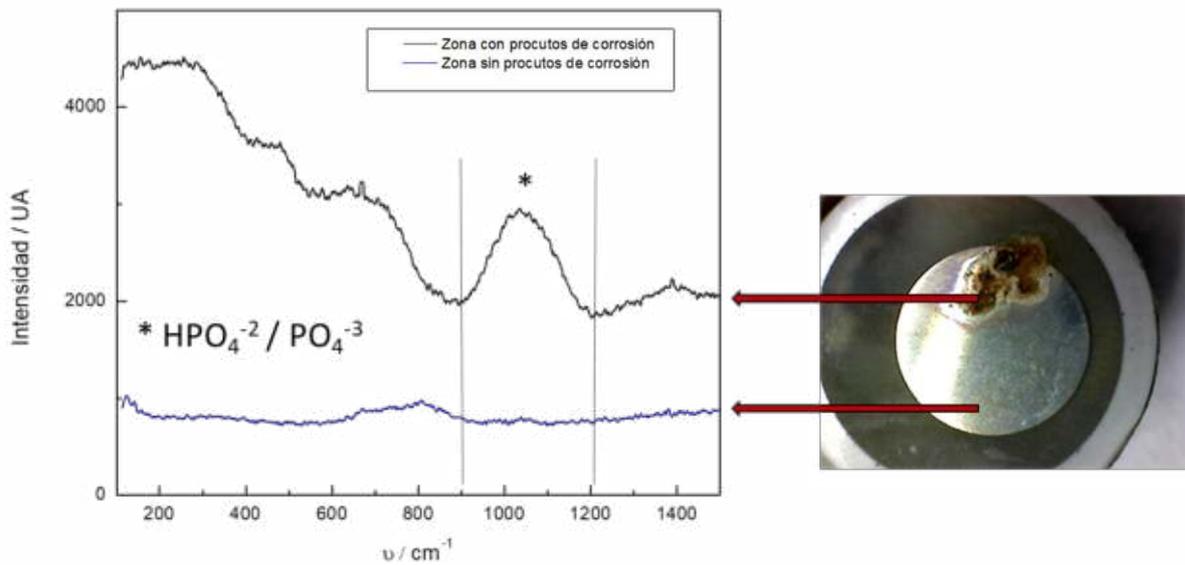


Figura 34. Espectro Raman de la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh]

Las diferencias con los espectros anteriores son prácticamente nulas. Se podría decir que la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] presenta bandas con una intensidad relativa levemente mayor que para [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh].

En la Figura 35 se presentan los espectros Raman de las muestras sometidas a la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]; en una zona con productos de corrosión y otra sin ellos.

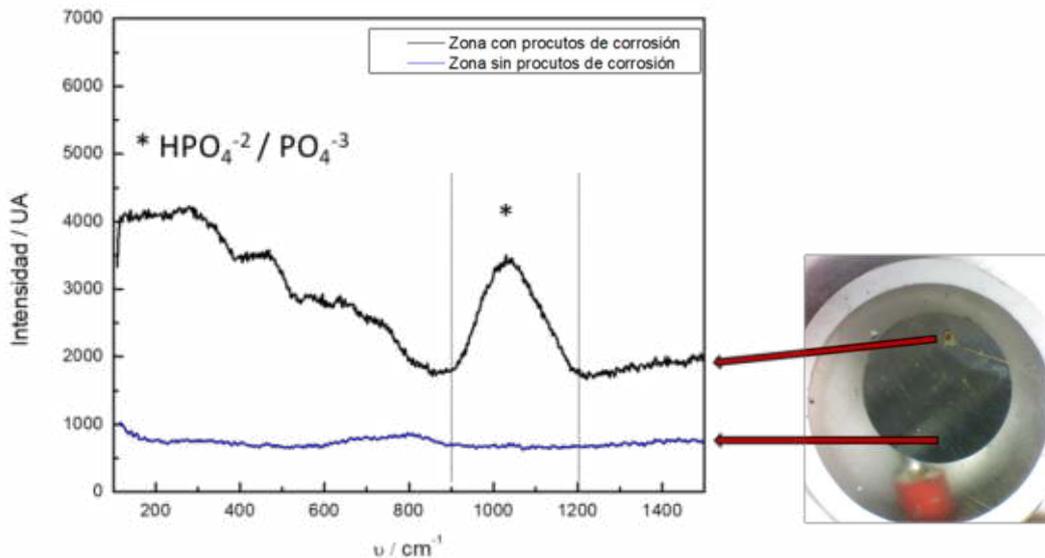


Figura 35. Espectro Raman de la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]

La zona con productos de corrosión presenta un espectro con las mismas características que la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh], salvo que la banda entre 600 y 800 cm⁻¹ ha desaparecido. El espectro correspondiente a la zona sin productos de corrosión permanece sin rasgos distintivos.

Al observar los últimos tres gráficos anteriores se puede ver que, a medida que aumenta la proporción de inhibidor presente, la intensidad de la banda que corresponde a las especies de fosfatos aumenta, mientras que la perteneciente a óxidos de hierro desaparece para la concentración de fosfato mayor. Por otro lado, al observar los espectros de las zonas sin productos de corrosión no se distingue la presencia de ninguna especie. La película pasiva es tan delgada que está fuera del límite de la detección del equipo, porque la técnica no es lo suficientemente sensible.

4.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se ha realizado este ensayo sobre tres muestras que corresponden a las condiciones [SCF], [SCF + 0.1 Cl⁻] y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]. Los elementos que son de interés para el análisis son el carbono, oxígeno, hierro y fosfato. Se ha graficado la señal sin procesar junto a la aproximación de picos obtenidos a partir de su deconvolución. En cada caso se tomó al pico C1s (Energía de enlace: 284.5 e.V.[37]) como referencia, para corregir la energía de enlace del resto de los picos. Para ello se utilizó el programa XPSPEAK 4.1.

En la Tabla 7 se presenta la asignación de picos para todas las condiciones.

En la Figura 36 se muestran los espectros que corresponden al C1s para las tres condiciones:

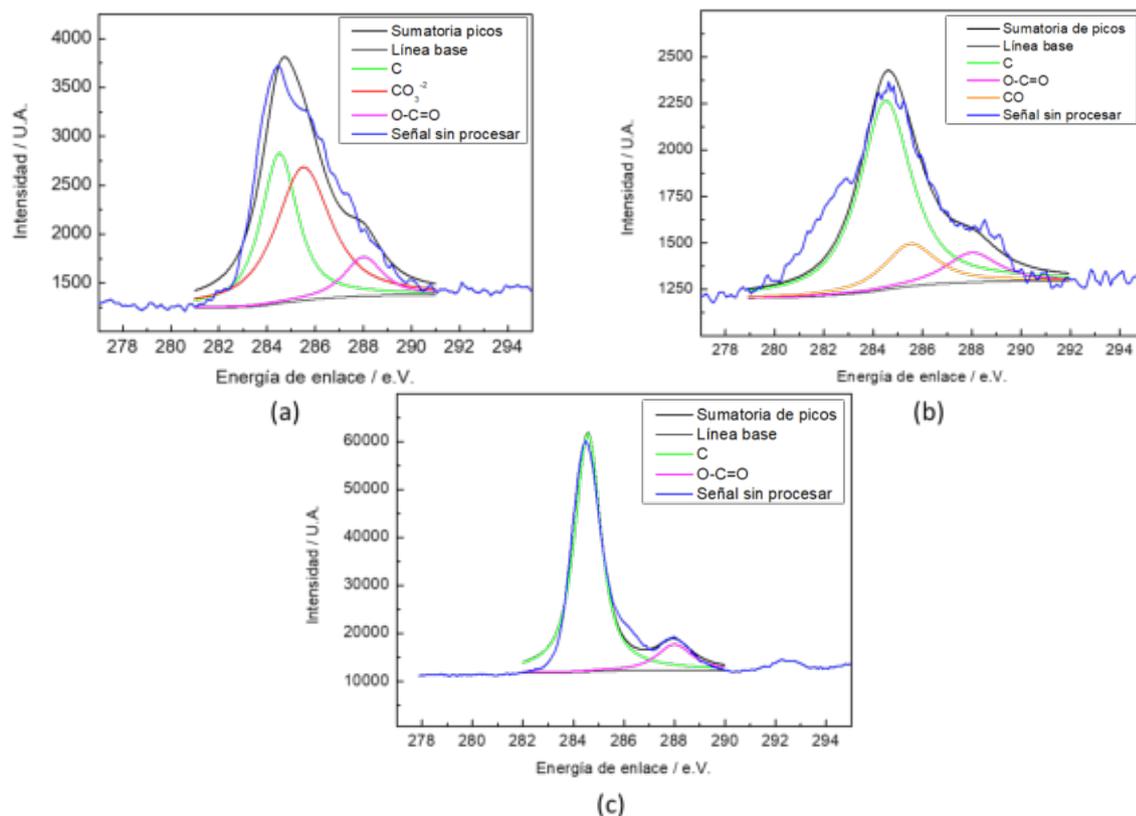


Figura 36. Espectro de carbono de las muestras bajo las condiciones: (a) [SCF] (b) [SCF + 0.1 Cl⁻] (c) [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]

Al analizar estos gráficos se puede ver que, en (a) y (b), la señal sin procesar es muy ruidosa. Esta característica se puede relacionar con la rugosidad de la superficie. Esto indicaría que puede haber una película porosa o tipo costra. Por lo tanto, esta sería poco protectora ya que esta cualidad está directamente relacionada con el grado de compactación de la capa. [46]

Como se ha mencionado anteriormente, el pico de carbono (Energía de enlace 284.5 e.V.[37, 47]) está presente en todas las muestras por contribuir a contaminación del ambiente y se usa como referencia. Este espectro tiene contribuciones de C-C, C-O-C y O-C=O. [48]

Por otro lado, hay un pico a 285.5 e.V. que está presente en la primera condición pero desaparece en las otras dos. En [SCF] tiene alta intensidad, en [SCF + 0.1 Cl⁻] disminuye y desaparece cuando se agrega el inhibidor. Por su comportamiento podría indicar la presencia de carbonatos. Esto explicaría su alta intensidad en la solución carbonatada fuerte, [SCF]. En bibliografía [37, 47] se ha encontrado que esta especie tiene una energía de enlace de 289.4 e.V. Sin embargo se ha visto [49] que estos valores pueden modificarse de acuerdo al pH de la solución evaluada.

En la Figura 37 se presentan los espectros que corresponden al Fe2p para las condiciones ya mencionadas:

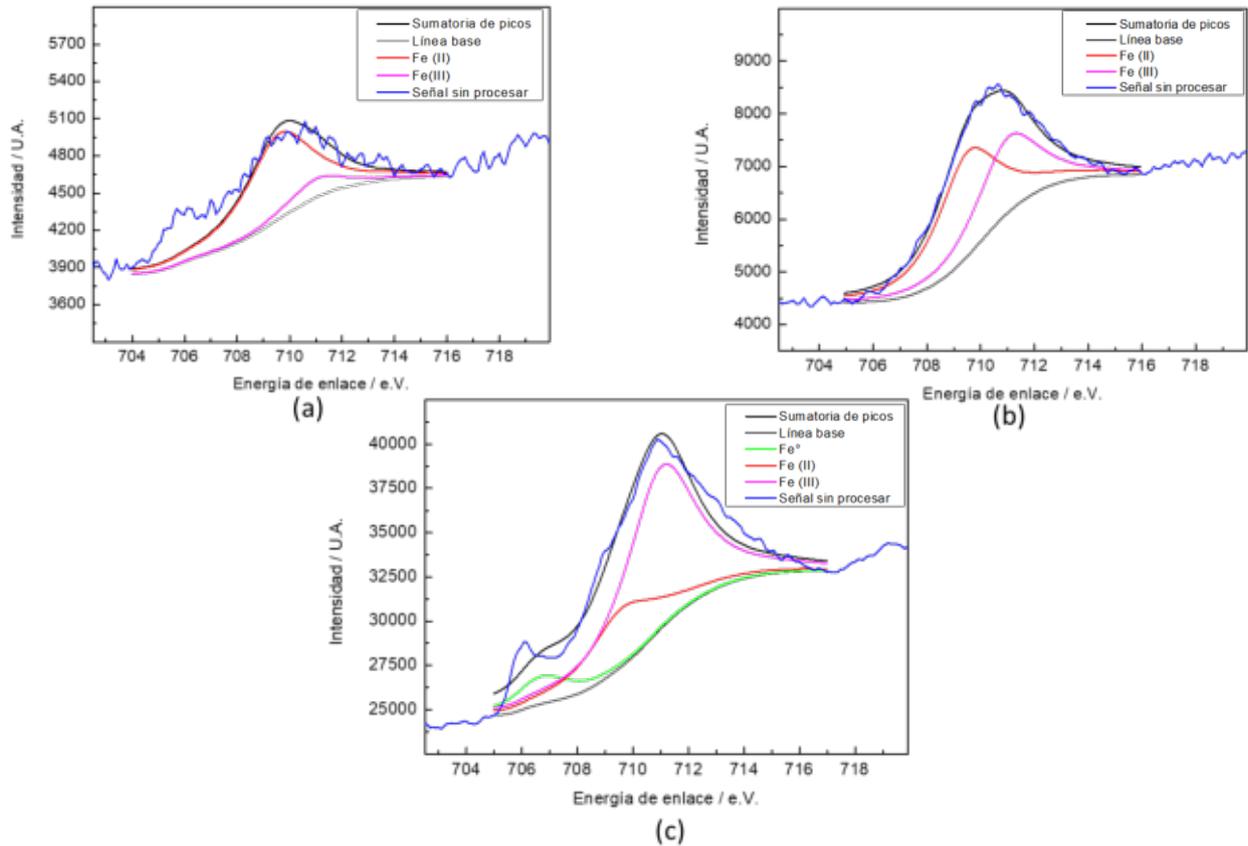


Figura 37. Espectro de hierro de las muestras bajo las condiciones: (a) [SCF] (b) [SCF + 0.1 Cl⁻] (c) [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]

Al observar las Fig. 37 (a) y (b) se advierte la falta de la señal correspondiente a hierro metálico (Fe⁰). Esto da información acerca del espesor de la película ya que, como se mencionó en el capítulo anterior, la técnica XPS tiene una profundidad de penetración de hasta 10 nm. Como esta señal no está presente significa que hay una capa gruesa sobre la superficie. [35, 36, 50] Sin embargo, en la Fig. 37 (c) se puede ver un pico a 706.7 e.V. que pertenece a hierro metálico. Esto sugiere que el espesor de la película protectora superficial es menor a 10 nm en [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh].

Además, se puede ver que cuando se incorporan iones cloruro decrece el contenido en Fe(II) y aumenta el contenido en Fe(III).

En la siguiente figura se muestran los espectros que corresponden al O1s:

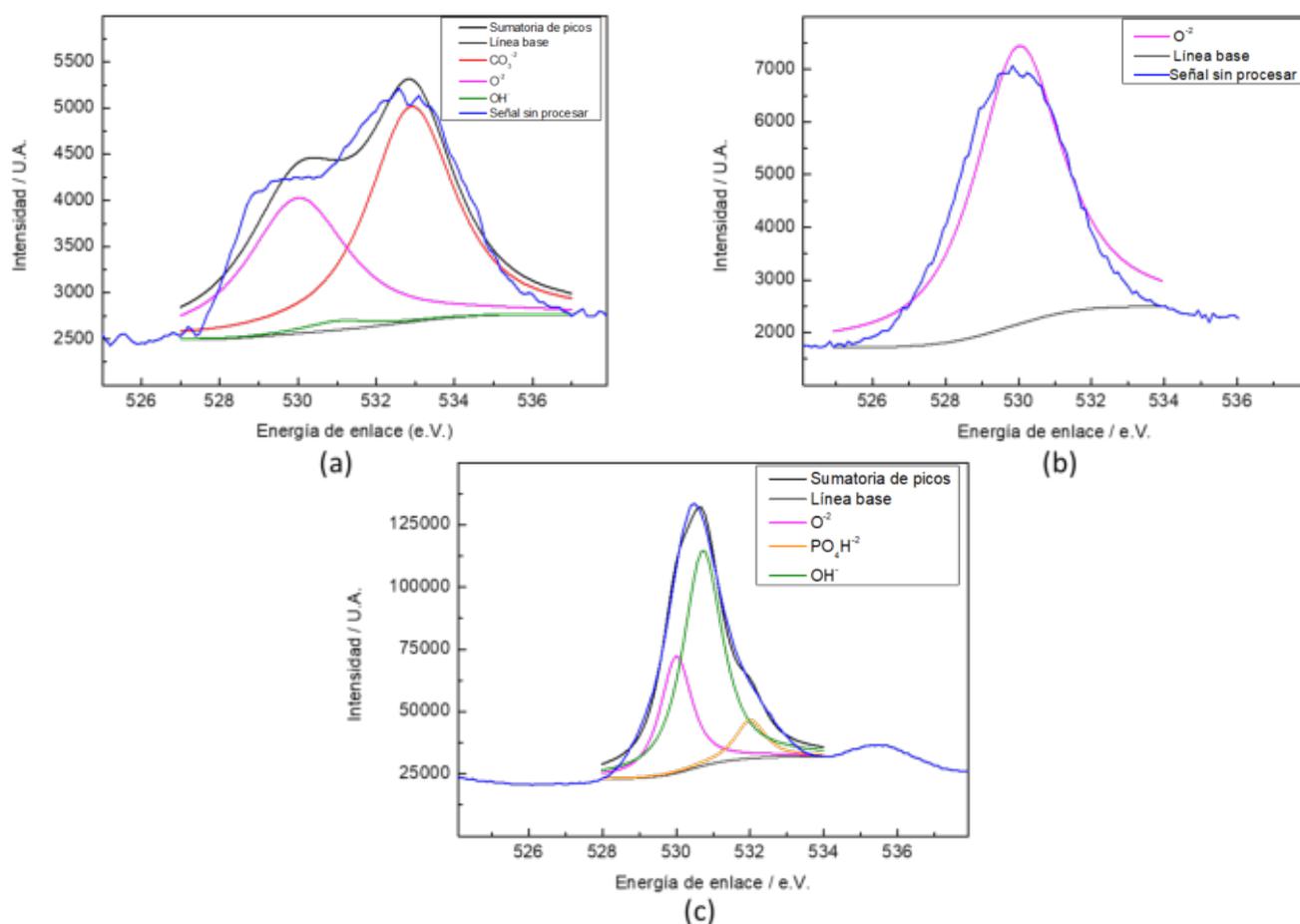


Figura 38. Espectro de oxígeno de las muestras bajo las condiciones: (a) [SCF] (b) [SCF + 0.1 Cl⁻] (c) [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]

Al observar los gráficos se puede ver una gran diferencia entre las tres condiciones. El único pico que está presente en todas es el que corresponde a los óxidos (530 e.V.[37]), como es esperado.

En la Fig. 38 (a), que corresponde a [SCF], se observa un pico de gran intensidad a 532.9 e.V. que se puede asociar a carbonatos, por estar en el rango de los valores de energía de enlace que se le ha atribuido a esta especie. [37, 47, 49, 51] Como se muestra en la Tabla 7, tiene una alta composición atómica. Esto se condice con la característica de alta carbonatación que tiene esta condición. En la Fig. 38 (b), cuando se adicionan los iones cloruro, este pico desaparece. Esto podría deberse a que este agente agresivo desestabiliza a los carbonatos, ya que favorece la oxidación, y los descompone.

Por último, en la Fig. 38 (c), se observa un pico en 532 e.V. que ha sido atribuido anteriormente [2] a la presencia de fosfatos. Esto es lo esperado por ser la condición en la que se agrega el inhibidor. Sin embargo, este pico no es muy intenso. Esto quiere decir que los fosfatos participan pero en menor medida que otras especies, como los óxidos. Este efecto podría estar relacionado a la formación de óxidos a partir de los carbonatos.

La siguiente figura muestra el espectro de P2p de la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]:

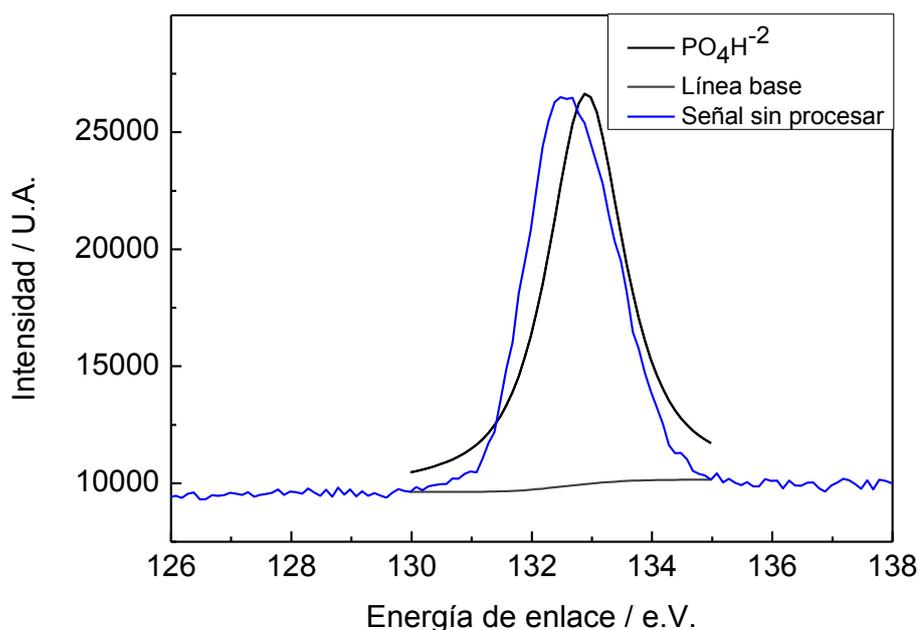


Figura 39. Espectro de fósforo de una muestra bajo la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]

El espectro de la Figura 39 presenta un solo pico que ha sido adjudicado [37] a especies de fosfatos.

En presencia de inhibidor se puede observar que la señal sin procesar de Fe2p y O1s no es ruidosa en comparación a los otros casos. Esto estaría relacionado con una baja porosidad de la película superficial. [46]

Finalmente, a partir de las figuras anteriores se podría decir que para la condición [SCF] se observa la participación de carbonatos en la película pasiva. La capa superficial tiene un espesor mayor a 10 nm. Al agregar iones cloruro está constituida mayoritariamente por óxidos y se incrementa el contenido en Fe(III). No se observa una disminución del espesor que se pueda apreciar por esta técnica. Por último, al agregar inhibidor, se podría sostener que la película superficial está compuesta por fosfatos y óxidos, es más delgada y más compacta. Al tener baja porosidad se podría resaltar la característica protectora de la capa de óxido.

En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis realizado:

Tabla 7. Composición de la película superficial de las muestras para cada condición, obtenidas a partir de XPS [37, 47-49, 51]

| Condición | Pico | Compuesto | Energía de enlace/eV | FWHM/eV | Composición atómica/ % | |
|-------------------------------------|------|---------------------------------|----------------------|---------|------------------------|-------------|
| SCF | Fe2p | Fe ⁰ | A | 706.7 | -- | 0 |
| | | Fe(II) | B | 709.6 | 3.0 | 84.6 |
| | | Fe(III) | C | 711 | 2.5 | 15.4 |
| | O1s | O ⁻² | A | 530 | 3.0 | 41.3 |
| | | OH ⁻ | B | 531 | 2.1 | 1.8 |
| | | CO ₃ ⁻² | C | 532.9 | 2.6 | 56.9 |
| | C1s | C | A | 284.5 | 1.8 | 46.5 |
| | | CO ₃ ⁻² | B | 285.5 | 2.7 | 44.6 |
| | | O-C=O | C | 288 | 1.9 | 8.9 |
| SCF + 0.1 Cl ⁻ | Fe2p | Fe ⁰ | A | 706.7 | -- | 0 |
| | | Fe(II) | B | 709.6 | 2.7 | 58 |
| | | Fe(III) | C | 711 | 2.7 | 42 |
| | O1s | O ⁻² | A | 530 | 2.8 | 100 |
| | | OH ⁻ | B | 531 | -- | 0 |
| | | CO ₃ ⁻² | C | 532.9 | -- | 0 |
| | C1s | C | A | 284.5 | 2.4 | 72.4 |
| | | C-O | B | 285.5 | 2.5 | 16.2 |
| | | O-C=O | C | 288 | 2.6 | 11.4 |
| SCF + 0.1 Cl ⁻ + 0.1 Inh | Fe2p | Fe ⁰ | A | 706.7 | 2.5 | 9.4 |
| | | Fe(II) | B | 709.6 | 3.0 | 36.0 |
| | | Fe(III) | C | 711 | 3.1 | 54.6 |
| | O1s | O ⁻² | A | 530 | 1.1 | 27.8 |
| | | OH ⁻ | B | 531 | 1.3 | 63.5 |
| | | PO ₄ H ⁻² | C | 532 | 1.0 | 8.7 |
| | C1s | C | A | 284.5 | 1.2 | 87.2 |
| | | C-O | B | 285.5 | -- | 0 |
| | | O-C=O | C | 288 | 1.6 | 12.8 |

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La condición [SCF] corresponde a una solución que simula un hormigón de baja calidad (pH=9) con alto contenido en carbonatos. A partir de los resultados obtenidos se pudo analizar el estado del acero al carbono en este medio. Se observa que el metal se encuentra en estado pasivo. En los voltamogramas se han observado picos que pueden atribuirse a compuestos con Fe(II) como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y FeCO_3 , y de Fe(III) como hidróxidos u oxo-hidróxidos de hierro. Además, a medida que transcurren los ciclos la densidad de corriente en la región de pasividad disminuye. Esto indica que se favorece la formación de una capa de óxidos más protectora.

A partir de las curvas de polarización anódica se confirma que el acero se encuentra en estado pasivo. Esto se refleja en bajos valores de i_{pas} y la ausencia de ataque localizado. Los resultados observados coinciden con lo estudiado en trabajos anteriores. [2, 30] Se evaluó la superficie de las muestras mediante espectroscopía Raman, luego del ensayo de polarización. El espectro no presenta bandas características, ya que en la película superficial los óxidos no son suficientemente cristalinos.

Finalmente, se empleó la técnica XPS para una mejor caracterización de la película pasiva. Se observa que tiene un espesor mayor a 10 nm y es porosa. Su composición química presenta un alto contenido de carbonatos, como era esperado. Además, se confirma la presencia de óxidos de Fe(II) y Fe(III).

Por otro lado, se evaluó el comportamiento de las muestras de acero al adicionar iones cloruro en la solución. Al realizar los ensayos de voltametría cíclica la ventana de barrido empleada es menor, para evitar el ataque localizado debido a que la agresividad de estos iones facilita el picado a menores valores de potencial. Se observa mayor corriente justo antes de invertir el barrido, probablemente debido a un proceso de pasivación más dificultoso en presencia de iones cloruro. Esto señalaría la presencia de una película pasiva más inestable y es un resultado consistente con la agresividad de los iones cloruro en el medio evaluado.

Los ensayos EIS en [SFC + 0.1 Cl⁻] evidencian que cuando el electrodo permanece 24 h a potencial de circuito abierto el acero se encuentra en estado pasivo pero presenta valores de Q_o más alejados de $50 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$ y n_o más alejados de 1 que el resto de las condiciones.

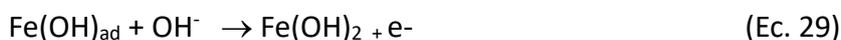
En los ensayos de polarización anódica se observa ataque localizado de la película superficial, en concordancia con los voltamogramas. Esto se refleja en una i_{pas} alta y un potencial de picado más negativo o activo. Además, no se observa re-pasivación luego del picado. Mediante microscopía óptica se observa que la picadura formada es de gran tamaño, con morfología altamente irregular y con ramificaciones. La influencia de los iones cloruro en la ruptura de la pasividad del acero puede ser interpretada como un balance entre dos procesos. La estabilización de la capa pasiva por la adsorción de OH^- compite con la disrupción de la película pasiva por la adsorción de los cloruros en

la superficie del metal. El picado ocurre cuando la actividad de los cloruros es superior a la de los hidróxidos. [14, 52]

Se buscó caracterizar la capa superficial y los productos de corrosión mediante espectroscopía Raman luego de polarizar anódicamente. En los productos de corrosión de color rojizo se identifica la presencia de α -FeOOH. No se obtuvo un espectro confiable de la película pasiva ya que la extensión de los productos de corrosión fue muy amplia y no se logró enfocar una zona libre de ellos.

Mediante XPS, se ha evaluado la composición de la película pasiva luego de 7 días al E_{corr} , y se ha determinado una mayor cantidad de Fe(III) comparado con [SCF]. Además, bajo esta condición disminuye en gran medida la concentración de carbonatos. En cuanto al espesor de la película, este sigue siendo mayor a 10 nm.

La primera etapa de pasivación en soluciones alcalinas carbonatadas ha sido estudiada antes [30, 52-55] y se han propuesto las siguientes etapas:



A pH=9 la concentración de OH^- es baja por lo que las reacciones de las Ec. 27, 29 y 30 no están favorecidas y son los iones carbonatos los responsables de que se logre la pasividad. Los iones cloruro actúan desplazando a los iones OH^- y CO_3^{2-} adsorbidos sobre la superficie del metal [56], produciendo cloro-compuestos solubles y disminuyendo la cobertura $\text{Fe(CO}_3)_{ad}$. Estos cloro-compuestos solubles son oxidados por O_2 , pueden luego precipitar y enriquecer la película pasiva en compuestos de Fe(III).



Finalmente se analizó el efecto de los iones fosfato como inhibidores de la corrosión de acuerdo a tres relaciones fosfato/cloruro: $[\text{P} / \text{Cl}^-]=0.2, 0.6$ y 1 . Para las tres condiciones se realizaron los ensayos mencionados anteriormente. En las voltametrías cíclicas la ventana de barrido fue mayor que para $[\text{SFC} + 0.1 \text{Cl}^-]$. Se considera que la adición de este inhibidor es beneficiosa, ya que se pudo someter al metal a mayores potenciales sin sufrir picado y la densidad de corriente anódica total fue menor. La película pasiva es distinta en composición, y más protectora, que la que se desarrolla en las condiciones anteriores.

Se ha discutido previamente sobre los efectos de los iones cloruro y los fosfato. [14, 57] Mientras que los primeros inducen a la disolución de la película pasiva, los segundos, promueven la precipitación de fosfato ferroso y fosfato férrico, ambos compuestos con baja solubilidad (siendo

los productos de solubilidad del fosfato ferroso $pK_{sp}=32$ y del fosfato férrico $pK_{sp}=26$). El efecto de los fosfatos como inhibidores de corrosión se ha justificado anteriormente [14] por su fuerte interacción con los oxo-hidróxidos de hierro presentes en la película pasiva. Especies como fosfatos de hierro, que poseen bajos valores de solubilidad, pueden precipitar gracias a la adsorción de los iones inhibidores en la superficie. Algunos autores [42] han sugerido que la película pasiva estaría compuesta por una mezcla de óxidos y fosfatos de hierro, mientras que otros han propuesto que sólo el $Fe_3(PO_4)_2$ estaría presente en la capa protectora. [28]

Los espectros de impedancia electroquímica (EIS) indican que para la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.02 Inh] no hay una mejora sustancial respecto a [SCF + 0.1 Cl⁻] en cuanto a los parámetros electroquímicos evaluados. Sin embargo, a mayor concentración de inhibidor se observó una respuesta propia de películas pasivas muy protectoras y con una mayor resistencia a la transferencia de carga. Esto se relaciona con una disminución de la corriente de corrosión, lo que indica la presencia de una capa protectora. A partir de estos resultados se puede decir que a mayor contenido de fosfatos la película formada es más resistiva y protectora que en los otros casos, además más compacta. [2, 14, 30, 31]

Las curvas de polarización indican que, en presencia de iones fosfato, la corriente de pasividad es menor que la observada en [SFC + 0.1 Cl⁻], así como también aumenta el potencial de picado (E_{pic}) a medida que crece la concentración de ion inhibidor. El E_{corr} se vuelve más anódico en la medida que crece la concentración de inhibidor, esto indica que es del tipo anódico a este pH. Esta evidencia señala la presencia de una película pasivante cada vez más resistente a la corrosión localizada. Al igual que para la condición [SCF + 0.1 Cl⁻], hubo picado sin re-pasivación para todas las concentraciones de fosfato. A partir de estos datos se calculó la diferencia entre los dos potenciales ($E_{pic} - E_{corr}$), plasmados en la Tabla 6 (Sección 4.1.2.), y se obtuvo el gráfico que se presenta en la Figura 40. En esta figura se incluyen los resultados obtenidos por *Yohai y col* [CITA] en una solución carbonatada pH=9 pero con un contenido menor en iones carbonato. Se observa entonces la relación entre $E_{pic} - E_{corr}$ con el contenido en Cl⁻, CO₃⁻² y PO₄⁻³ a pH=9. La diferencia entre E_{pic} y E_{corr} corresponde con la resistencia al picado de la muestra. La relación entre la diferencia ($E_{pic} - E_{corr}$) y la concentración de inhibidor (C_{inh}) depende de la siguiente ecuación, donde se contempla la presencia de un anión agresivo en una determinada concentración (C_a) [30]:

$$E_{pic} - E_{corr} = a + b \log (C_{inh}/C_a) \quad (Ec. 33)$$

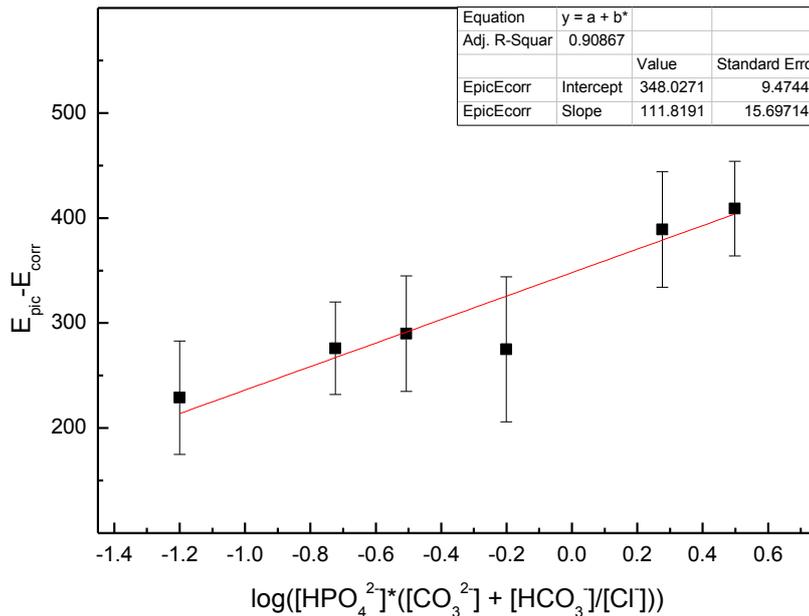


Figura 40. Relación logarítmica entre la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$ y el logaritmo de la concentración de inhibidor

Sin embargo, la linealidad entre $\log ([PO_4^{-3}] / [Cl^-])$ y $E_{pic}-E_{corr}$ no es buena. Pero sí hay una buena relación lineal entre $E_{pic}-E_{corr}$ y $\log (([HPO_4^{-2}] * ([HCO_3^{-2}] + [CO_3^{-2}])) / [Cl^-])$. [30] A partir de la recta resultante se pudieron obtener los valores de las constantes a y b, siendo estos $a = 112 \pm 16 \text{ mV}_{MOE}$ y $b = 348 \pm 9 \text{ mV}_{MOE}$. Este es un resultado útil ya que, conociendo la ecuación de la curva, se puede estimar la respuesta que tendría el sistema, dependiendo de la relación entre la concentración de inhibidor y agentes agresivos, además del grado de carbonatación.

Se obtuvo información acerca del aspecto de las picaduras mediante microscopía óptica. A medida que la concentración del inhibidor aumenta se observan picaduras con una morfología más simétrica y de mayor tamaño. Esto es producto del método aplicado para evaluar el picado ya que al ser mayor el E_{pic} el tiempo de ensayo fue mayor, dando más tiempo para que las picaduras crezcan.

Para la caracterizar los productos de corrosión y la película pasiva luego de polarizar anódicamente se obtuvieron los espectros Raman. En los productos de corrosión, a medida que aumenta la proporción de inhibidor presente, se ve la presencia de especies fosfato (HPO_4^{-2} y / o PO_4^{-3}). En esta región también se ubica la banda más intensa de $FeCO_3$ que puede estar solapada con las bandas de fosfatos. A bajas concentraciones de inhibidor se observa la participación de oxo-hidroxidos de Fe(III) muy desordenados y amorfos. Por otro lado, al analizar las zonas sin productos de corrosión no se distinguen bandas apreciables. Esto es porque la película pasiva es tan delgada que la técnica no es lo suficientemente sensible como para caracterizarla.

En último lugar, se realizó la caracterización de la superficie mediante XPS para la condición de [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]. Se puede ver que la película superficial está compuesta por una mezcla de fosfatos y óxidos. Sin embargo, la participación de los fosfatos en la composición química es baja. Además de ser más compacta, la capa de óxido tiene un espesor menor a 10 nm.

La adición de fosfatos a la solución [SCF + 0.1 Cl⁻] tiene un efecto inhibitorio positivo y que responde a su concentración. Es posible entonces determinar la cantidad óptima de inhibidor para asegurar la protección de la superficie metálica. Al analizar los resultados se puede ver una gran mejora a partir de la condición [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh]. Además, en los ensayos no se observó una diferencia sustancial entre dicha concentración y [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.1 Inh]. Dado que la respuesta de la muestra frente a estas dos condiciones es similar se podría utilizar [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] para disminuir la velocidad de degradación del sistema. Esto es ventajoso desde el punto de vista económico, ya que utilizar una menor cantidad de inhibidor implica un menor gasto. Por lo tanto se propone a [SCF + 0.1 Cl⁻ + 0.06 Inh] como la concentración óptima de fosfatos para cumplir con los objetivos de control de la corrosión.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

- ◆ Aún a pH=9 el acero se encuentra pasivo en soluciones con alto contenido de iones carbonato, [SCF]. En esta condición, la película pasiva está compuesta por una mezcla de óxidos y carbonatos.
- ◆ Al adicionar cloruros en la solución, la composición de la película superficial cambia, y pasa a estar compuesta mayoritariamente por óxidos. En esta condición, [SCF + 0.1 Cl⁻] la película se ataca localizadamente debido a la acción de los iones cloruro.
- ◆ El agregado de fosfatos a la solución carbonatada que contiene iones cloruro mejora la resistencia a la corrosión localizada del acero al carbono, ya que inhibe el picado. La presencia de iones fosfato modifica la composición química de la película pasivante. Si bien la participación de los fosfatos es baja, mejoran las propiedades protectoras contra la corrosión de la película superficial.
- ◆ Se trabajó con diferentes concentraciones de inhibidor y se encontró que la respuesta del sistema depende del contenido de fosfatos en solución.
- ◆ En soluciones 0.015 mol l⁻¹ de Na₂CO₃ y 0.3 mol l⁻¹ de NaHCO₃ que contienen 0.1 mol l⁻¹ NaCl, la dosis óptima de Na₂HPO₄ es 0.06 mol l⁻¹. El efecto es comparable al que se obtiene con 0.1 mol l⁻¹ de Na₂HPO₄ pero con la ventaja del ahorro asociado a la utilización de una menor cantidad de inhibidor.
- ◆ Se demuestra entonces la factibilidad de emplear Na₂HPO₄ en dosis apropiadas como un eficiente agente inhibidor de corrosión, en solución de poros que simula un hormigón fuertemente carbonatado que esta simultáneamente contaminado con iones cloruro.

Trabajo a futuro

- Confirmar el efecto inhibidor en un período de tiempo mayor con ensayos de pérdida de peso
- Estudiar el comportamiento del inhibidor en un mortero carbonatado:
 - Evaluando cambios en porosidad por agregado del inhibidor
 - Examinando si las propiedades mecánicas se ven afectadas por el agregado del inhibidor
 - Evaluando el método más efectivo de aplicación del inhibidor, ya sea mezclado en el agua de amasado o por impregnación una vez curado el mortero

BIBLIOGRAFÍA

1. Gaidis, J.M., *Cement & Concrete Composites*, en *Chemistry of corrosion inhibitors*. 2004. p. 181.
2. Yohai, L., et al., *Phosphate ions as effective inhibitors for carbon Steel in carbonated solutions contaminated with chloride ions*. *Electrochimica Acta* 2015.
3. Fernández Cánovas, M., *Pasado y Presente del hormigón*, en *Hormigón*. 1989, Servicio De Publicaciones Colegio De Ingeniero De Caminos, Canales y Puertos. : Madrid. p. 1-16.
4. Fernández Cánovas, M., *Cementos*, en *Hormigón*. 1989, Servicio De Publicaciones Colegio De Ingeniero De Caminos, Canales y Puertos: Madrid. p. 17-19.
5. Fernández Cánovas, M., *Cementos*, en *Hormigón*. 1989, Servicio De Publicaciones Colegio De Ingeniero De Caminos, Canales y Puertos: Madrid. p. 53-58.
6. Balzamo, H.e.A., *Cemento*, en *Ese material llamado hormigón* 2012: Argentina. p. 52-56.
7. Balzamo, H.e.A., *Cemento*, en *Ese material llamado hormigón*. 2012: Argentina. p. 60-62.
8. Balzamo, H.e.A., *Hormigón endurecido*, in *Ese material llamado hormigón*. 2012: Argentina. p. 357-363.
9. *Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras*. [citado 7 de enero de 2020]; Disponible en: https://www.ietcc.csic.es/wp-content/uploads/1989/02/Manual_NARANJA_Inspeccion_de_obras.pdf.
10. Jones, D.A., *Thermodynamics and Electrode Potential* en *Principles and prevention of corrosion*. 1996, Prentice-Hall: Estados Unidos. p. 50-61.
11. Jones, D.A., *Electrochemical kinetics of corrosion*, en *Principles and prevention of corrosion*. 1996, Prentice-Hall: Estados Unidos. p. 75-89.
12. Jones, D.A., *The technology and evaluation of corrosion*, en *Principles and prevention of corrosion*. 1996, Prentice-Hall: Estados Unidos. p. 9-15.
13. Balzamo, H.e.A., *Introducción*, en *Ese material llamado hormigón*. 2012: Argentina. p. 3.
14. Yohai, L., Vázquez M. , Valcarce M.B., *Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments*. . *Electrochimica Acta*, 2013. **102: p. 88-96.**
15. Pérez, N., *Forms of corrosion*, en *Electrochemistry and corrosion science*. 2004, Kluwer Academic Publishers.: Boston, Estados Unidos. p. 16-17.
16. Davis, J.R., *Corrosion: understanding the basics*, en *Corrosion: The basics*. 2000, ASM International: Estados Unidos. p. 102-105.
17. Balzamo, H.e.A., *Hormigón endurecido*, en *Ese material llamado hormigón*. 2012: Argentina. p. 346.
18. Davis, J.R., *Coatings and inhibitors*, en *Principles and prevention of corrosion*. 1996: Estados Unidos. p. 503-510.
19. Pizarro Cabrera, R. *Protección de la corrosión mediante el uso de inhibidores* 2006.
20. Andalucía, J.d. *Efectos de los nitratos sobre la salud*. [citado 15 de marzo de 2020]; Disponible en: https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/salud_5af065353fdd8_contaminacion_nitratos5.pdf.
21. Mendoza, C. *Contaminación por nitratos y nitritos (Agua y alimentos)*. [citado 15 de marzo de 2020]; Disponible en: <https://www.mendoza.conicet.gov.ar/portal/enciclopedia/terminos/ContamNitr.htm>

22. Yohai, L., et al., *Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars*. *Electrochimica Acta*, 2015.
23. Génin, J.M.R., et al, *Influence of phosphate on corrosion products of iron in chloride polluted concrete simulating solutions: ferrihydrite vs. green rust*. *Corrosion*, 2002. **58(6)**.
24. Etteyeb, N., et al.,, *Electochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components*. *Journal of Materials Science* 2007. **42**(p. 4721).
25. Etteyeb, N., et al., *Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na₃PO₄*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**: p. p. 7506.
26. Etteyeb, N., et al., *Corrosion protection of steel reinforcement by pretreatment in phosphate solutions: assessment of passivity by electrochemical techniques*. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2006. **41**(p. 336).
27. Simoes, A.M.e.A., *Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphates pigments*. . *Electrochimica Acta*, 2009. **54**: p. p. 3957.
28. Pryor, M.J.a.M.C., *The inhibition of corrosion of iron by some anodic inhibitors*. *Journal of Electrochemical Society*, 1953. **100(5)**.
29. Söylev, T.A., Richardson M.G., *Corrosion inhibitors for steel in concrete: state of the art report*. *Construction and Building Materials*, 2008. **22**(p. 609).
30. Valcarce M.V., L.C., Vazquez M., *The Role of Chloride, Nitrite and Carbonate Ions on Carbon Steel Passivity Studied in Simulating Concrete Pore Solutions*. *Journal of Electrochemical Society* 2012. **159**(C244- C251).
31. Valcarce M.B. , V.M., *Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions*. *Mater. Chem. Phys.* 2009.
32. Lasia, A., *Definition of impedance and impedance of electrical circuits*, en *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*. 2014, Springer: Nueva York, Estados Unidos. p. 7-62.
33. Sirivisoot S., H., B., *Magnetically stimulated ciprofloxacin release from polymeric microspheres entrapping iron oxide nanoparticles*. *International Journal of Nanomedicine*, 2015.
34. Hugot-Le Goff, A., *Use of Raman Spectroscopy and Rotating Split Ring Disk Electrode for Identification of Surface Layers on Iron in 1M NaOH*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990. **137(9)**: p. **2684-2690**.
35. XPS. [citado 2 de mayo de 2020]; Disponible en: <https://www.lanl.gov/orgs/nmt/nmtdo/AQarchive/04summer/XPS.html>>
36. *Thermo Scientific XPS*. [citado 7 de mayo de 2020] Disponible en: <https://xpssimplified.com/whatisxps.php>.
37. Moulder J.F., S.W.F., Sobol P.E. , Bomben K.D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1995, Minnesota, Estados Unidos Physical Electronics Inc.
38. Huet, B.L.H., V; Miserque, F; Idrissi, H., *Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution*. *Electrochimica Acta*, 2005. **51(1):172-180**.
39. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 1974, Bruselas: Pergamon Press.
40. Xu W., e.a., *Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions*. *Electrochimica Acta*, 2009.
41. Freire L., C.M.A., Godinho M.I., Ferreira M.J., Ferreira M.G.S., Simões A.M.P. , Montemor M.F. , *Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media*. *Cement & Concrete composites* 2012.

42. Szklarska-Smialowska Z, S.W., *Ellipsometric study of the formation of films on iron in orthophosphate solutions*. J Electrochem Soc, 1974. **121**(1393-1401).
43. Jeannin, M., et al, *Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in 0.1 mol dm⁻³ NaHCO₃ solutions*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(3): p. p. 913-920.
44. Simard, S., et al, *In situ micro-Raman spectroscopy to investigate pitting corrosion product of 1024 mild steel in phosphate and bicarbonate solutions containing chloride and sulfate ions*. Journal of Applied Electrochemistry 2001. **31**: p. p. 913-920.
45. Refait, P., et al, *Role of phosphate species during the formation and transformation of the Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **299**(1-3): p. p. 29-37.
46. Yohai, L., et al., *Inhibiting Steel Corrosion in Simulated Concrete with Low Phosphate to Chloride Ratios*. Journal of Electrochemical Society, 2016. **163**: p. 729-729.
47. Heuer J.K., S.J.F., *An XPS characterization of FeCO₂ films from CO₂ corrosion*. Corrosion Science, 1999. **41**(1231-1243).
48. *Thermo Scientific XPS*. Carbon [citado 7 de mayo de 2020]; Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>.
49. Fajardo V., B.B., Young D., Nešić S., *Study of the Solubility of Iron Carbonate in the Presence of Acetic Acid using an EQCM*. NACE International, 2013.
50. Frontini, M.A.S., W.; Vázquez, M.; Valcarce M.B., *Nitrite corrosion inhibition in chloride-rich electrolytes correlated to the electrical properties of surface films on carbon steel*. Construction and Building Materials, 2019. **227**.
51. *Thermo Scientific: XPS*. Oxygen; [citado 7 de mayo de 2020] Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php>.
52. Valcarce M.B., V.M., *Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(15): p. p. 5007-5015.
53. Simpson, L.J., *Surface-Enhanced Raman Spectroelectrochemical Studies of Corrosion Films on Iron in Aqueous Carbonate Solution*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(7): p. p. 2146.
54. Saraby-Reintjes, A., *Theory of competitive adsorption and its application to the anodic dissolution of nickel and other iron-group metals-II. The steady state in the prepassive, passive and transpassive potential ranges*. Electrochimica Acta, 1985. **30**(3): p. p. 403-417.
55. Kim, J.D.a.P., S.I., , *The effects of applied potential and chloride ion on the repassivation kinetics of pure iron*. corrosion Science, 1996. **38**(7): p. p. 1093-1102.
56. Dong, Z.H., Shi, W., and Guo, X.P., *Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution*. Corrosion Science, 2011. **53**(4): p. p. 1322-1330.
57. Vatankhah, M., Brossad, *Effect of sulfate and chloride ions on the electrochemical behaviour of iron in aqueous phosphate solutions*. Journal of Applied Electrochemistry, 1998. **28**.