

**iones silicato evaluados como inhibidores de la corrosión del acero
de construcción**

Francisco Germán Montes

18 de diciembre 2019

DIRECTORA: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-DIRECTOR: Dra. Marcela Vázquez

Universidad Nacional de Mar del Plata



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/).

**iones silicato evaluados como inhibidores de la corrosión del acero
de construcción**

Francisco Germán Montes

18 de diciembre 2019

DIRECTORA: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-DIRECTOR: Dra. Marcela Vázquez

Universidad Nacional de Mar del Plata

Índice

1.	Introducción	1
1.1.	Introducción al problema y definición del objetivo del trabajo	1
1.2.	Objetivo general	1
1.3.	Objetivos específicos	2
1.4.	Antecedentes	2
2.	Materiales y métodos	13
2.1.	Preparación de los electrodos y cupones	13
2.2.	Celda electroquímica experimental.....	13
2.3.	Condición de exposición.....	14
2.4.	Técnicas de evaluación electroquímica	15
2.4.1.	Voltametría cíclica	16
2.4.2.	Resistencia a la polarización	16
2.4.3.	Ensayo de picado.....	17
2.4.4.	Ensayo de pérdida de peso.....	18
2.5.	Técnicas de caracterización	20
2.5.1.	Espectroscopía Raman	20
3.	Resultados	24
3.1.	Voltametría cíclica	24
3.2.	Ensayo de picado.....	29
3.3.	Resistencia a la polarización:	32
3.4.	Ensayo de pérdida de peso.....	33
3.4.1.	Índice de inhibición y velocidad de corrosión.....	35
3.5.	Espectroscopía Raman	36

3.5.1. Espectroscopía Raman en ensayo de picado	36
3.5.2. Espectroscopía Raman en ensayo de pérdida de peso	38
4. Discusión de resultados	42
5. Aspectos de implementación	44
6. Conclusiones	45
7. Trabajo a futuro	46
8. Bibliografía	47

1. Introducción

1.1. Introducción al problema y definición del objetivo del trabajo

En las estructuras de hormigón armado se utilizan como refuerzos barras de acero al carbono. Estas barras están protegidas contra la corrosión porque el medio circundante es fuertemente alcalino y la superficie del metal se encuentra pasiva. La susceptibilidad de las barras a sufrir corrosión localizada depende de la calidad de la película protectora que se forme sobre la aleación. Como el hormigón es un material poroso, permite la difusión de agentes agresivos que, al alcanzar la superficie del metal, comprometen la pasividad. Este es el caso de los iones cloruro, que una vez sobre la superficie pueden promover el inicio de la corrosión localizada. También la pasividad puede resultar comprometida por el ingreso de CO_2 atmosférico que carbonata al hormigón, acidificándolo. Para minimizar estos problemas se han empleado diferentes técnicas, tales como protección catódica, inhibidores de corrosión y la aplicación de recubrimientos sobre la superficie del hormigón o sobre las barras de refuerzo [1].

Está demostrado que el empleo de iones nitrito como inhibidores de la corrosión es altamente efectivo. Sin embargo, este tipo de compuestos es tóxico [2, 3]. Para la protección en estructuras de hormigón armado se emplean dosificaciones que están prohibidas en las regulaciones de muchos países [4]. En este contexto, el estudio de inhibidores que no causen impacto negativo sobre el medio ambiente adquiere relevancia.

1.2. Objetivo general

El objetivo de este trabajo consiste estudiar el efecto de iones silicato sobre la composición y propiedades de la película pasiva formada sobre acero en condiciones que simulen un hormigón armado de buena calidad expuesto al ambiente marino. Se buscará determinar cuál es el método de aplicación óptimo, que garantice la máxima estabilidad del acero en condiciones de servicio.

1.3. Objetivos específicos

- Se analizará el efecto de iones silicato como inhibidores de corrosión de acero de construcción en solución pH=13 contaminado con iones cloruro.
- Se evaluará y comparará el efecto de pre-tratar las barras de acero en soluciones ricas en silicatos, analizando si se ve favorecida su incorporación a la película pasiva
- Se determinará el tipo de corrosión predominante y se investigarán los parámetros asociados a cada uno (potencial de picado, resistencia a la polarización, potencial de repasivación, etc).
- Los datos obtenidos se analizarán conjuntamente, a fin de optimizar las condiciones de uso para alcanzar la máxima protección.

1.4. Antecedentes

El hormigón armado es un material compuesto ampliamente utilizado porque combina la resistencia a la tracción del acero con la resistencia a la compresión del concreto. Este material, es una mezcla de pasta, que se compone de cemento, agua, aditivos y aire atrapado y/o incluido, y agregados que están compuestos por arena (agregado fino) y grava (agregado grueso). Los refuerzos que se utilizan en el hormigón armado están hechos de acero (aleación hierro/carbono), con un acabado superficial llamado corrugado. Los cementos que se utilizan en la fabricación del hormigón tienen la propiedad de fraguar y endurecer con el agua. Al generarse este proceso, se experimenta una reacción química entre los componentes. Parte del agua se combina químicamente para dar productos de hidratación y el resto se absorbe en la superficie del gel que se forma en los poros. La cantidad de agua añadida inicialmente a la mezcla de cemento y agregados para obtener un concreto fresco con trabajabilidad conveniente es siempre superior a la cantidad de agua necesaria para la hidratación completa. Este exceso de agua determina el grado de porosidad y permeabilidad del hormigón endurecido. El agua que no reaccionó tiene características alcalinas debido a que se disuelven dentro de ella los iones productos de las reacciones del cemento como son: Ca^{2+} , OH^- , Na^+ , K^+ y SO_4^{2-} . Los aditivos se añaden para modificar distintas propiedades como pueden ser la fluidez, acelerar o retardar el fraguado, como así

también para incrementar la resistencia a la corrosión del refuerzo de acero. Estos elementos son adicionados en pequeñas cantidades y el uso es particular de acuerdo a la propiedad que se requiera. Un aspecto muy importante es la relación agua/cemento en una pasta de cemento que determina la porosidad final del material. Una mezcla con poco contenido de agua estará más compacta, por lo que tendrá menos cantidad de poros interconectados (que son permeables a líquidos y gases) y en donde se aloje la humedad, esto impedirá la difusión de iones. Por otro lado, el caso contrario sucede en una pasta con mayor contenido de agua. Esta mezcla tendrá mayor porosidad y por ende su permeabilidad aumentará. Esta relación, es de una importancia crítica para el proceso de corrosión del acero de refuerzo, ya que el oxígeno y los agentes iniciadores del ataque corrosivo, pueden difundir hacia el acero a través de la masa de concreto. La velocidad de difusión del oxígeno y de los agentes agresivos en el concreto, es menor cuando se reduce la relación agua/cemento y por lo tanto la porosidad [5]. En el ámbito nacional, los requisitos de durabilidad a cumplir por el hormigón (en función del tipo de exposición de la estructura), establecen que la relación máxima de agua/cemento para un hormigón armado es de entre 0.4 a 0.5 dependiendo de la condición [6].

Los refuerzos de acero que se introducen en el hormigón se encuentran en un estado pasivado. Este estado hace referencia a un metal que permanece prácticamente inalterado, por largos periodos de tiempo, en medios en los que debiera reaccionar, si se tiene en cuenta su tendencia termodinámica, es decir, a potenciales comprendidos entre los de equilibrio del material metálico en el medio y otro superior correspondiente al de reducción del oxígeno, o de cualquier otra sustancia del medio susceptible de reducirse.

El fenómeno fue descrito por Faraday en 1836, al comprobar que, aunque el hierro reaccionaba fuertemente con ácido nítrico diluido, permanecía totalmente *pasivado* en el ácido concentrado con agua. Hasta una proporción 1/1, el hierro permanece inerte. Pero si en esta última situación se raya el metal, comienza a disolverse rápidamente. La relación de velocidades de corrosión entre los estados activo y pasivo es, aproximadamente, en este caso, de 10^{-4} a 1 (*Figura 1*).

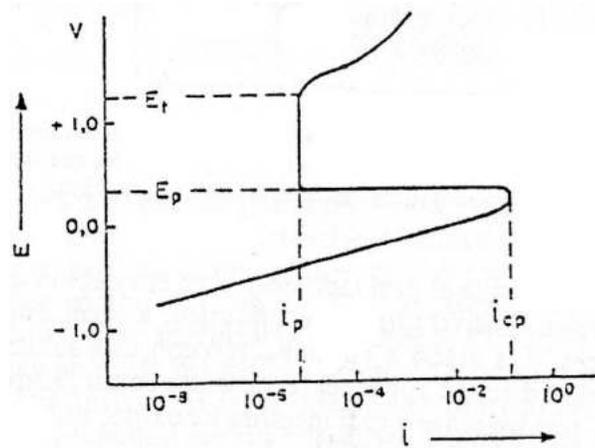


Figura 1 Curva de polarización anódica típica de un metal con transición actividad-pasividad. Los datos corresponden, aproximadamente al hierro a $\text{pH} < 1$ [5].

El experimento anterior muestra varias características importantes de la transición activo-pasivo. Frecuentemente, al establecer la pasividad, la reducción de la velocidad es del orden de 10^{-4} a 10^{-6} . Prácticamente se puede decir que se ha eliminado la corrosión. Sucede, también a menudo, que el estado pasivo es inestable. Las características especiales de la pasividad, junto con la posibilidad de aprovecharla en aplicaciones técnicas, le confieren una gran trascendencia y explican porque ha sido objeto de estudios intensivos.

En el caso del hormigón armado, los refuerzos se encuentran pasivados ya que se encuentran a un pH más alto que 12, debido a la liberación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante el proceso de hidratación del cemento. Inicialmente, la solución de los poros del cemento hidratado contiene hidróxidos y sulfatos de calcio, sodio y potasio, pero los iones sulfato precipitan rápidamente para formar el sufoaluminato de calcio hidratado, muy poco soluble. Luego, el líquido se concentra progresivamente en los hidróxidos de sodio y potasio y, como se eleva el pH , decrece la concentración en iones calcio, de acuerdo con el producto de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este proceso tiene como consecuencia que, después de unas semanas de hidratación, se determinen frecuentemente valores de $\text{pH} \geq 13$ en pastas de cemento con las relaciones agua/cemento usuales en la práctica.

Pero los procesos físicos-químicos de lixiviación, dilución, difusión y precipitación pueden provocar el descenso de pH hasta 12.6, valor que resulta por la precipitación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ difícilmente soluble y que además, puede formarse a partir del CaO

(reserva alcalina del cemento Portland). Estas ideas resultan apoyadas por el hecho de que no se haya encontrado que los cementos con elevados contenidos en álcalis proporcionen mejor protección a las armaduras expuestas durante largos periodos en medios que contienen cloruros, cuando es conocido que el umbral admisible de cloruros crece cuando el pH aumenta.

Al pH propio del hormigón, como puede observarse en el diagrama de Pourbaix correspondiente al sistema (*Figura 2*), los estados posibles del acero son el de inmunidad o el de pasivación, si bien el normal, a los potenciales que exhiben las armaduras, es este último.

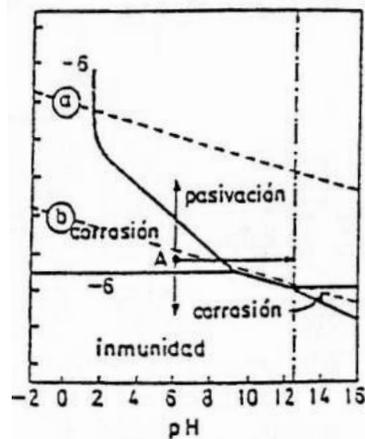


Figura 2 Diagrama simplificado de Pourbaix en agua a 25°C de Fe [5].

Además de esta protección de tipo electroquímica y fundamento termodinámico, el hormigón proporciona a las armaduras una protección adicional de carácter cinético, debido a su capacidad para actuar como barrera física entre las armaduras y los agentes agresivos externos, limitando el acceso de agua, oxígeno, cloruros y otras sustancias que puedan fomar parte en el proceso de corrosión. A este respecto, sin embargo, es claro que el hormigón, con su red continua de poros y tendencia a formar grietas superficiales, este lejos de constituir una barrera perfecta. Por ejemplo, no es eficaz, por lo general, para impedir el acceso de agua, lo que no tiene por qué causar problemas de corrosión, a menos que descienda el pH por debajo de del valor requerido para mantener la pasividad. Incluso en hormigón denso es bastante permeable al oxígeno y, aunque la velocidad de difusión del oxígeno resulta,

obviamente, limitada por el aumento en el grado de saturación del material, puede mantenerse un flujo significativo aun a través de probetas totalmente sumergidas en agua durante largo tiempo. La importancia de la barrera física representada por el recubrimiento de hormigón está relacionada, por lo tanto, con su capacidad de preservar las condiciones de elevado pH necesarias para mantener las armaduras en el estado pasivado, al limitar la velocidad de penetración de sustancias ácidas desde el exterior [5].

Una de las causas más comunes a lo que respecta a la ruptura de la pasivación y la iniciación de la corrosión de las varillas es la contaminación del concreto por cloruros, sulfatos y CO_2 . Los iones de cloruro están presentes como componentes originales de la mezcla de concreto o como resultado de la penetración del medio ambiente [7]. En el primer caso, en algunas estructuras construidas en el pasado, los cloruros fueron agregados a la mezcla de hormigón, deliberadamente o sin consentimiento, por medio del agua de mezclado contaminada, agregados (utilizando arena y grava dragados en el mar sin lavarlos con agua libre de cloruros) o aditivos. En el otro caso ocurre, por ejemplo, en un ambiente marino o en estructuras viales en regiones donde sales de deshielo son usadas en época invernal [8]. La mayoría de las construcciones en la ciudad de Mar del Plata presentan estas dos desventajas. La ciudad al ser costera presenta el ingreso de cloruros por su ambiente marino. Por otra parte, las edificaciones hechas durante la década de los 70' utilizaron agregados locales que, al ser extraídos de la costa, presentaban alto contenido de cloruros. También cabe aclarar que en esa época se usaba CaCl_2 como aditivo para acelerar el fraguado. Los iones cloruro dañinos pueden estar presentes en el concreto, como resultado del uso de ingredientes sobre la fabricación de la mezcla o como resultado de un contaminante externo anterior a la construcción. Esta situación surge de la exposición de la estructura al agua y a la atmosfera marina [9]. En presencia de cloruros, la corrosión empieza cuando la concentración en el nivel de la barra excede un valor limite, típicamente 0.4-1% por peso de cemento en el caso de estructuras de hormigón expuestas a la atmosfera [10]. Por otro lado, el CO_2 puede penetrar a través de los poros del concreto y bajar su alcalinidad. El valor de pH puede ser reducido desde 13 a un valor cercano de 9 debido a la acidificación del dióxido de carbono.

Cuando este es el caso, se ha sugerido que el CO_3^{2-} y el HCO_3^- contenidos podrían influir en las propiedades de la capa superficial [11]. Una vez que la corrosión ha empezado, tres consecuencias principales ocurren: la reducción de la sección transversal del refuerzo, y agrietamiento y desprendimiento de la cobertura del hormigón[10].

Existen diversos métodos para prevenir este tipo de problemas, que van desde la modificación de los materiales, uso de inhibidores o uso de métodos electroquímicos. Por ejemplo, el uso de aceros inoxidable al momento de utilizarlos como refuerzo. Al referirse a este tipo de material no es a un único tipo específico, sino más bien a un grupo de metales resistentes a la corrosión que contienen un mínimo de 12% de cromo. Varias adiciones de aleaciones (níquel, molibdeno, nitrógeno, titanio y otros) pueden que sean agregadas para promover, dependiendo sobre su composición, mecanismos diferentes y propiedades de corrosión, soldabilidad y otras propiedades en servicio. Con respecto a la microestructura, los refuerzos de acero inoxidable pueden ser distinguidos en ferrita, austenita y ferrita-austenita. El interés en el uso de estas aleaciones como acero reforzado para el hormigón es debido a su mayor resistencia a la corrosión particularmente en medio que contenga cloruros. La decisión sobre la cual de estos tipos de aceros inoxidable es el más adecuado depende de:

- El grado de protección a la corrosión requerida
- El aspecto de costos
- Características de trabajabilidad y aplicación (propiedades mecánicas, soldabilidad)

Por otro lado, existen distintas técnicas electroquímicas. Un posible método es la protección catódica (CP), que requiere la instalación de un electrodo permanente y un flujo de corriente de baja densidad. La CP reduce la velocidad de corrosión disminuyendo el potencial del acero que neutraliza los efectos corrosivos de los iones cloruro o la carbonatación.

Otro método es la remoción de electroquímica cloruro (ECR) que también es llamado extracción electroquímica de cloruros (ECE) o desalinización. Este consiste en remover los cloruros del concreto contaminado pasando una corriente directa de una

densidad alta relativamente por un periodo de tiempo. La ECR ayuda a suprimir la corrosión del refuerzo reduciendo el contenido de cloruros del concreto por debajo de los valores de corrosión.

Un tercer método, realcalinización electroquímica (ER) restaura la alcalinidad del concreto carbonatado pasando una corriente eléctrica a través del hormigón por un periodo de tiempo. Las reacciones electroquímicas introducen iones hidroxílicos en el hormigón. Después de ER, la alcalinidad en la vecindad del acero reforzado es tan alta o incluso más alta que el del hormigón recién hecho que la corrosión se detiene por la repasivación del acero.

Finalmente, los inhibidores representan un enfoque interesante para la protección a la corrosión. Ellos han sido usados satisfactoriamente por varias décadas en numerosas aplicaciones técnicas, tales como procesos industriales, sistemas de calentamiento/enfriamiento, industria del recubrimiento y muchas más [12].

Un inhibidor forma un recubrimiento protector *in situ* por la reacción de la solución con la superficie corroída. La inhibición de la corrosión es reversible, y una concentración mínima del compuesto debe de estar presente para mantener el film superficial inhibido [13]. Los mecanismos son complejos y a menudo involucran más que una simple barrera y a causa de ello se los puede clasificar de diferentes maneras:

- Por su composición: Aniones inorgánicos; cationes inorgánicos; moléculas inorgánicas; moléculas orgánicas.
- Por su mecanismo: Inhibidores de interfase; inhibidores de membrana; inhibidores de capa difusa; inhibidores pasivantes; neutralizadores; captadores de oxígeno.
- Por su aplicación: Inhibidores de la corrosión atmosférica (V.P.I. *vapor phase inhibitors*); inhibidores para soluciones acuosas; inhibidores de decapado; inhibidores para soluciones alcalinas; inhibidores para medios no acuosos.
- Por el proceso parcial que interfieren: Inhibidores anódicos; inhibidores catódicos; inhibidores mixtos.

De las clasificaciones antes mencionadas, los tipos más usados son:

- Inhibidores pasivantes: Son los más eficaces de todos pues desarrollan capas pasivantes que detienen prácticamente el ataque en muchos casos. Su acción se debe a la formación de una capa de óxido. En cantidades insuficientes aumenta el peligro de corrosión porque actúan como despolarizantes catódicos y localizan el ataque.
- Inhibidores catódicos: Polarizan el proceso parcial catódico, bien porque impiden la recombinación de hidrógeno atómico a molecular, precipitan en las áreas catódicas o porque captan oxígeno preciso para el proceso catódico en soluciones neutras o alcalinas.
- Inhibidores en fase vapor: Son compuestos volátiles tal que saturan rápidamente los espacios cerrados, pero lo suficientemente pequeño, al mismo tiempo, para mantener su efecto a largo tiempo ante fallos pequeños de hermeticidad. Muchos de ellos inhiben la corrosión al crear y mantener una adecuada basicidad en el medio. El problema que pueden presentar es que pueden atacar metales no férricos.
- Inhibidores orgánicos: Los compuestos orgánicos constituyen una fuente inagotable de inhibidores que no se pueden designarse como anódicos o catódicos. Su efecto deriva de la adsorción sobre la superficie metálica. La película formada por adsorción de los inhibidores orgánicos solubles es solo de unas pocas capas moleculares e invisible.
- Inhibidores inductores de precipitado: Son mixtos que interfieren los procesos parciales anódico y catódico. Forman depósitos que provocan polarización catódica, pero, al mismo tiempo, en aguas con concentraciones moderadas en cloruros y sulfatos pueden pasivar el acero en presencia de suficiente concentración de oxígeno, comportándose como inhibidores anódicos. No suelen conferir un grado de protección tan alto como los inhibidores pasivantes, pero suelen ser muy útiles en situaciones en que se requieren inhibidores no tóxicos [5].

Estos métodos, en el caso de la corrosión de las estructuras de hormigón armado, pueden ofrecer una técnica de prevención simple y de bajo costo,

principalmente para prevenir la corrosión inducida por cloruros. Los inhibidores para la corrosión pueden trabajar tanto sobre el periodo de iniciación de tiempo (aumentando el valor límite de cloruros o reduciendo la velocidad de penetración) como sobre el periodo de propagación, reduciendo la velocidad de corrosión.

Actualmente, hay un número de mezclas disponibles en el mercado: componentes inorgánicos basados en nitritos (especialmente usados como aditivos) y sodio monofluorofosfatos (utilizado como líquido aplicado superficialmente sobre el hormigón endurecido) o componentes inorgánicos basados sobre una mezcla de aminas y alcanolaminas (propuesto tanto como aditivo como compuesto migratorio) y emulsión de éster de ácido graso insaturado de un ácido carboxílico alifático y un ácido graso saturado (como aditivo). Sin embargo, hay todavía conflicto de opiniones acerca de la efectividad de los compuestos inhibidores sobre la protección de la corrosión de los refuerzos y hay muy poca información acerca de los mecanismos por estas sustancias orgánicas muestran su acción inhibidora [10].

Entre todos estos tipos de inhibidores que se usan como aditivos agregados al agua de amasado, el más empleado en la obra es el de base de iones de nitrito. Sin embargo, este tipo de compuestos es tóxico [2, 3]. Para la protección en estructuras de hormigón armado se emplean dosificaciones que están prohibidas en las regulaciones de muchos países [13]. En este contexto, el estudio de inhibidores que no causen impacto negativo sobre el medio ambiente adquiere relevancia.

A causa de esta problemática se busca una alternativa menos nociva y más económica. Una de esas opciones es el uso de sílice como inhibidor. Este compuesto es una de los materiales más abundantes en la corteza terrestre y aparece en la naturaleza como arenisca, arena de sílice o cuarcita. Este es el material de partida para la producción de vidrios de silicato y cerámicos. Puede existir en forma amorfa (sílica vítrea) o en una variedad de formas cristalinas (cuarzo, cristobalita, tridimita, etc.) [14].

El estudio de inhibidores que no dañen el medio ambiente y que, además, presenten bajo costo, ha cobrado relevancia en los últimos años, en especial para su aplicación a gran escala. Además, en ambientes marinos cuando el hormigón es preparado con agregados contaminados, la presencia de iones cloruro puede disminuir

la eficiencia del inhibidor. Los iones cloruro pueden penetrar la estructura porosa del hormigón del ambiente marino [2]. En este sentido, el empleo de silicato de sodio como inhibidor de la corrosión en estructuras de hormigón armado adquiere relevancia. Si bien este inhibidor ha sido empleado para cobre y sus aleaciones [15], y para acero [16-18] en medios ligeramente alcalinos o como pretratamiento protector en medio neutro o ácido [19], su efectividad en medios de alta alcalinidad necesita ser estudiada en más detalle. Cekerevas y colaboradores han estudiado la influencia de los aniones silicato sobre la disolución anódica del hierro en soluciones de KOH con pH mayores a 13 [20]. Estos autores sostienen que la adsorción de silicatos suprime la formación de compuestos de Fe(III), lo que favorece el desarrollo de una película protectora densa y compacta, rica en oxo-hidróxidos de Fe(II), que inhibe la posterior disolución anódica del metal. Esta película protectora que retarda la disolución del hierro, podría actuar inhibiendo la corrosión del acero en una solución simuladora de un hormigón de buena calidad contaminada con iones cloruro.

Se pueden realizar distintos tipos de análisis para esta clase de inhibidores. El acero es embebido en el concreto por un largo periodo de tiempo antes de la penetración de los iones cloruro. Para hacer este análisis se puede estudiar el comportamiento del acero en el concreto, en mortero o en una solución simuladora de poros. Para todos los casos es esencial dejar suficiente tiempo para que el acero cree una capa pasiva que es el tema de este estudio. El problema de utilizar los morteros o concretos, es que al acero le cuesta desarrollar una película pasivada protectora sobre su superficie en corto tiempo. Además, los cloruros tardan mucho tiempo antes de que lleguen a la superficie del acero [21]. En este sentido, el empleo de soluciones que simulan la composición y pH en los poros de un hormigón que se encuentran saturado de humedad, nos permite realizar un estudio preliminar de cómo se comportará el acero en condiciones reales de servicio.

Pueden encontrarse en la literatura, numerosos trabajos que emplean soluciones altamente alcalinas o carbonatadas para evaluar la respuesta del acero en presencia de agentes agresivos e inhibidores [11, 21-27]. El riesgo a la corrosión se asocia usualmente al contenido en iones cloruro en términos de la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ [28]. La

principal objeción al empleo de soluciones simuladoras de poros es que la resistividad del medio y la cinética de difusión de oxígeno pueden ser muy diferentes a la de un hormigón real [29]. Además, la interacción con la pasta de cemento puede ocasionar una disminución en la efectividad del inhibidor.

En el hormigón, los iones silicato, pueden reaccionar con la Portlandita de la matriz del cemento generando hidratos de silicato de calcio e hidróxido de sodio [29, 30]. Como resultado, mejora las propiedades del cemento, al disminuir la permeabilidad y aumentar la resistencia mecánica, lo que se traduce en un aumento de la durabilidad del material. Sin embargo, el estudio del efecto del silicato sobre el hormigón es limitado, y el mecanismo por el cual el ingreso de agua, los cloruros y el nivel de carbonatación decrecen luego del tratamiento con iones silicato, no se comprende completamente [29, 30]. De esta manera, los iones silicato podrían presentar un doble efecto, por un lado, generar una barrera física al ingreso de iones agresivos, y por otra parte actuar como inhibidores de la corrosión. La interacción de silicatos solubles con la pasta de cemento es compleja [14], lo que podría inactivar el efecto inhibitorio que estos iones puedan ejercer sobre la barra de acero embebida en la matriz del mortero. Por otro lado, si se demuestra que los iones silicato son efectivos en solución simuladora de poros, pero no en los morteros, podría empleárselo en reparaciones como pretratamiento de la barra, antes de aplicar el mortero de reparación. Los iones silicato, pueden sellar los poros de la película pasiva que se forma naturalmente a pH alcalino impidiendo la difusión de oxígeno [31, 32].

Dilucidar el mecanismo de acción de este inhibidor nos permitirá contribuir al diseño de estructuras duraderas.

2. Materiales y métodos.

2.1. Preparación de los electrodos y cupones.

Los electrodos utilizados fueron confeccionados a partir de varillas de acero corrugado (usadas típicamente en la fabricación de hormigón armado) cuya composición química es Mn 0.635%; C 0.299%; Si 0.258%; Cu 0.227%; otras impurezas 0.245% y lo restante es Fe. Para los distintos ensayos se utilizó una varilla de un diámetro de 8 mm que fue cortada en rodajas finas. A estas secciones se les soldó con estaño un cable de cobre y finalmente fueron incluidas en resina a base epoxi dejando al descubierto una de sus caras. La *Ilustración 1* detalla la forma final del electrodo utilizado.

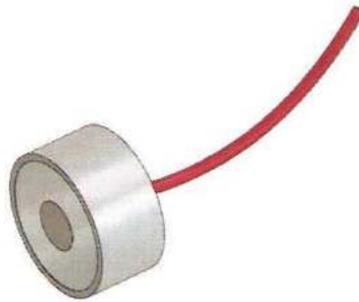


Ilustración 1 Electrodo de trabajo

Por otra parte, para la preparación de los cupones se utilizó una varilla de composición química similar a la utilizada para la construcción de los electrodos, pero de un área superficial de 4.54 cm².

Los electrodos y los cupones fueron lijados utilizando distinto grano hasta alcanzar una terminación superficial homogénea, es decir, con surcos en una misma orientación y de similares profundidades. Se llegó hasta un tamaño de grano 1000 para los electrodos mientras que en los cupones fue de grano 120.

2.2. Celda electroquímica experimental.

Los ensayos experimentales se realizaron en una celda electroquímica compuesta por un electrodo de referencia, un electrodo auxiliar (también llamado contra

electrodo) y un electrodo de trabajo. En la *Ilustración 2*, se muestra una imagen esquemática de dicha celda.

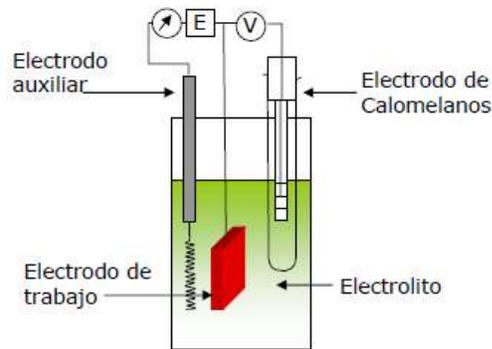


Ilustración 2 Celda electroquímica utilizada

El electrodo de referencia que se utilizó para todos los experimentos fue un electrodo de HgO/Hg en K(OH) 0.1 mol L^{-1} cuyo potencial con respecto al electrodo normal de hidrógeno es de $E=0.123 \text{ V}$.

Se usó un electrodo de platino como auxiliar de área lo suficientemente grande.

Finalmente, el electrodo de trabajo que se utilizó es el mencionado en la sección 2.1

2.3. Condición de exposición.

Para simular las distintas condiciones experimentales, se prepararon 4 soluciones distintas.

- Solución altamente alcalina (SAA): cuyo $\text{pH}=13$ simula la composición del hormigón compuesta por hidróxido de sodio 0.02 mol L^{-1} , hidróxido de calcio $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, hidróxido de potasio 0.08 mol L^{-1} .
- Solución altamente alcalina contaminada con cloruros (SAA+Cl): Agregando a la solución anterior 0.3 mol L^{-1} de cloruro de sodio (NaCl). Esta nueva solución imita un ambiente con presencia de cloruros al cual podría estar expuesta una estructura de hormigón armado ubicada en un ambiente marino o bien con hormigón elaborado empleando áridos contaminados (arena o piedra).

- Solución alcalina contaminada con cloruros conteniendo iones silicato (SAA+Cl+Sil): el agregado de 0.3 mol L^{-1} de metasilicato de sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) simula la incorporación del inhibidor dentro de la mezcla del hormigón. El pH medido es de 13.1.
- Solución conteniendo sólo iones silicato (Sil): Contiene solamente $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La concentración implementada en este caso fue de 0.3 mol L^{-1} y el pH resultante es de 13.4.

Para simular la película pasiva que se forma en un acero expuesto a un hormigón de buena calidad y comparar con la película pasiva formada en presencia de iones silicato, se realizó a las muestras un preacondicionamiento (“envejecimiento”). Para ello, los cupones y electrodos fueron sumergidos durante periodos de 24 horas en alguna de las dos soluciones de interés: SAA o Sil (ver *Tabla 1*).

Por otra parte, los ensayos electroquímicos (curvas de polarización y resistencia a la polarización R_p) se llevaron adelante en SAA+Cl+Sil o en SAA+Cl, luego del preacondicionamiento (ver *Tabla 1*). Antes de cada ensayo, se permitió un periodo de estabilización al potencial de circuito abierto de 2 horas.

En la *Tabla 1* se presentan las condiciones de preacondicionamiento y ensayo.

Preacondicionamiento	Ensayo luego de
24 hs a E_{corr}	2 hs a E_{corr}
SAA	SAA+Cl
SAA	SAA+Cl+Sil
Sil	SAA+Cl

Tabla 1 Condiciones de preacondicionamiento

2.4. Técnicas de evaluación electroquímica.

Utilizando un potenciostato Voltalab PGZ 100 se realizaron diferentes técnicas de evaluación electroquímica.

2.4.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica ha sido una de las técnicas de corriente continua más utilizadas para caracterizar películas pasivas en medios alcalinos que simulan hormigón. Esta técnica es muy empleada ya que permite adquirir información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de pasivación. Además, ofrece una rápida identificación de los potenciales redox de los procesos electroquímicos y una evaluación precisa del efecto de los distintos iones presentes sobre dichos procesos. El ensayo consta básicamente en hacer un barrido en potencial registrando la corriente que circula [33].

El electrolito dentro de la celda fue deaireado durante 15 minutos con nitrógeno. Seguido de esto el electrodo se mantuvo a un potencial de -1100 mV constante durante 5 minutos con el objetivo de partir de una superficie libre de óxidos. Luego, se realizó un barrido hacia voltajes positivos formando la película pasiva *in situ*, desde -1100 mV hasta invertir el barrido hacia valores negativos a un potencial conveniente en cada caso, con una velocidad de 10 mV s⁻¹. En algunos ensayos el barrido catódico se detuvo en -1100 mV completando 1 ciclo y en otros se acumularon 10 ciclos consecutivos.

2.4.2. Resistencia a la polarización.

Para definir la resistencia a la polarización se debe partir de las curvas de polarización y de la corriente de corrosión [13]. Se puede establecer que a pequeñas perturbaciones (± 15 mV) alrededor del potencial de circuito abierto, la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión poseen una relación inversamente proporcional que se puede observar en la *Ecuación 1*:

$$R_p = \frac{\beta_c \beta_a}{2.3(\beta_c + \beta_a) i_{corr}}$$

Ecuación 1 Resistencia a la polarización.

donde:

- β_c , β_a = Pendientes de Tafel catódica y anódica.
- i_{corr} = Corriente de corrosión

Para las pruebas, los electrodos fueron preconditionados como se indica en la *Tabla 1*. Se utilizó una velocidad de barrido 0.1 mV s^{-1} , barriendo $\pm 1.5 \text{ mV}$ respecto a E_{corr} .

2.4.3. Ensayo de picado

El picado es el resultado de una falla de la película pasiva sobre el metal. Puede iniciarse por un número de imperfecciones, como un recubrimiento insuficiente del inhibidor, o rayaduras sobre el revestimiento y depósitos de escoria, escamas, polvo o barro. Es por eso que es de importancia hacer un análisis del mismo [13].

En el caso del hormigón, el acero que se utiliza como refuerzo forma una película de óxido protectora debido a su naturaleza alcalina. Sin embargo, la ruptura de esta capa puede producir corrosión localizada del acero. Uno de los principales iones que induce este tipo de ataque es el Cl^- ya que puede adsorberse localmente sobre la superficie y acelerar las reacciones de corrosión por picaduras. Al competir con el OH^- por la adsorción en la superficie del óxido, el Cl^- aumenta la disolución localizada de la película pasiva, favoreciendo el inicio de la picadura. Además, el Cl^- también compete con el OH^- por la adsorción sobre el metal desnudo, lo que puede bloquear la repasivación de las picaduras una vez formadas. Los productos que se producen cubren las picaduras en la etapa inicial del proceso, lo que genera una acidificación local que promueve el desarrollo de las picaduras [34].

El ensayo de picado consiste en obtener la curva de polarización anódica, en la que es posible determinar dos parámetros importantes. El primero de ellos es el potencial de picado (E_{pic}). Una vez superado el E_{pic} , la película pasiva se rompe y se inicia la formación de las picaduras. El segundo es el "Potencial de repasivación" (E_{rep}). Este último se refiere al límite de potencial por debajo del cual el metal permanece pasivo en cualquier circunstancia, marcando la frontera entre la pasividad estable e inestable. Cabe destacar que a potenciales que se encuentren entre estos dos valores, no se formarán nuevas picaduras, pero sí se desarrollarán las ya existentes. Por otra parte, un parámetro a destacar también es la corriente de pasivación (i_{pas}). Este valor de densidad de corriente se encuentra entre E_{corr} y E_{pic} (zona 1 y 2 del *Figura 3*) y corresponde la zona o región de pasividad [5]. En la *Figura 3* se observan E_{pic} y E_{rep} :

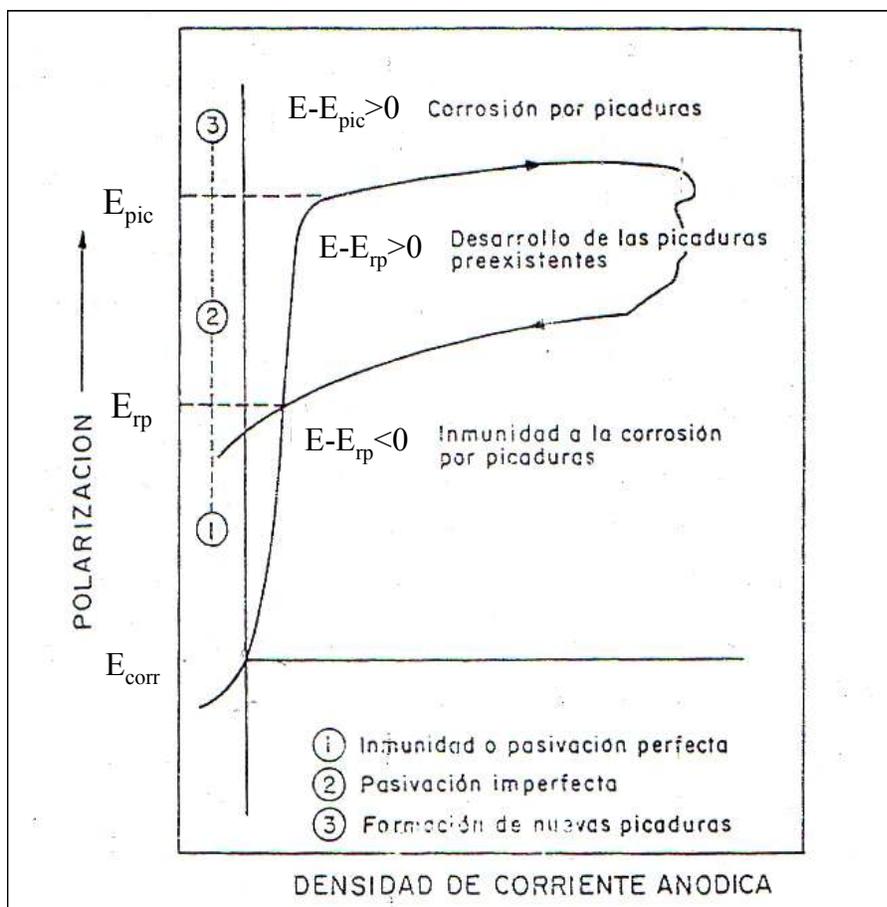


Figura 3 Ensayo de picado típico [5]

En nuestro caso, se realizaron los precondicionamientos en SAA o Sil durante 24 hs para luego transferir las muestras a las soluciones SAA+Cl y SA+Cl+Sil por 2 horas en una celda electroquímica (descrita en la sección 2.2). Al momento de realizar el ensayo, el electrolito donde se encontraba el electrodo no fue desoxigenado. Se implementó una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} hasta llegar a una densidad de corriente de aproximadamente 40 mA cm^{-2} , en donde se invirtió el barrido hasta alcanzar E_{corr} nuevamente.

2.4.4. Ensayo de pérdida de peso

En este ensayo se evalúa el rendimiento del inhibidor a tiempos de exposición largos. Por medio de la pérdida de peso de los cupones, se podrá determinar la velocidad de corrosión uniforme siempre que el ataque localizado sea despreciable [13]. Comparando el peso de la muestra al inicio del ensayo con respecto al peso final e

implementando la ecuación de Faraday se podrá determinar la velocidad de corrosión. Sin embargo, de ocurrir el ataque localizado nos permite evaluar la morfología de este tipo de ataque.

Los cupones pulidos, enjuagados con alcohol y secados fueron primero pesados y seguido de esto se los pre-acondicionó como se indica en 2.3. Se ensayaron 9 cupones que fueron organizados en 3 grupos de 3:

- Grupo 1: 3 cupones que fueron envejecidos durante 24 horas en SAA para luego pasar 2 meses en SAA+Cl
- Grupo 2: 3 cupones que fueron envejecidos durante 24 horas en SAA para luego pasar 2 meses en SAA+Cl+Sil.
- Grupo 3: 3 cupones que fueron sumergidos en Sil durante 24 horas y, seguido de esto, se sumergieron los cupones en SAA+Cl durante 2 meses

Durante todo el periodo se mantuvieron las soluciones aireadas mediante un burbujeo continuo de aire.

Luego de este periodo de 2 meses, se extrajeron los cupones sumergidos y se sometieron a una limpieza y secado antes de sus pesajes. Para ello se implementaron tres soluciones para la limpieza, la primera HCl 0.1 mol L⁻¹, luego solución saturada de Na₂CO₃ para neutralizar y finalmente alcohol. Una vez secos los cupones, se pesaron en una balanza analítica de 4 dígitos.

Para el análisis de la velocidad de corrosión se partió de la *Ecuación 2* [13], ya que la Ley de Faraday enuncia una proporcionalidad entre la corriente y la masa:

$$m = \frac{Ita}{nF}$$

Ecuación 2 Ley de Faraday

donde:

- m = Masa.
- I = Corriente
- t = Tiempo.

- a = Peso atómico.
- n = Numero de equivalentes.
- F = Constante de Faraday (96500 C/equivalente).

Reorganizando los términos sabiendo que la corriente es igual a la densidad de corriente dividida por el área expuesta y que el peso equivalente es igual al peso atómico dividido por el número de equivalentes, se llega a *Ecuación 3*:

$$i = \frac{mF}{AtP_{eq}}$$

Ecuación 3 Ley de Faraday reorganizada

Los nuevos términos corresponden a:

- i = Densidad de corriente.
- A = Área expuesta.
- P_{eq} = Peso equivalente

Por otro lado, para el análisis del porcentaje de inhibición se recurrió a *Ecuación 4*:

$$I\% = \left(1 - \frac{m_{c/I}}{m_{s/I}}\right) 100\%$$

Ecuación 4 Índice de Inhibición [35].

donde:

- m_{c/I}: Es la masa del electrodo con inhibidor.
- m_{s/I}: Es la masa del electrodo sin inhibidor.

2.5. Técnicas de caracterización

2.5.1. Espectroscopía Raman

Cuando una luz monocromática es dispersada por moléculas, una pequeña fracción de la luz dispersada se observa que tiene una frecuencia diferente de la que luz irradiada. Este fenómeno se conoce como efecto Raman. Dicho efecto aparece cuando un haz de radiación monocromático intenso pasa por medio de una muestra

que contiene moléculas que pueden experimentar un cambio en la polarización molecular mientras vibran.

La mayoría de las colisiones de los fotones incidentes con la muestra son elásticas (como es en el caso de dispersión de Rayleigh). Sin embargo, una en un millón de las colisiones es inelástica volviendo a un estado de intercambio cuantificado de energía entre la molécula dispersora y el fotón incidente. Este intercambio de energía da lugar a líneas de dispersión débiles que son separadas de la línea de excitación para frecuencias iguales a las de la frecuencia de vibración de la molécula analizada. La representación del intercambio de energía en el efecto Raman se ilustra en la *Ilustración 3*

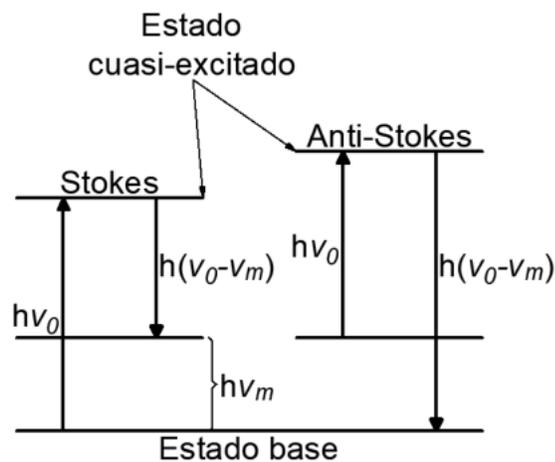


Ilustración 3 Representación cuántica del intercambio de energía involucrado en el efecto Raman.

El fotón incidente excita la molécula a un estado cuasi excitado cuya altura con respecto al estado base es igual a la energía de radiación excitante. Este cuasi estado irradia luz en todas las direcciones excepto en la dirección de la radiación incidente. Al revertir al nivel electrónico base, la molécula puede poseer una vibración cuántica de energía, en tal caso una disminución en la frecuencia de radiación reemitida ocurre. Si la dispersión molecular se revierte de un nivel de vibración excitado a un estado de electrónico base, puede emitir una vibración cuántica de energía y luego caer a un nivel vibracional más bajo y así incrementarse la frecuencia de la radiación dispersada. En ambos casos, el cambio de frecuencia de la radiación Raman dispersada es

proporcional a la energía vibracional involucrada en la transmisión. Esto se puede expresar en la *Ecuación 5*:

$$E_{\text{incidente}} - E_{\text{Raman}} = E_{\text{vibracional}}$$
$$h\nu_i - h\nu_R = h\Delta\nu = \Delta E \quad (\Delta E = E_{\text{vibracional}})$$

Ecuación 5. Cálculo de la energía vibracional.

El efecto Raman consiste entonces de una serie de frecuencias discretas desplazadas simétricamente por arriba y por debajo de la frecuencia de radiación incidente. Este desplazamiento es independiente de la frecuencia de la radiación incidente. Sin embargo, la intensidad de la radiación dispersada varía con potencia de cuatro con respecto a la frecuencia del rayo incidente. Las líneas de baja frecuencia, llamadas líneas de Stokes, son más intensas que las líneas de alta frecuencia, conocidas como líneas Anti-Stokes. Las frecuencias de desplazamiento Raman son usualmente expresadas en cm^{-1} ya que ellos corresponden directamente a las frecuencias de vibración y rotación de los átomos dentro de las moléculas [36].

Por medio de esta técnica, se determinó la composición de la película superficial en las muestras estudiadas en los ensayos de picado y por pérdida de peso. Para ello se obtuvieron espectros en las zonas pasivas y sobre los productos de corrosión.

Las mediciones Raman se llevaron a cabo utilizando una microsonda Invia Reflex Raman con focal con un láser de 514 nm, con 50 segundos de exposición 100% su intensidad y 3 acumulaciones. Para la determinación se empleó un objetivo de 50X. Se tomaron varios espectros en distintas zonas de las superficies con una exposición al láser de 10 μm de diámetro.

En la *Tabla 2* se visualizan las posiciones características de las bandas Raman para distintos compuestos de interés. Se detalla en **negrita** las bandas más intensas.

Compuesto	Banda (cm ⁻¹)
α -FeOOH y/o α -Fe ₂ O ₃ , hematita	220; 280; 395; 595; 1317
α -FeOOH	245; 380
Fe ₃ O y magnetita	590; 680
Ortosilicato SiO ₄ ⁻⁴	810 - 850
Disilicato Si- Si ₂ O ₇ ⁻⁶	700; 800
Metasilicato Si = SiO ₃ ⁻	600; 960
Laminas Si ≡ Si ₂ O ₅ ⁻	500 – 600; 690; 1050 - 1100
Sílice, Cuarzo Si ≡ SiO ₂	450; 800; 1050 - 1250

Tabla 2 Bandas características Raman de compuestos de a base de hierro y silicio [37-39]

3. Resultados

3.1. Voltametría cíclica

En la *Figura 4* se presenta el primer ciclo de las voltametrías de acero registrado en diferentes soluciones:

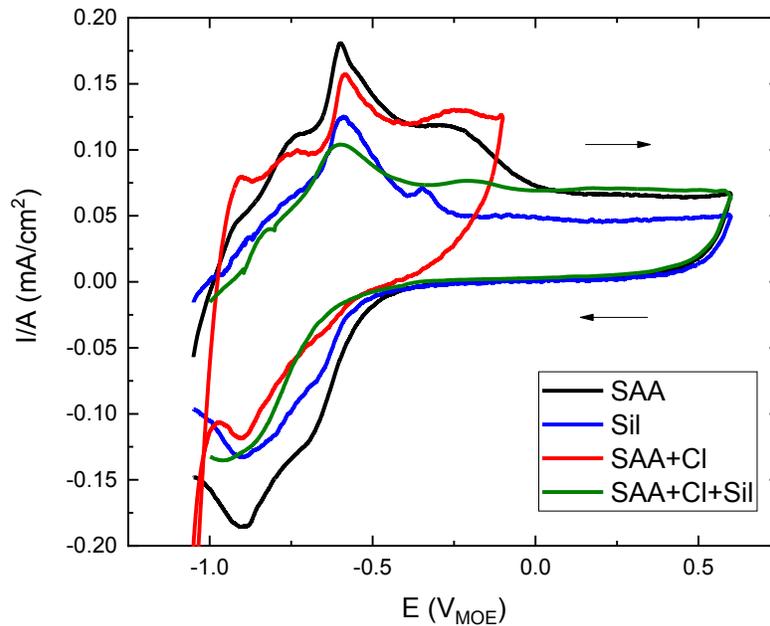


Figura 4 Voltametría cíclica para acero al carbono en SAA; SAA+Cl; SAA+Cl+Sil y Sil. Vel= 10 mV.s⁻¹

En la *Figura 4* se comparan los resultados para solución alcalina (sin cloruros y sin inhibidor) respecto de soluciones que contengan uno o ambos de estos agentes, así como también solución de silicato pura. Tomando la solución SAA como referencia es posible identificar los picos característicos que se detallan en la *Tabla 3*:

	Pico (V_{MOE})	Asignación
Curva anódica	-0.91	Oxidación de hidrógeno atómico generado durante el proceso de pre reducción catódica
	-0.74	Formación de especies hidratadas de Fe(II) y Fe ₃ O ₄
	-0.60	Formación de especies hidratadas de Fe(OH) ₃ y/o α - FeOOH
	-0.30	Conversión de Fe(OH) ₂ a Fe(III)
Curva catódica	-0.69	Reducción de Fe(III)
	-0.90	Reducción de Fe(II)

Tabla 3 Asignación de picos de voltametría cíclica [10, 20, 40, 41].

Comparando los resultados obtenidos en SAA y Sil, no se observan diferencias significativas en la posición o intensidad de los picos. Sin embargo, en la región de pasividad entre 0 y 0.5 V la corriente decrece de $67 \mu\text{A cm}^{-2}$ en SAA, a $45 \mu\text{A cm}^{-2}$ en Sil. Esto indicaría que los iones silicatos favorecen el desarrollo de una película pasiva más protectora en Sil. En SAA+Cl el barrido de potenciales se invierte a -0.2 V dado que en esta condición agresiva el material se ataca localizadamente a potenciales más positivos. En SAA+Cl+Sil, se observa el efecto inhibitor del ataque localizado que presentan los iones silicato, ya que el barrido puede ser extendido hasta 0.5 V sin que se observe ataque localizado. Si bien las corrientes en la región de pasividad son mayores que respecto a Sil, estas son similares a las medidas en SAA.

Simultáneamente, se realizaron también 10 ciclos de voltametría en diferentes condiciones. En la *Figura 5* se muestran los 10 ciclos obtenidos en solución de iones silicatos. Las curvas muestran corrientes de pasividad de aproximadamente 0.014 mA cm^{-2} y esta región se extiende hasta 0.6 V aproximadamente, ya que no hay iones cloruro presentes responsables de desestabilizar la película pasiva. Otro comportamiento a destacar es que, al aumentar el número de ciclos, la intensidad de corriente del pico anódico y catódico va disminuyendo.

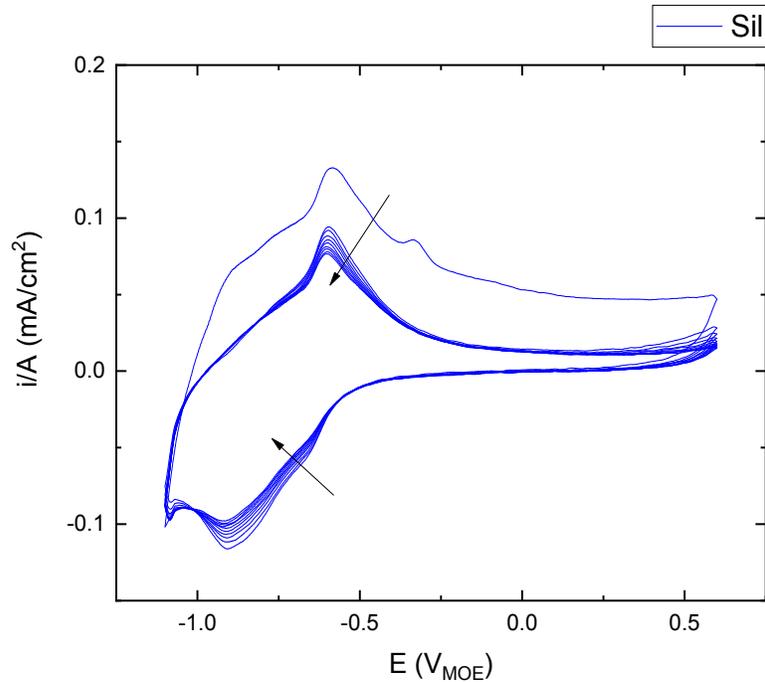


Figura 5 Voltametría cíclica de acero al carbono en Sil 10 ciclos. Vel= 10 mV.s⁻¹

En el caso de la solución SAA+Cl los resultados obtenidos se muestran en la *Figura 6*. Se observa que la intensidad del pico anódico a -0.6 V aumenta con el número de ciclos. Este incremento se atribuye a la acumulación de productos de corrosión sobre la superficie del metal. En trabajos anteriores se ha propuesto que la película superficial es una capa doble compuesta por una interna de magnetita que nunca está completamente reducida. Esto conduce a una acumulación de magnetita a medida que se registran más ciclos [35]. Otro detalle a tener en cuenta, y que se dijo con anterioridad, es que para evitar corrosión localizada el intervalo de potenciales en que se registran las curvas es menor (llega aproximadamente a -0.1 V) con respecto a la de *Figura 5*.

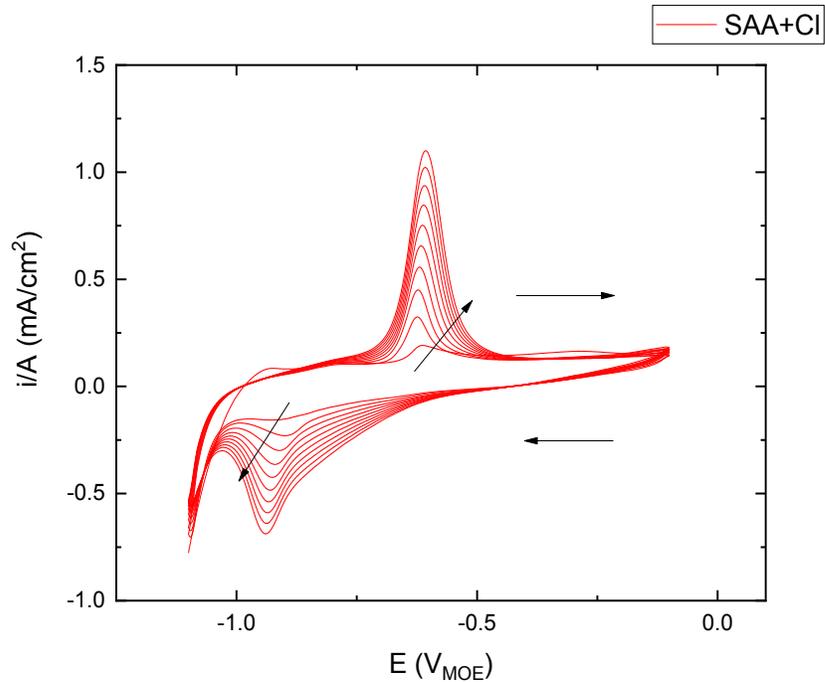


Figura 6 Voltametría cíclica de acero al carbono en SAA+Cl 10 ciclos. Vel= 10 mV.s⁻¹.a

Por último, se puede apreciar los resultados de incorporar Sil en la solución de SAA+Cl en *Figura 7*. Se observa que hay una disminución en la intensidad de los picos a medida que aumenta la cantidad de ciclos. Esto indica que no se produce la acumulación de Fe₃O₄ con el número de ciclos, por lo que la composición de la película pasiva es diferente. Las corrientes en la región de pasividad indican que esta película pasiva es muy protectora [42].

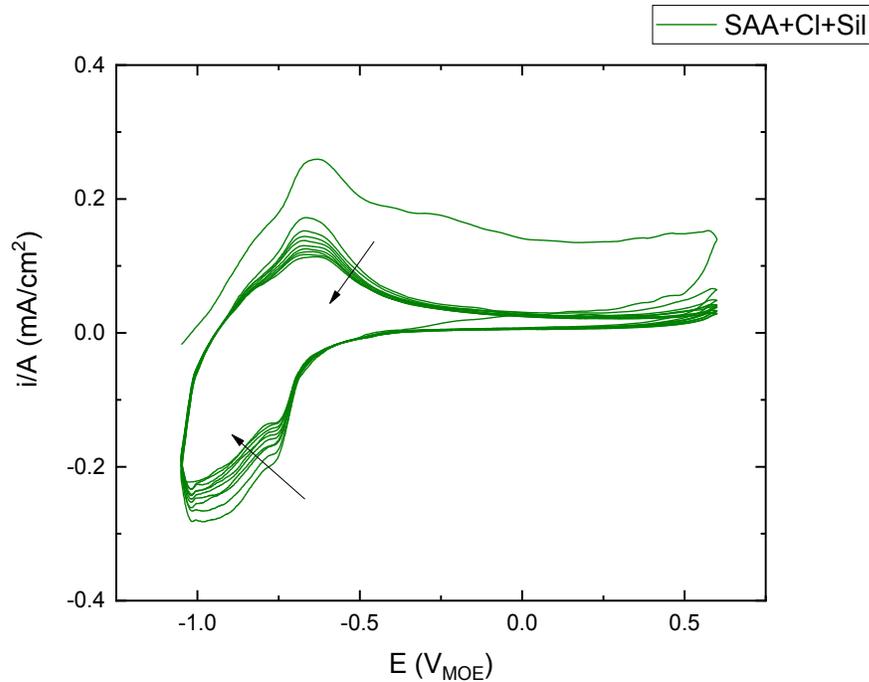


Figura 7 Voltametría cíclica de acero al carbono en SAA+Cl+Sil 10 ciclos. Vel= 10 mV.s⁻¹

A partir de las *Figura 5*, *Figura 6* y *Figura 7* se realizó una comparación del décimo ciclo de cada ensayo para confrontar la forma final de cada voltametría. En *Figura 8* se puede apreciar que tanto el pico anódico a -0.6 V como el catódico a -0.9 V del acero en SAA+Cl son los más intensos en comparación a los demás, luego le sigue la solución de SAA y finalmente la de Sil y SAA+Cl+Sil.

Esto es esperable ya que la solución que solo contiene iones cloruros es la más agresiva, y en ella la oxidación de Fe(II) a Fe(III) está favorecida.

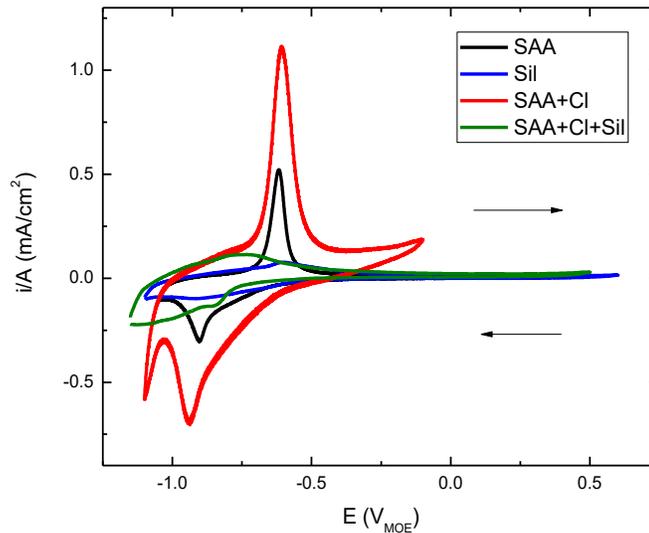


Figura 8 Voltametría cíclica de acero al carbono en SAA; SAA+Cl; SAA+Cl+Sil y Sil décimo ciclo. Vel= 10 $mV.s^{-1}$

3.2. Ensayo de picado

Para evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada se realizaron curvas de polarización anódica tal como se describió en la sección 2.4.3. En la *Figura 9*, los experimentos fueron realizados en diferentes condiciones según lo indicado en la Tabla 1 sección 1.3. Para cada condición, se realizaron 3 ensayos como mínimo, mostrando el comportamiento más representativo de cada uno de ellos. La presencia de silicatos en solución tanto durante el pretratamiento como durante la realización de los ensayos tiene un efecto inhibitorio del ataque localizado.

Durante dos horas el potencial de corrosión fue constante (evaluado en cada solución de interés antes de registrar la curva de polarización), debido a la presencia de una capa pasiva superficial estable y uniforme.

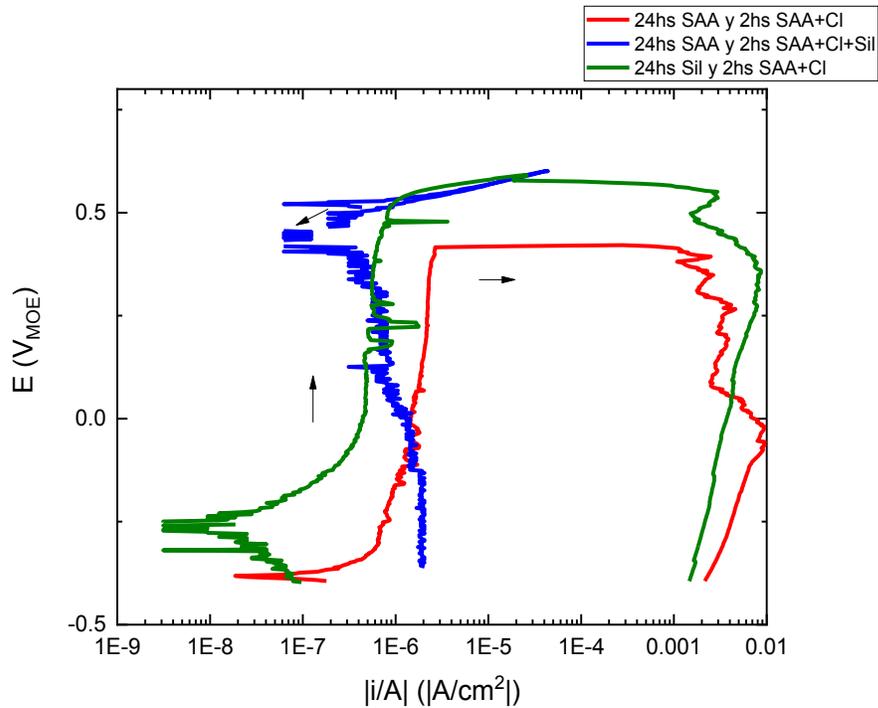


Figura 9 Ensayo de picado de acero al carbono en 24hs SAA + 2hs SAA+Cl; 24hs SAA + 2hs SAA+Cl+Sil; 24hs Sil + 2hs SAA+Cl.

En el ensayo de 24 hs SAA + 2 hs de SAA+Cl se puede observar ataque localizado con la i_{pas} más alta. No se pudo apreciar la repasivación de las picaduras una vez formadas.

Por otra parte, en el ensayo de 24 hs Sil + 2 hs SAA+Cl, se pudo observar un incremento de la E_{pic} sin un potencial de repasivación.

Finalmente, en 24 hs SAA + 2 hs SAA+Cl+Sil, no se observa ataque localizado con i_{pas} similares a las medidas en 24 hs Sil + 2 hs SAA+Cl.

Los parámetros más relevantes de las curvas de la *Figura 9* se presentan en la *Tabla 4*

Pretratamiento	Ensayo	E_{corr} (mV)	E_{pic} (mV)	i_{pas} ($\mu A\ cm^{-2}$)
24 hs SAA	2h SAA + Cl	-421 ± 55	464 ± 58	2.4 ± 0.8
24 hs Sil	2h SAA +Cl	-338 ± 62	599 ± 87	1.3 ± 0.3
24 hs SAA	2 hs SAA + Cl+ Sil	-328 ± 59	-	1.3 ± 0.7

Tabla 4 E_{corr} , E_{pic} e i_{pas} para acero al carbono en 24 hs SAA + 2 hs SAA+Cl; 24 hs SAA + 2hs SAA+Cl+Sil y 24hs Sil + 2hs SAA+Cl

A continuacion, se pueden apreciar micrografías de los distintos electrodos. Antes de realizarlas, se les quitó los productos de corrosión presentes en la superficie para asi poder hacer un mejor analisis de los cupones. En *Imagen 1*, se observa como queda la superficie atacada de un electrodo sumergido en 24 hs SAA + 2 hs SAA+Cl. Como se observa, la muestra presente una zona atacada (parte derecha de la *Imagen 1*). Ademas, presenta productos de corrosión en forma de puntos sobre el resto de la superficie.



Imagen 1. Microscopia de ensayo de picado de acero al carbono sumergido en 24 hs SAA+ 2 hs SAA+Cl

Por otra parte, en la *Imagen 2* (24 hs Sil + 2 hs SAA+Cl), se observa cómo es la superficie final del electrodo luego del ensayo. La micrografía presenta resultados análogos a los obtenidos en la *Imagen 1*.

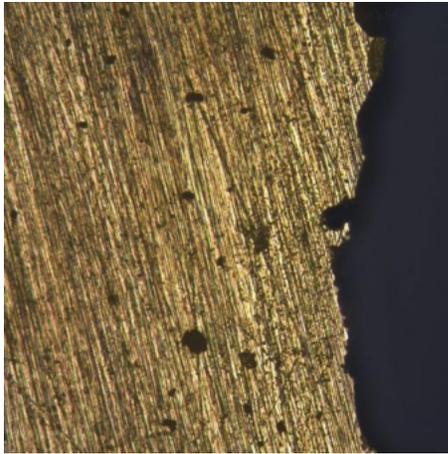


Imagen 2. Microscopia de ensayo de picado de acero al carbono sumergido en 24 hs Si +2 hs SAA+Cl

Finalmente, en 24 h SAA + 2 h SAA+Cl+Sil, no se observa ataque localizado sobre la superficie (ver en la *Imagen 3*).

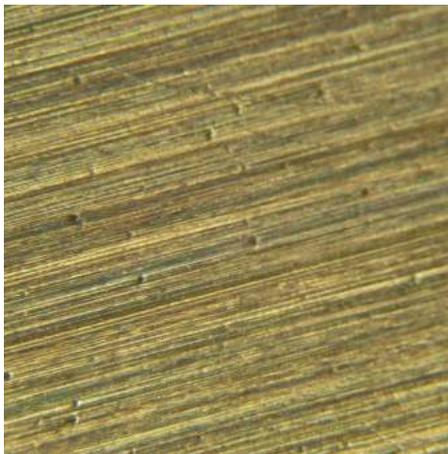


Imagen 3. Microscopia de ensayo de picado de acero al carbono sumergido en 24 horas SAA + 2 hs SAA+Cl+Sil

3.3. Resistencia a la polarización:

Otro parámetro de interés es evaluar la resistencia a la corrosión generalizada es la resistencia a la polarización, que se midió en las condiciones que se detallaron en la sección 2.4.2.

En cada condición se realizaron no menos de tres ensayos independientes. Sin embargo, los resultados obtenidos para cada condición mostraron mucha dispersión. A

pesar de esto, se pudo observar que los electrodos que fueron sumergidos 24 hs SAA + 2 hs SAA+Cl arrojaron valores mayores a $50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ mientras que los electrodos restantes presentaron resultados mayores a $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Según esta bien establecido en la bibliografía se puede decir que aquellos valores de $R_p \geq 100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ son típicos del estado pasivo, en tanto que aquellos resultados menores a $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ están relacionados a un estado activo del acero [9, 43].

Se observa que en presencia de iones silicato los valores de R_p son los más altos obtenido ($R_p \geq 100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Según muestra *Ecuación 1*, la resistencia a la polarización se relaciona inversamente con la corriente de corrosión.

3.4. Ensayo de pérdida de peso

Después de someter cupones a pretratamiento y a una inmersión de 60 días en las soluciones de interés (detallado en la sección 2.4.4.), se prosiguió a pesarlos y a fotografiarlos, para analizar la morfología de ataque predominante. En la *Tabla 5* se observa la cantidad de masa perdida (ΔM) durante ese periodo para los diferentes cupones.

Pretratamiento	Ensayo 60 d	Cupón	ΔM (g)	ΔM_{Prom} (g)
SAA 24hs	SAA+Cl	1	0.1540	0.1587 ± 0.0251
		2	0.1858	
		3	0.1362	
	SAA+Cl+Sil	4	0.0001	0.0002 \pm 0.0001
		5	0.0001	
		6	0.0003	
Sil 24hs	SAA+Cl	7	0.0373	0.0412 \pm 0.0129
		8	0.0308	
		9	0.0556	

Tabla 5 Resultados de ensayo de pérdida de peso.

A continuación, se presentarán los registros fotográficos de los cupones sometidos a las diferentes condiciones antes y después de la limpieza química que fue detallada en la sección 2.4.4.

En la *Imagen 4* se observa el ataque producido a un cupón sometido a un pretratamiento de 24 hs SAA + 60 d SAA+Cl. En (a) se puede ver ataque sobre un gran porcentaje de la superficie de la muestra. Luego de la limpieza (b), se puede observar como la presencia de cloruros ataca fuertemente a la superficie.

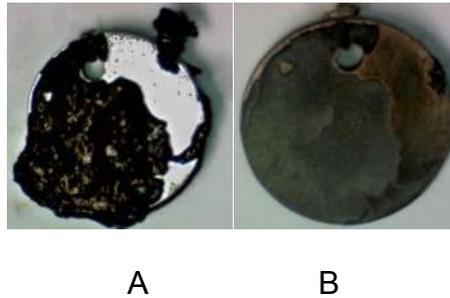


Imagen 4 24 hs SAA + 60d SAA+Cl antes (a) y después (b) de la limpieza.

Por otro lado, se sumergieron cupones durante 24 hs SAA + 60 d SAA+Cl+Sil (*Imagen 5*). Se observa que la presencia de Sil en el electrolito, inhibe el ataque localizado sobre la superficie de la muestra. Tanto antes de la limpieza (a) como después de la limpieza (b), la superficie está completamente “limpia” y comparable a la del principio del ensayo con pérdida de peso despreciable.

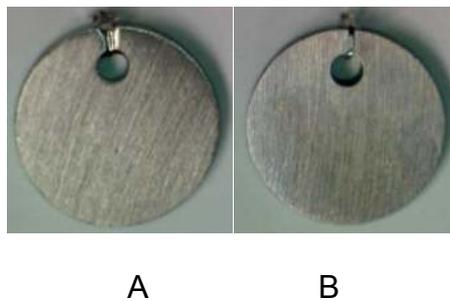


Imagen 5 24 hs SAA; 60d SAA+Cl+Sil antes (a) y después (b) de la limpieza.

Finalmente en 24 hs Sil + 60 d SAA+Cl, (*Imagen 6*) se observa ataque, de menor extensión y magnitud que en 24 hs SAA + 60 d SAA+Cl (*Imagen 4*).

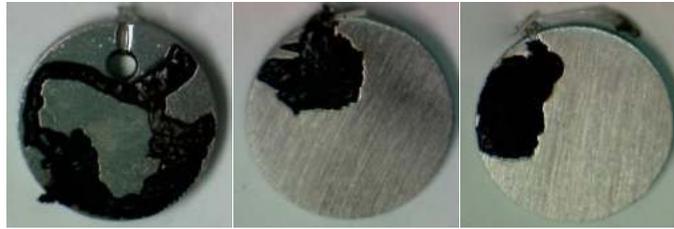


Imagen 6 24 hs Sil + 60d SAA +Cl antes de la limpieza.

Al realizar la limpieza de los cupones, se observa ataque localizado con zonas con diferente color. El empleo de Sil como pretratamiento parece ser responsable de que el ataque disminuye. Si bien se observa ataque localizado la pérdida de peso es menor que en la condición blanco. Cabe aclarar que, durante este ensayo, a los 8 días se observaron manchas de óxido en los cupones.



Imagen 7 24 hs Sil + 60d SAA +Cl después de la limpieza.

3.4.1. Índice de inhibición y velocidad de corrosión

A través de los datos obtenidos durante esta experiencia se puede calcular el porcentaje de inhibición y las velocidades de corrosión (por medio de la ley de Faraday).

En este caso el área de los cupones utilizada fue de 4.54 cm^2 , el peso equivalente igual a 27.92 g mol^{-1} , el tiempo 5443200 segundos (60 días) y las masas que se implementaron fueron las de la *Tabla 5 Resultados de ensayo de pérdida de peso*. La *Tabla 6* muestra las velocidades de corrosión obtenidas.

Pretratamiento	Ensayo 60 d	Muestra	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$
SAA 24h	SAA+Cl	1	22.61	23.3 ± 3.69
		2	27.28	
		3	20.00	
	SAA+Cl+Sil	4	0.01	0.02 ± 0.017
		5	0.01	
		6	0.04	
Sil 24h	SAA+Cl	7	5.48	6.05 ± 1.89
		8	4.52	
		9	8.16	

Tabla 6 Velocidades de corrosión en ensayo de pérdida de peso.

Para el porcentaje de inhibición se utilizaron los promedios de las diferentes masas obtenidas en los distintos ensayos. En la *Tabla 7* se muestran los resultados:

Pretratamiento	Ensayo 60 d	Promedio de ΔM (g)	Índice de inhibición
SAA	SAA+Cl+Sil	0.0001	99.94%
SAA	SAA+Cl	0.1587	----
Sil	SAA+Cl	0.0412	74.01%

Tabla 7 Resultados de índice de Inhibición.

3.5. Espectroscopía Raman

3.5.1. Espectroscopía Raman en ensayo de picado

En las muestras de picado se examinaron 2 zonas, una libre de ataque (en realidad pasiva) y la otra con la presencia de los productos de corrosión.

A partir de la *Tabla 2* de la sección 2.5.1 se analizaron los resultados obtenidos en los ensayos de picado con diferentes pretratamientos y en las distintas soluciones. Los resultados fueron los siguientes:

- Silicato como pretratamiento:

En la *Figura 10* se pueden observar 3 espectros. La curva roja, que corresponde a 24 hs SAA + 2 hs SAA+Cl, será tomada como caso base para comparar los demás resultados obtenidos (blanco). En esta curva, las bandas que se presentan indican la presencia de α -FeOOH y/o α -Fe₂O₃, hematita.

Por otra parte, los espectros azules corresponden a 24 hs Sil + 2 h SAA+Cl. El espectro en la zona pasiva, no presenta bandas asociadas a la presencia de óxidos de hierro o compuestos de silicio. En cambio, el espectro en una zona atacada, indica la presencia de Fe₃O₄ y no se observan bandas asociadas a la presencia de compuestos de silicio.

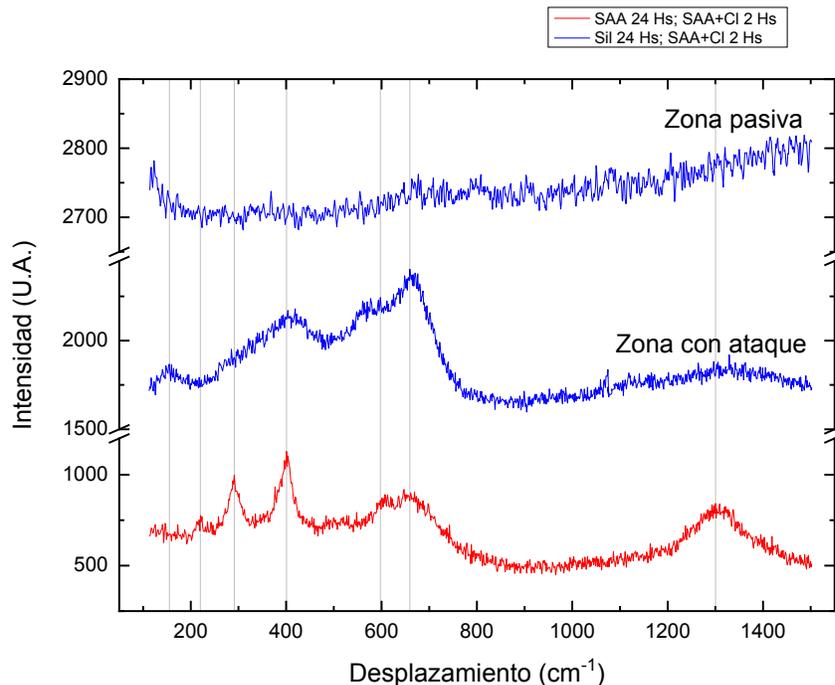


Figura 10 Análisis Raman: Pretratamiento 24 hs SAA+ 2hs SAA+Cl a Ecorr vs. pretratamiento 24 hs Sil + 2hs SAA+Cl a Ecorr para acero al carbono.

- Silicato presente en la solución alcalina con cloruros:

En la figura 9 se compara 24 hs SAA + 2 hs SAA+Cl (espectro rojo) con la condición 24 hs SAA + 2 hs SAA+Cl+Sil (espectro verde). La curva verde no presenta

ninguna banda, lo que se puede asociar a la ausencia de productos de corrosión y que la película pasiva es muy delgada. Por tal razón la sensibilidad de la técnica no es suficiente.

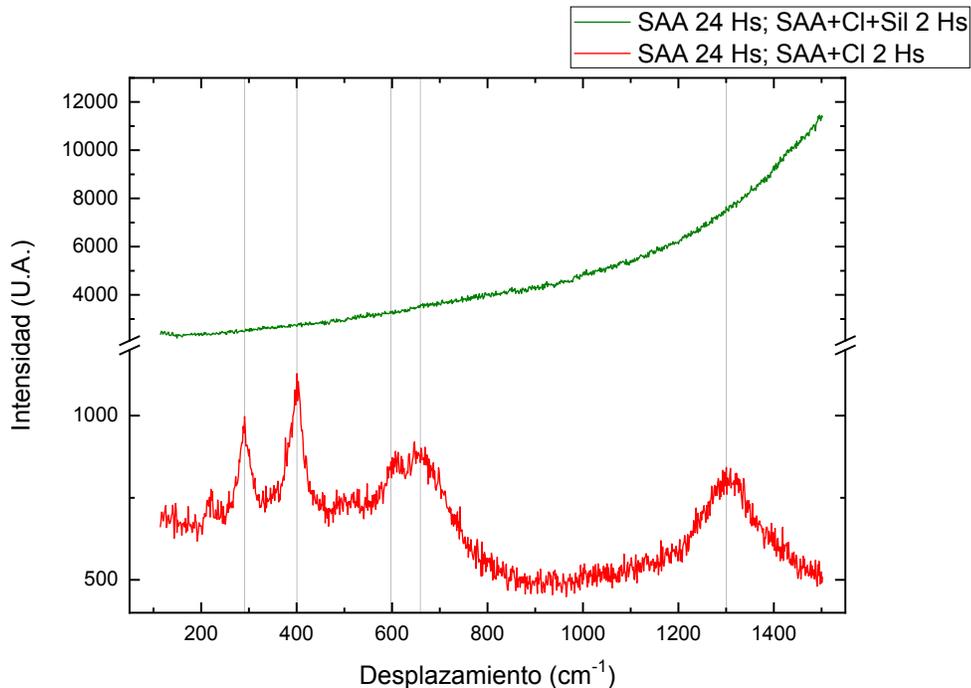


Figura 11 Análisis Raman: Pretratamiento 24 Hs SAA+ 2 Hs SAA+Cl vs. pretratamiento 24 Hs Sil + 2 Hs SAA+Cl+Sil para acero al carbono.

3.5.2. Espectroscopía Raman en ensayo de pérdida de peso

Las condiciones de trabajo se mantuvieron iguales a las comentada en de la sección de 3.5.1. A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos:

- Silicato como pretratamiento:

Nuevamente se realizó una comparativa entre distintos casos. En las *Figura 12* y *Figura 13* se comparan un cupón sumergido en 24 hs SAA + 60 d SAA+Cl (espectro rojo) y otro en 24 hs Sil + 60d SAA+Cl (espectro azul).

La curva roja de la *Figura 12*, presenta las bandas características de α -FeOOH y/o α -Fe₂O₃, hematita. Por el contrario, el espectro de una zona pasiva del cupón, no presenta bandas.

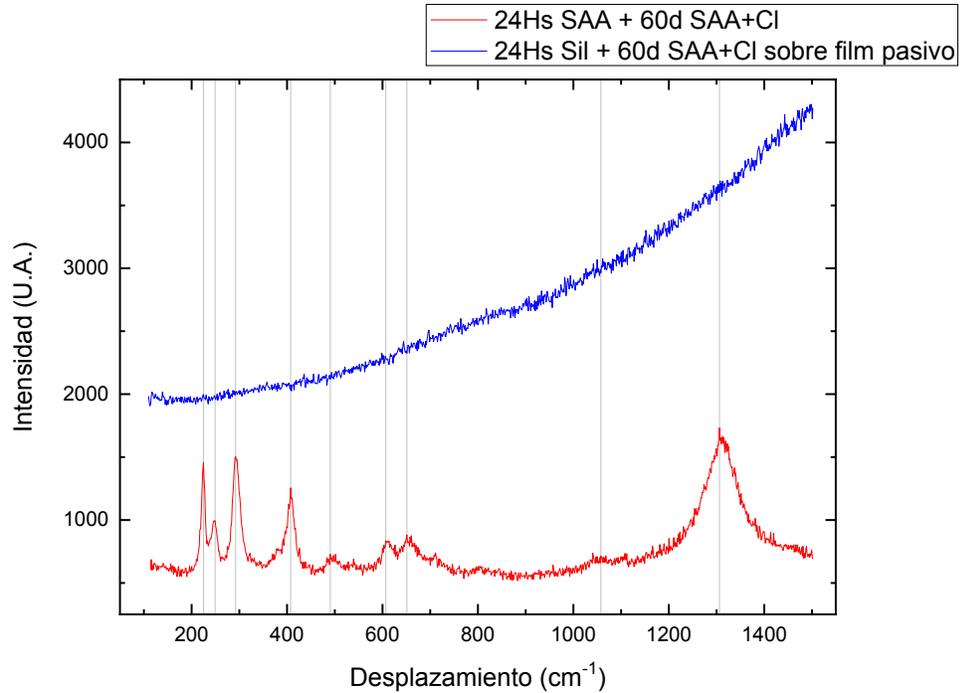


Figura 12. Análisis de Raman 24 Hs Sil + 60d SAA+Cl sobre film pasivo vs. 24 Hs SAA + 60d SAA+ Cl

En la figura 11 se compara el espectro obtenido luego de 24hs SAA + 60d SAA+Cl (rojo) con espectros de los productos de corrosión que se observan sobre los cupones expuestos a 24hs Sil + 60 d SAA +Cl (azules). Según la zona, se observa la participación de α -FeOOH y/o α -Fe₂O₃ (hematita) y γ -FeOOH. Sin embargo, no se detecta la participación de compuestos de silicio en los productos de corrosión.

Cabe aclarar que, durante este ensayo, a los 8 días se observaron manchas de óxido en los cupones.

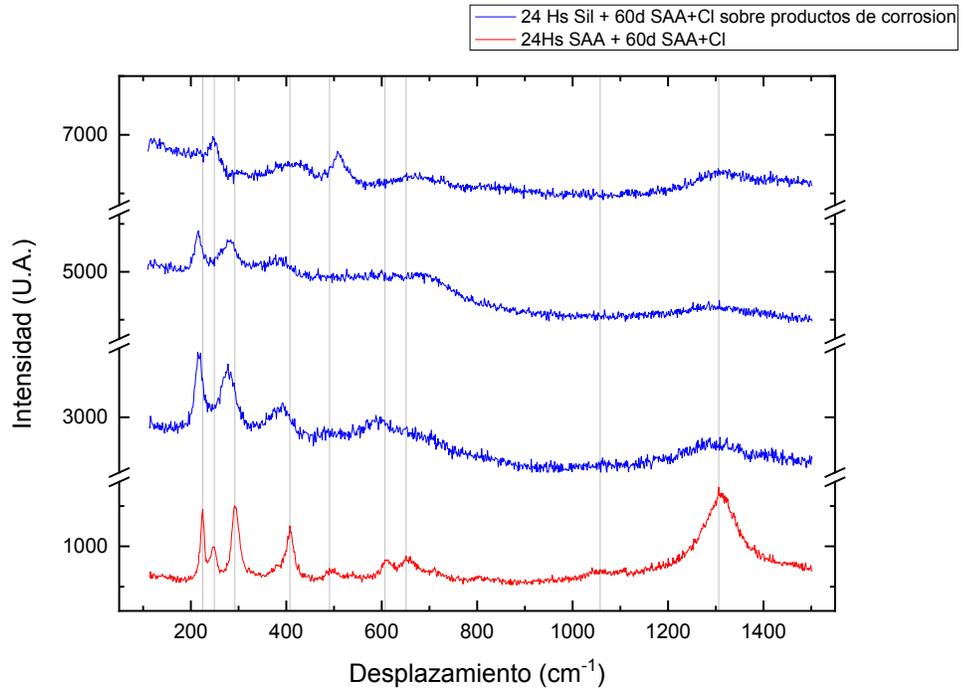


Figura 13 Análisis de Raman 24 Hs Sil + 60d SAA+Cl sobre productos de corrosión en diferentes zonas vs. 24 Hs SAA + 60d SAA+ Cl

- Silicato en solución alcalina con cloruros

Finalmente se comparó 24hs + 60d SAA+Cl (rojo) con 24h SAA + 60 d SAA+Cl+Sil (verde). El espectro Raman obtenido luego de 24h SAA + 60 d SAA+Cl+Sil no presenta bandas, por lo cual no es posible determinar la composición de la película pasiva mediante esta técnica.

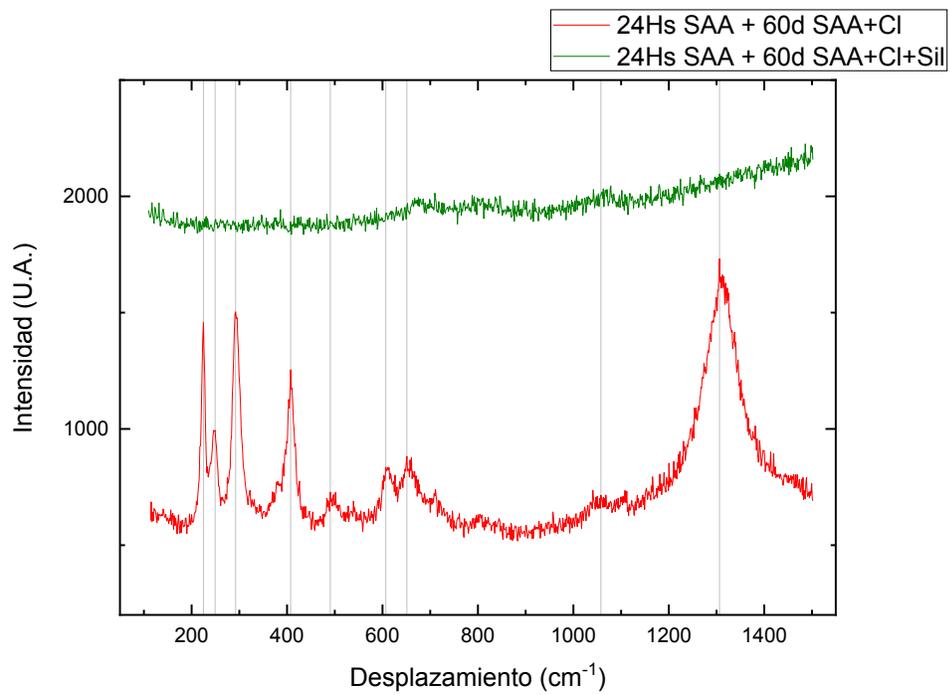


Figura 14 Análisis de Raman 24Hs SAA + 60d SAA+Cl vs. 24Hs SAA + 60d SAA+Cl+Sil.

4. Discusión de resultados

En esta sección se compara y relacionan los resultados obtenidos analizando el efecto que producen sobre la corrosión del acero, la presencia de iones silicato en una solución pH=13 que simula poros de un hormigón de buena calidad.

El acero inmerso en una solución de alta alcalinidad (pH 13) [SAA] se encuentra en estado pasivo al potencial de corrosión. Se sabe que la película pasiva está compuesta principalmente por una capa interna de Fe_3O_4 y una externa de $\alpha\text{-FeOOH}$ [35, 44, 45]. El voltamograma obtenido en Sil (*Figura 1*) es similar al obtenido en SAA por lo que en Sil el acero también se pasiva, aunque las corrientes en la región de pasividad son menores y sugieren la formación de una película pasiva que podría resultar más protectora hacia el ataque de iones cloruro. Esta película pasiva podría presentar una composición diferente a la que se desarrolla en SAA al potencial de corrosión, en particular en relación con el contenido de Fe_3O_4 .

El agregado de 0.3 mol L^{-1} de iones cloruro a la solución SAA (SAA+ Cl) provoca la corrosión localizada de la película pasiva. La incorporación de cloruros incrementa la relación $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, desde la capa externa hacia la más interna generando vacancias catiónicas y tensiones internas que promueven la ruptura de la película pasiva [44, 46]. Además, debido a la mayor solubilidad de los óxidos de hierro, la película es más porosa y menos protectora [35]. Sin embargo, cuando hay iones silicato presentes en esta solución contaminada con iones cloruros (SAA+Cl+Sil) se observa la inhibición del ataque localizado.

El efecto de pretratar al acero en SAA al E_{corr} conduce al desarrollo entonces de una película pasiva, que cuando es expuesta a la acción de los iones cloruro (SAA + Cl) se desestabiliza y se observa ataque localizado. El pretratamiento del acero en contacto con iones silicato, también conduce al desarrollo de una película pasiva que se desestabiliza en presencia de iones cloruros (SAA+Cl), pero aun así los potenciales de picado se corren hacia valores más nobles. Los resultados obtenidos a tiempos largos de exposición indican que existe un efecto beneficioso al pretratar con inhibidor porque,

aunque se observa ataque localizado luego de 8 días de exposición, la pérdida de peso decrece de forma significativa, con porcentajes de inhibición que alcanzan el 74%.

El efecto benéfico de los iones silicato es máximo cuando los iones cloruro y silicato están presentes en forma simultánea en la solución (SAA+Cl+Sil). En esta condición no se observa ataque localizado y los ensayos a tiempos largos presentan porcentajes de inhibición del 99%.

Por medio de la técnica de espectroscopia Raman se ha analizados los productos de corrosión luego de las curvas de polarización anódica y luego de los ensayos de pérdida de peso. Los resultados obtenidos indican que los productos de corrosión, sobre el acero pretratado en SAA y luego expuesto a la acción de iones cloruro (SAA + Cl), están compuestos por una mezcla de α -FeOOH y/o α -Fe₂O₃, y a tiempos largos también se observa la presencia de γ -FeOOH. En cambio, cuando el acero es pretratado en silicatos y luego expuesto a los iones cloruro, se observan productos de corrosión compuestos principalmente por Fe₃O₄ sin que participen los silicatos. A tiempos largos se observa la aparición también de α -FeOOH y/o α -Fe₂O₃. No fue posible analizar mediante esta técnica la composición de la película pasiva, debido a que su sensibilidad no es suficiente. Estos estudios deberán complementarse con otras técnicas que permitan brindar información sobre los cambios en la composición de la película pasiva.

Los iones silicato tienen una fuerte afinidad por los oxo-hidróxidos de hierro, y su adsorción sobre la película pasiva resulta favorecida con el incremento del pH, con un máximo de adsorción a pH=9 [20, 47]. Esto puede conducir a cambios en la composición y la morfología de la película pasiva y retardar el proceso de disolución anódico aún en presencia de iones cloruro.

Los iones silicato se presentan como candidatos prometedores cuando se los evalúa como agentes inhibidores de corrosión para acero de construcción, tanto incorporados a soluciones que simulan hormigón contaminado con iones cloruro (pH 13) como aplicados en un pre-tratamiento a las barras de acero.

5. Aspectos de implementación

La ciudad de Mar del Plata es una ciudad costera en dónde los problemas de corrosión son graves, en especial en estructuras de hormigón armado y en la industria, ya que la exposición a iones cloruro es muy alta. El acero al carbono es un material altamente susceptible a la corrosión en este tipo de ambientes. 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 de esta forma, reducir los costos de reparación.

Los resultados experimentales han demostrado que, el uso de este inhibidor como pretratamiento, decrece la velocidad de corrosión del acero al carbono en una solución simuladora de poros. Sin embargo, aún es necesario mejorar este pretratamiento para evitar el ataque localizado. Por otra parte, es necesario evaluar el comportamiento de este pretratamiento inhibitorio, primero en mortero y luego en hormigón armado para confirmar que es posible utilizarlo en condiciones de servicio reales.

En una primera instancia, estos resultados son alentadores ya que sería posible reemplazar a los inhibidores comerciales que se utilizan en la actualidad en cuya formulación el componente principal es el ion nitrito. Los iones nitrito son nocivos para la salud, ya que pueden lixiviar de la estructura y pasar a las napas de agua potable, y una vez consumido por una persona, reemplazar al oxígeno en la sangre [25]. Además, una vez ajustada la dosificación a emplear, sería posible bajar los costos ya que el nitrito de sodio tiene un valor de aproximadamente de USD 570 el litro[48], mientras que el metasilicato de sodio (vidrio soluble) tiene un costo de USD 72 el litro[49], y al ser un producto no toxico su manipulación es mucho más fácil.

6. Conclusiones

- El pretratamiento del acero en presencia con iones silicato conduce al desarrollo de una película pasiva que se desestabiliza en presencia de iones cloruros (SAA+Cl), aunque en ensayos acelerados se observa que los potenciales de picado se corren hacia valores más nobles.
- El pretratamiento con Sil conduce a una eficiencia en la inhibición de corrosión generalizada del 74% luego de 60 días de inmersión. Sin embargo, se observa ataque localizado a partir de 8 días de inmersión.
- El acero inmerso en una solución alcalina (pH 13) contaminada con 0.3 mol/L de iones cloruro, que contiene además 0.3 mol/L de iones silicato (SAA+Cl+Sil) se encuentra en estado pasivo. En ensayos acelerados, se observa la inhibición del picado.
- Cuando los iones cloruro y silicato están presentes en simultáneo en una relación Inhibidor/Cloruro=1, se observa la completa inhibición del ataque localizado luego de 60 días de inmersión.
- La presencia de silicatos parece afectar la composición de la película pasiva. Sin embargo, es necesario un estudio más exhaustivo para comprender el mecanismo de acción de este inhibidor y evaluar si los iones silicatos participan en la composición de la película pasiva.

7. Trabajo a futuro

- Mejorar el pretratamiento para evitar el ataque localizado.
- Estudiar la composición de la película pasiva mediante XPS.
- Estudiar la película pasiva por espectroscopía de impedancia electroquímica
- Evaluar otras relaciones Inhibidor/Cloruro de manera tal de determinar la dosificación óptima
- Analizar el efecto de este tipo de inhibidor simulando un hormigón carbonatado y contaminado con cloruros.

8. Bibliografía

1. Gaidis, J.M., *Chemistry of corrosion inhibitors*. Cement and Concrete Composites, 2004. **26**(3): p. 181-189.
2. Valcarce, M.B. and M. Vázquez, *Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **115**(1): p. 313-321.
3. Valcarce, M.B. and M. Vázquez, *Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(15): p. 5007-5015.
4. Page, C., V. Ngala, and M.J.M.o.C.R. Page, *Corrosion inhibitors in concrete repair systems*. 2000. **52**(1): p. 25-37.
5. González Fernández, J.A., *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*. 1989.
6. CIRSOC, R.J.R.A.d.E.d.H., INTI, Buenos Aires, *CIRSOC 201-2005 (2005)*. 2005.
7. Abd El Haleem, S.M., et al., *Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)₂ solutions*. Corrosion Science, 2010. **52**(2): p. 292-302.
8. Bertolini, L., et al., *Corrosion of steel in concrete*. Vol. 392. 2013: Wiley Online Library.
9. Montemor, M.F., A.M.P. Simões, and M.G.S. Ferreira, *Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques*. Cement and Concrete Composites, 2003. **25**(4-5): p. 491-502.
10. Ormellese, M., et al., *A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete*. Corrosion Science, 2009. **51**(12): p. 2959-2968.
11. Valcarce, M.B., C. López, and M. Vázquez, *The Role of Chloride, Nitrite and Carbonate Ions on Carbon Steel Passivity Studied in Simulating Concrete Pore Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2012. **159**(5): p. C244-C251.
12. Böhni, H., *Corrosion in reinforced concrete structures*. 2005: Elsevier.
13. Jones, D.A., *Principles and prevention of corrosion*. 1992: Macmillan.
14. Tognonvi, M.T., et al., *Physico-chemistry of silica / Na silicate interactions during consolidation. Part 2: Effect of pH*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(3): p. 492-501.
15. Sarver, E. and M. Edwards, *Inhibition of Copper Pitting Corrosion in Aggressive Potable Waters*. International Journal of Corrosion, 2012. **2012**: p. 1-16.
16. Duffek, E. and D.J.J.o.t.E.S. McKinney, *New Method of Studying Corrosion Inhibition of Iron with Sodium Silicate*. 1956. **103**(12): p. 645-648.
17. Armstrong, R. and S.J.C.s. Zhou, *The corrosion inhibition of iron by silicate related materials*. 1988. **28**(12): p. 1177-1181.
18. Salasi, M., et al., *The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **104**(1): p. 183-190.

19. Izquierdo, J., et al., *Evaluation of the corrosion protection of steel by anodic processing in metasilicate solution using the scanning vibrating electrode technique*. *Electrochimica Acta*, 2015. **178**: p. 1-10.
20. Čekerevac, M., et al., *The influence of silicate and sulphate anions on the anodic corrosion and the transpassivity of iron and silicon-rich steel in concentrated KOH solution*. *Corrosion Science*, 2012. **64**: p. 204-212.
21. Poursaeed, A. and C.M. Hansson, *Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution*. *Cement and Concrete Research*, 2007. **37**(7): p. 1127-1133.
22. Saremi, M. and E. Mahallati, *A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution*. *Cem. Concr. Res.*, 2002. **32**: p. 1915.
23. Goni, S., C.J.C. Andrade, and C. Research, *Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides*. 1990. **20**(4): p. 525-539.
24. Etteyeb, N., et al., *Corrosion protection of steel reinforcement by a pretreatment in phosphate solutions: assessment of passivity by electrochemical techniques*. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2013. **41**(4): p. 336-341.
25. Refass, M., et al., *Effect of NO₂⁻ ions on localised corrosion of steel in NaHCO₃ + NaCl electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(27): p. 7599.
26. Moreno, M., et al., *Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions effect of carbonation and chloride content*. *Corrosion Science*, 2004. **46**(11): p. 2681.
27. Yohai, L., et al., *Phosphate ions as effective inhibitors for carbon steel in carbonated solutions contaminated with chloride ions*. *Electrochimica Acta*, 2016. **202**: p. 231-242.
28. Saremi, M., E.J.C. Mahallati, and C. Research, *A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution*. 2002. **32**(12): p. 1915-1921.
29. Thompson, J.L., et al., *Characterization of silicate sealers on concrete*. 1997. **27**(10): p. 1561-1567.
30. Franzoni, E., B. Pigino, and C. Pistolesi, *Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments*. *Cement and Concrete Composites*, 2013. **44**: p. 69-76.
31. Xu, Y.-y. and B.-l. Lin, *Effect of silicate pretreatment, post-sealing and additives on corrosion resistance of phosphated galvanized steel*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007. **17**(6): p. 1248-1253.
32. Ramanauskas, R., et al., *The interaction of phosphate coatings on a carbon steel surface with a sodium nitrite and silicate solution*. *Applied Surface Science*, 2015. **327**: p. 131-139.
33. Freire, L., et al., *Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media*. *Cement and Concrete Composites*, 2012. **34**(9): p. 1075-1081.
34. Zhang, F., J. Pan, and C. Lin, *Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution*. *Corrosion Science*, 2009. **51**(9): p. 2130-2138.
35. Yohai, L., M. Vázquez, and M.B. Valcarce, *Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments*. *Electrochimica Acta*, 2013. **102**: p. 88-96.
36. Sastri, V.S., *Corrosion inhibitors: principles and applications*. 1998: Wiley New York.

37. Rusch, B., K. Hanna, and B. Humbert, *Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **353**(2-3): p. 172-180.
38. McMillan, P.F. and B. Piriou, *Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure : a review*. Bulletin de Minéralogie, 1983. **106**(1): p. 57-75.
39. Alaoui Mouayd, A., et al., *Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **143**(3): p. 996-1004.
40. Modiano, S., C.S. Fugivara, and A.V. Benedetti, *Effect of citrate ions on the electrochemical behaviour of low-carbon steel in borate buffer solutions*. Corrosion Science, 2004. **46**(3): p. 529-545.
41. Díaz, B., et al., *Passivity of iron in red mud's water solutions*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(17-18): p. 3039-3048.
42. Toujas, S., M. Vázquez, and M.B. Valcarce, *Unexpected effect of citrate ions on the corrosion process of carbon steel in alkaline solutions*. Corrosion Science, 2017. **128**: p. 94-99.
43. Gonzalez, J.A., et al., *Electrochemical techniques for studying corrosion of reinforcing steel: Limitations and advantages*. 2005. **61**(1): p. 37-50.
44. Zhang, H. and S.M.J.J.o.t.E.S. Park, *Rotating Ring-Disk Electrode and Spectroelectrochemical Studies on the Oxidation of Iron in Alkaline Solutions*. 1994. **141**(3): p. 718-724.
45. Joiret, S., et al., *Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH*. 2002. **24**(1): p. 7-15.
46. Xu, W., et al., *Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(24): p. 5727-5738.
47. de Oliveira, L.A., et al., *Effect of silicate-based films on the corrosion behavior of the API 5L X80 pipeline steel*. Corrosion Science, 2018. **139**: p. 21-34.
48. Millipore, M. *Nitrito solución estándar, CRM*. 2019, 9 de diciembre; Available from: http://www.merckmillipore.com/AR/es/product/Nitrite-Standard-Solution-CRM,MDA_CHEM-125041.
49. Millipore, M. *Sodio silicato en solución*. 2019, 9 de diciembre; Available from: http://www.merckmillipore.com/AR/es/product/Sodium-silicate-solution,MDA_CHEM-105621#anchor_orderingcomp.