

PELÍCULAS PASIVAS FORMADAS EN PRESENCIA DE IONES SILICATO Y ORTOFOSFATO PARA MITIGAR LA CORROSIÓN DEL ACERO DE CONTRUCCIÓN EN PRESENCIA DE IONES NITRITO

PROYECTO FINAL PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO EN MATERIALES
UNMDP - FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MATERIALES
Mar del Plata – Diciembre – 2024



Natalia Sol Labra

nataliaslabra@gmail.com

DNI: 41106446 – Nro. legajo: 12131

DIRECTORA: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-DIRECTOR: Dr. Raúl Procaccini



RINFI es desarrollado por 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/).

PELÍCULAS PASIVAS FORMADAS EN PRESENCIA DE IONES SILICATO Y ORTOFOSFATO PARA MITIGAR LA CORROSIÓN DEL ACERO DE CONTRUCCIÓN EN PRESENCIA DE IONES NITRITO

PROYECTO FINAL PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO EN MATERIALES
UNMDP - FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MATERIALES
Mar del Plata – Diciembre – 2024



Natalia Sol Labra

nataliaslabra@gmail.com

DNI: 41106446 – Nro. legajo: 12131

DIRECTORA: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-DIRECTOR: Dr. Raúl Procaccini

Resumen

En el presente trabajo se estudian pretratamientos a base de iones silicatos y ortofosfatos para mitigar la corrosión en las barras de acero de construcción que se utilizan en el hormigón armado. Para evaluar su efectividad se analiza la película pasiva mediante diferentes técnicas, dentro de las cuales se encuentra voltametrías cíclicas, resistencia a la polarización, Mott-Schottky, impedancias electroquímicas, curvas de polarización anódicas, ensayos de pérdida de peso a sesenta días y espectroscopías Raman.

Se encontraron resultados favorables al utilizar estos pretratamientos y se debe continuar estudiando la composición de la película pasiva resultante mediante técnicas como XPS.

ÍNDICE

1.	Introducción.....	4
1.1.	Introducción al problema	4
1.2.	Objetivo general	4
1.3.	Objetivos específicos	4
2.	Antecedentes.....	5
2.1.	El hormigón.....	5
2.2.	Conceptos teóricos de la corrosión: estado de equilibrio de un electrodo y polarización .	7
2.3.	Corrosión en estructuras de hormigón armado	9
2.4.	Mecanismos de corrosión en hormigón	11
2.5.	Métodos de protección del acero en el hormigón armado	13
2.5.	Inhibidores de corrosión en acero	13
2.5.1.	Iones nitritos como inhibidores	17
2.5.2.	Iones silicatos como inhibidores.....	18
2.5.3.	Iones fosfatos como inhibidores.....	19
3.	Materiales y métodos.....	21
3.1.	Preparación de electrodos y cupones	21
3.2.	Configuración para las mediciones electroquímicas.....	22
3.3.	Condiciones de ensayo	23
3.4.	Métodos de evaluación electroquímica.....	24
3.4.1.	Voltametría cíclica	24
3.4.2.	Medida a potencial abierto (OCP)	24
3.4.3.	Ensayo Mott-Schottky.....	24
3.4.3.1.	Teoría del cálculo de Mott-Schottky.....	24
3.4.4.	Resistencia a la polarización (Rp).....	27
3.4.5.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	28
3.4.6.	Ensayo de picado	31
3.4.7.	Ensayo de pérdida de peso en cupones.....	32
3.5.	Técnicas de caracterización	33
3.5.1.	Espectroscopia Raman.....	33
4.	Resultados	36

4.1.	Análisis de las películas pasiva obtenidas por los distintos pretratamientos	36
4.1.1.	Voltametrías cíclicas	36
4.1.2.	Resultados de medida a potencial abierto (OCP) y Mott-Schottky.....	42
4.2.	Efecto de los iones cloruro y nitrito sobre la estabilidad de las películas pasivas obtenidas en los distintos pretratamientos.....	44
4.2.1.	Impedancias.....	44
4.2.2.	Ensayo de Resistencia a la Polarización	49
4.2.3.	Resultados de Ensayos de Picado	50
4.2.4.	Ensayo de pérdida de peso	55
4.2.5.	Espectroscopia Raman.....	58
5.	Discusión de resultados	61
6.	Análisis del aspecto económico.....	65
7.	Trabajo a futuro.....	68
8.	Conclusiones	67
9.	Referencias	69

1. Introducción

1.1. Introducción al problema

En el área de la construcción se utiliza comúnmente el hormigón armado, el cual está compuesto por hormigón con barras de acero al carbono en forma de refuerzos. Las barras se protegen contra la corrosión ya que el medio que las rodea es altamente alcalino, y en un hormigón sano el metal se encuentra pasivado. La tendencia a que ocurra corrosión localizada dependerá de la naturaleza de la película pasiva que se forme sobre el acero. Debido a los poros presentes en el hormigón, existe difusión de agentes agresivos del medio, como el oxígeno y los iones cloruros, que al entrar en contacto con el metal puede dañar la película pasiva e inducir la corrosión. Además, la pasividad puede resultar comprometida por el ingreso de CO₂ atmosférico que carbonata al hormigón, acidificándolo.

Para contrarrestar estos problemas se utiliza protección catódica e inhibidores de corrosión, entre otros métodos. Respecto de estos últimos, se sabe que los iones nitrito son efectivos para disminuir los efectos de la corrosión, pero simultáneamente son tóxicos. Por lo cual existe la necesidad de desarrollar alternativas que reduzcan las dosificaciones de aditivos que dañen el medio ambiente.

1.2. Objetivo general

El objetivo de este trabajo consiste en desarrollar una película pasiva sobre acero en presencia de iones silicato y fosfato para evaluar su potencial efecto protector en combinación con iones nitrito. Para ello el acero pretratado será expuesto a condiciones que simulan un hormigón armado en un ambiente marino. Se buscará evaluar si la acción combinada de iones silicato, fosfato y nitrito permite disminuir el contenido de nitritos por debajo de la dosificación recomendada cuando se lo emplea como único agente inhibidor, sin comprometer la pasividad del acero en condiciones de servicio.

1.3. Objetivos específicos

- Diseñar y poner a punto un pre-tratamiento de las barras de acero en soluciones ricas en iones silicato y fosfato. Se buscará evaluar si el pretratamiento con silicato y/o fosfato

permite llevar la concentración de iones nitrito a la mitad de la dosis recomendada para brindar una adecuada protección.

- Evaluar la susceptibilidad a la corrosión en soluciones contaminadas con cloruro que simulen la exposición al ambiente marino, mediante un conjunto de parámetros relevantes (potencial de picado, resistencia a la polarización, potencial de repasivación, etc).
- Analizar conjuntamente los datos obtenidos, a fin de optimizar las condiciones de uso para alcanzar la máxima protección, pero reduciendo el contenido en nitrito para cuidar el medio ambiente

2. Antecedentes

2.1. El hormigón

El hormigón es un material compuesto constituido por agregados inmersos en una matriz cementicia [1]. La mezcla está formada por cemento, agua, aditivos, agregado fino (arena) y grueso (grava), y aire atrapado u ocluido. La proporción tradicional es de 12% de cemento y 78% de agregados, en masa.

Al mezclar el cemento Portland y agua con algún tipo de aditivo, fragua y endurece. Este proceso genera una reacción química entre los componentes donde parte del agua se combina para dar productos de hidratación que forman la matriz. También da lugar a pequeñas burbujas de aire y una red de poros y capilares originados durante la compactación, exudación y equilibrio. La red tiene una influencia significativa en la durabilidad del material. Es el camino de ingreso del agua y otros agentes agresivos como sulfatos, cloruros, etc.

Las reacciones de hidratación en el hormigón son fundamentales para su formación y resistencia. Durante esta etapa, los componentes del cemento, como el clínker de cemento Portland, reaccionan con el agua para formar productos químicos como el silicato de calcio hidratado (C-S-H), la etringita y la portlandita.

La reacción principal es la formación de silicato de calcio, que es responsable de la mayor parte de la resistencia y durabilidad del hormigón. Esta fase amorfa y gelatinosa llena los espacios vacíos entre los granos de agregado y proporciona cohesión a la mezcla. La etringita, por otro lado, contribuye a la resistencia inicial del hormigón, mientras que la portlandita es un subproducto de la hidratación que contribuye a la alcalinidad del hormigón.

La proporción de agua inicialmente añadida a la mezcla de cemento y agregados, para lograr un concreto fresco con una adecuada trabajabilidad, siempre excede la cantidad requerida para la hidratación completa. Este exceso de agua determina el nivel de porosidad y permeabilidad del hormigón endurecido. Una mezcla con poca agua será más compacta, la estructura tendrá menos poros interconectados y por ende la permeabilidad del material será menor. El resultado es un menor número de vías de acceso para agentes agresivos del exterior. En contraposición con una mezcla que posea gran contenido de agua, se obtendrá un mayor volumen de poros donde se pueda alojar la humedad y por donde pueda ocurrir la difusión de iones (Figura 1).

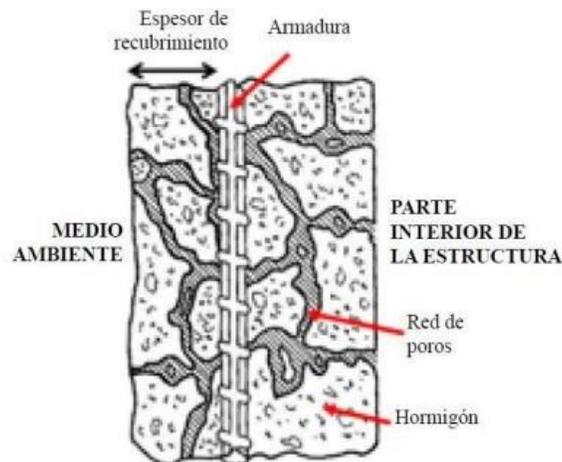


Figura 1. Red de poros en una estructura de hormigón armado.

La relación agua/cemento es crítica en el proceso de corrosión del acero de refuerzo; como se dijo antes, la red de poros facilita el acceso del oxígeno y los agentes corrosivos hasta el acero a través del concreto. Así, su velocidad de difusión en el concreto disminuye cuando se reduce la relación agua/cemento, debido a una menor porosidad. En conclusión, es importante controlar las condiciones de curado para permitir que estas reacciones ocurran de manera óptima y garantizar la calidad del hormigón endurecido.

Cuando la humedad relativa es cercana al 100%, los poros se impregnan de agua y los componentes solubles en el hormigón forman una solución de poros que presenta alta alcalinidad. El agua no utilizada en la reacción de hidratación conserva propiedades alcalinas debido a la disolución de iones resultantes de las reacciones del cemento, tales como Ca^{+2} , OH^- , Na^+ , K^+ , SO_4^{-2} .

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 [2].

2.2. Conceptos teóricos de la corrosión: estado de equilibrio de un electrodo y polarización

Se definen los siguientes posibles estados del metal en un medio:

Comportamiento inmune: una posibilidad mostrada en la Figura 2. Los metales que muestran esta inmunidad se conocen como metales nobles e incluyen, por ejemplo, el oro, la plata y el platino. [3]

Comportamiento activo: se describe el comportamiento de un metal como activo cuando se corroe en el medio. [3]

Comportamiento pasivo: en este estado se forma una película que reduce la velocidad de reacción a niveles muy bajos. La resistencia a la corrosión en el comportamiento pasivo depende de la integridad de la película protectora. [3]

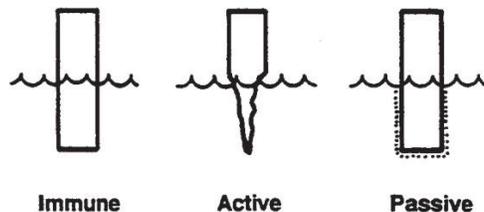
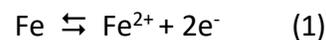


Figura 2. Comportamientos posibles de un metal en contacto con un electrolito.

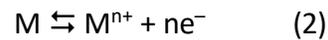
Una ley de la Naturaleza (termodinámica) indica que el estado más estable para un conjunto de reactantes es aquel que tiene la energía libre más baja. En consecuencia, un metal en contacto con una solución tiende a moverse hacia el estado de menor energía. Cuando el sistema alcanza este punto, no hay más cambios. Este estado final se llama equilibrio, donde el sistema es estable y no hay fuerza impulsora para ningún cambio adicional.

Se define la corrosión como el resultado destructivo de una reacción química entre el metal o aleación y el medio ambiente en que se encuentra [4]. Este concepto se puede demostrar considerando la corrosión del hierro en agua. Cuando el hierro se sumerge en agua, la reacción de corrosión de interés es la reacción entre los átomos de hierro en el metal y los productos de corrosión del hierro; es decir, los iones ferrosos (Fe^{2+}) en solución, como se describe a continuación:



La Ecuación 1 muestra el equilibrio entre los iones ferrosos disueltos en solución y el hierro metálico. La reacción puede avanzar tanto de reactivo a producto, como de producto a reactivo. Cuando ocurre de reactivo a producto, implica la eliminación de un átomo de hierro de la superficie del metal con la formación de un nuevo ion ferroso (Fe^{2+}) en solución. Se dejan dos electrones en la superficie del hierro por cada átomo de hierro que se convierte en un ion ferroso. Cuando está en equilibrio, la reacción procede a la misma velocidad en ambas direcciones.

Una relación general para cualquier ion metálico en solución y el átomo metálico correspondiente en la superficie es:



Al potencial de equilibrio, el flujo eléctrico neto en la interfaz metal – electrolito es nulo, ya que el módulo de densidad de corriente anódica (i_a) es igual al módulo de densidad de corriente catódica (i_c) correspondientes a las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente.

Este equilibrio puede alterarse mediante la polarización (η), que se define como el sobrevoltaje impuesto al electrodo sobre el potencial de equilibrio (Figura 5). Esto se realiza con la ayuda de un contraelectrodo (Figura 4), que permite “extraer” o “introducir” electrones al metal. De esta forma, se fuerza la oxidación (polarización anódica) o se fuerza la reducción (polarización catódica).

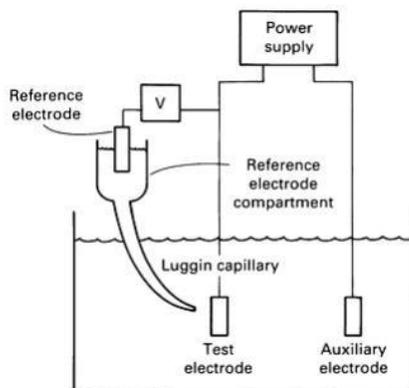


Figura 4. Esquema de celda electrolítica

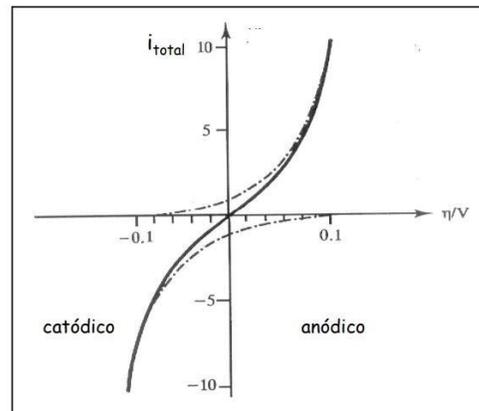


Figura 5. Curva de polarización

La curva de polarización mostrada en la figura anterior es modelada por la ecuación de Butler – Volmer, constituida por la suma algebraica de las corrientes anódica (i_a) y catódica (i_c):

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{E - E_{eq}}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{eq}}{\beta_c}\right) \right]$$

i_o : densidad de corriente de intercambio

E_{eq} : potencial de equilibrio

β_a y β_c son las constantes de Tafel

E : potencial aplicado

i : corriente resultante.

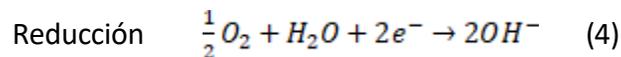
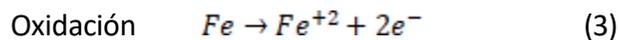
Por otro lado, el potencial de corrosión o potencial mixto es un parámetro que permite establecer la tendencia de un metal a corroerse en un determinado medio. La oxidación y la reducción ocurren sobre el metal simultáneamente. Para medir este potencial se utiliza un voltímetro de alta impedancia interna con respecto a un electrodo de referencia.

2.3. Corrosión en estructuras de hormigón armado

Un material típicamente usado en la construcción es el hormigón armado. Se destaca en su comportamiento por tener resistencia a la compresión gracias al concreto y a la tracción debido al acero. Es de gran durabilidad y requiere poco mantenimiento, pero puede ser deteriorado por las siguientes causas:

- Corrosión por cloruros, carbonatación, ataque de sulfatos, entre otros.
- Deterioros por causas físicas, como ciclos de hielo- deshielo.
- Errores de diseño o mala construcción.

La corrosión del acero en la estructura del hormigón es la causa más importante del daño prematuro y/o deterioro de estas estructuras; las reacciones involucradas son las siguientes:



Como se mencionó previamente, el estado pasivo se alcanza por la formación de una fina capa de óxido protectora e hidratada en la superficie del metal. Esta capa actúa como una barrera y protege al metal de la corrosión al prevenir la reacción de disolución anódica. La capa puede ser muy delgada, pero es bastante densa y adherente, y su presencia reduce significativamente la velocidad de disolución del metal.

Desde el punto de vista cinético, al establecer la pasividad, se observa la reducción de la densidad de corriente del orden de 10^4 a $10^6 \mu A/cm^2$ (Figura 6).

Desde el aspecto termodinámico, el diagrama de Pourbaix (Figura 7) del acero indica cómo, en determinado rango de pH y potenciales, se forma la película pasiva. En esta zona se puede observar cómo la velocidad de corrosión disminuye por encima del denominado “potencial de pasivación” (E_p). Por fuera de ella el material se corroe.

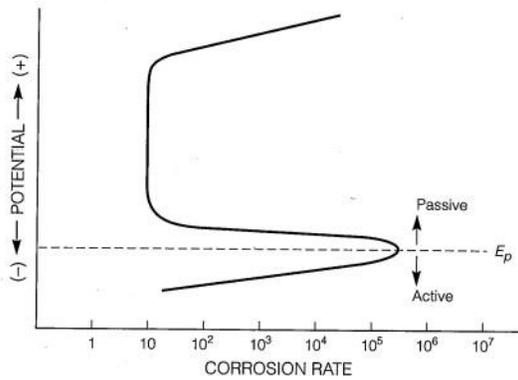


Figura 6. Gráfico esquemático del potencial vs. velocidad de corrosión

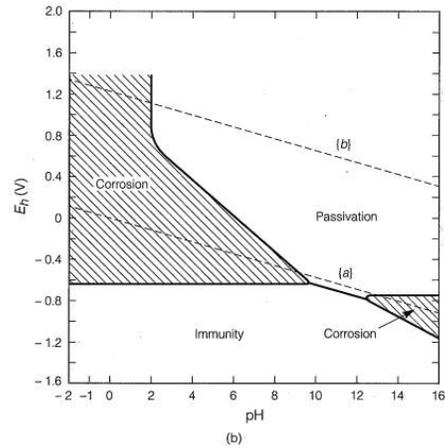
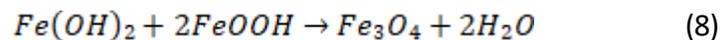
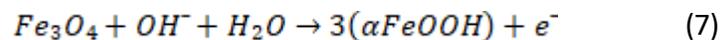
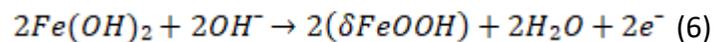
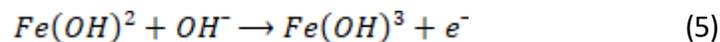


Figura 7. Esquema del diagrama de Pourbaix para el acero

Es conocido que el hormigón de cemento Portland confiere a la barra de acero empotrada una protección de doble naturaleza; por un lado, una barrera física que la separa del medio ambiente y por otro, el líquido contenido en sus poros capilares permite formar la película pasiva sobre su superficie. Esta solución acuosa está constituida principalmente por iones (OH^-), los cuales proveen una elevada alcalinidad ($pH \approx 12.5$) [6]. A este valor de pH se ve que el estado de Fe es de pasivación (Figura 7).

En estas condiciones, se forma una película compuesta en capas. La capa externa contiene Fe (III) (Hematita) que es uno de los óxidos de Fe más estables en medio alcalino, y la interna Fe (II) (Magnetita) de muy buena adherencia e hidróxidos de Fe (II) y (III).



En investigaciones anteriores Frontini y col han comprobado como la acumulación de Fe_3O_4 , que forma la capa interna, nunca se reduce completamente, incluso a potenciales muy negativos (Ec. 8).

Esta pasividad no debe confundirse con inmunidad; es decir, cuando la estructura de hormigón armado presente una larga vida de servicio, la corrosión debe tenerse en cuenta por más que la estructura esté en condiciones de pasividad.

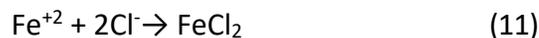
En resumen, el hormigón cumple el rol fundamental de preservar las condiciones de elevado pH necesarias para mantener el acero en el rango de pasivación. Además, limita la velocidad de penetración de agentes agresivos desde el exterior. Aun así, debido a la porosidad, las barras de acero de la armadura son alcanzadas por estos agentes externos.

3.4. Mecanismos de corrosión en hormigón

La falla de la película pasiva generalmente ocurre en presencia de iones cloruros que dan lugar a la corrosión localizada llamada picado. El picado es un tipo de corrosión en que una zona específica del material es atacada [7]. 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 oxígeno, los cloruros migran hacia el fondo de la picadura en donde ocurre la reacción anódica para formar compuestos de hierro solubles. El oxígeno reacciona 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:



El ácido que se forma al fondo de la picadura, aumenta la acidez localmente.

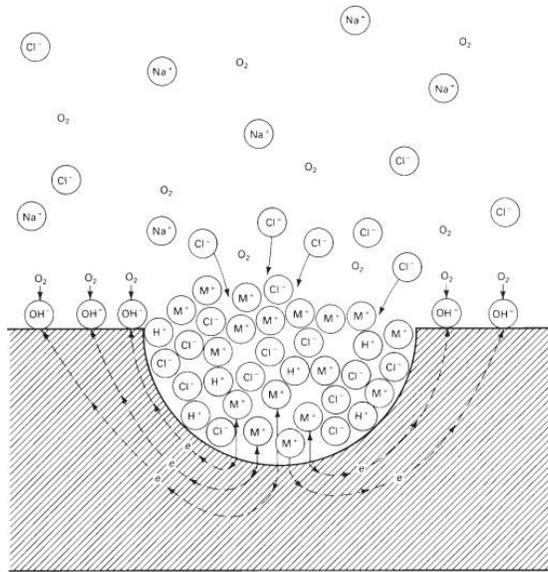


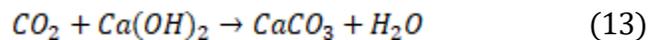
Figura 8. Proceso auto-catalítico que ocurre en las picaduras.

Una vez que la picadura se vuelve estable, penetra en el metal a un ritmo cada vez mayor mediante un proceso auto-catalítico. 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. En la picadura hay una alta concentración de iones ferrosos y, como resultado de la hidrólisis, disminuye el pH lo cual estimula la disolución de la película pasiva, así la picadura actúa como un ánodo activo. 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. [8,9]

Estos iones cloruro se encuentran presentes en la mezcla del concreto o también pueden alcanzar la superficie del acero por difusión desde el exterior. Se los puede encontrar en la mezcla cuando se utilizan agregados que no fueron previamente bien lavados/acondicionados, o si se utiliza agua de mezclado contaminada. Por otro lado, cuando se hace la manufactura del hormigón armado en regiones cercanas al mar, estos iones provienen del ambiente. En la ciudad de Mar del Plata se dan ambas condiciones.

El valor límite para que ocurra ataque por cloruros es 0.4-1% expresado en masa de cemento en el caso de estructuras de hormigón expuestas a la atmósfera.

Otro agente que puede penetrar a través de los poros del concreto y bajar la alcalinidad, es el CO_2 , que actúa reduciendo el pH de 13 a 9 debido a la acidificación del hormigón según la siguiente reacción química:



Esta reacción da lugar a un frente de carbonatación de pH 9, el cual avanza y al entrar en contacto con la superficie del acero, destruye la pasividad y se produce corrosión generalizada.

Ambos mecanismos de corrosión, el picado y la carbonatación, son procesos que implican un tiempo de inducción necesario para que se inicie el ataque. Una vez que comienza el periodo de propagación la velocidad de corrosión aumenta notablemente y ocurren las fisuras. En el presente trabajo se estudia el mecanismo de picado por cloruros.

2.5. Métodos de protección del acero en el hormigón armado

Dentro de las opciones para controlar la corrosión existen diversas medidas:

- Disminuir la agresividad del medio mediante la eliminación de contaminantes, disminuir el oxígeno disuelto, etc.
- Seleccionar un material de mayor resistencia, teniendo en consideración los factores económicos.
- Implementar métodos electroquímicos como la protección catódica que consiste en convertir la superficie metálica a proteger en un cátodo al conectarla con otro metal que se corroe preferentemente y actúa como ánodo de la celda electroquímica, o haciendo circular electrones desde una fuente externa.
- Aplicar recubrimientos para separar físicamente el material del electrolito.
- Utilizar inhibidores de corrosión. Los inhibidores son sustancias que agregadas en pequeñas cantidades a un medio corrosivo disminuyen su agresividad.

En el presente trabajo se evalúa la utilización de inhibidores de corrosión.

2.5. Inhibidores de corrosión en acero

Los inhibidores actúan de diversas maneras según su mecanismo de acción. 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. La inhibición es reversible, y se requiere una concentración mínima en solución para que se forme la película protectora. Además, debe haber buena circulación y no deben existir zonas de estancamiento para mantener la concentración de inhibidores. Cabe mencionar que algunos compuestos inhibidores son tóxicos, como los nitritos. Por este motivo se han establecido regulaciones ambientales que limitan su uso.

Existen diferentes tipos de inhibidores [10], y se pueden clasificar según:

- Composición (Aniones inorgánicos; cationes inorgánicos; moléculas inorgánicas; moléculas orgánicas)
- Mecanismo de acción.
- Aplicación (Inhibidores de la corrosión atmosférica; inhibidores para soluciones acuosas; inhibidores de decapado; inhibidores para soluciones alcalinas; inhibidores para medios no acuosos)
- Proceso parcial en el que interfieren.

Según el proceso en el que interfieren se encuentran:

- Los **inhibidores anódicos** causan el efecto primario de disminuir la velocidad de la disolución anódica, ya que promueven la formación de una película pasiva. Este es el caso de los iones nitrito en el acero, que además actúan reparando la película cuando hay ataque localizado a pH 13.

Otros inhibidores anódicos requieren oxígeno para ser efectivos como los iones molibdato y silicato, que fomentan la creación de la película pasiva por formación de compuestos insolubles.

En la Figura 9 se observa cómo la adición de un inhibidor anódico promueve un desplazamiento de la curva de polarización catódica. El efecto neto es un aumento en el potencial de corrosión y una disminución en la velocidad de corrosión. En ausencia de inhibidores, el metal se corroe en estado activo a una tasa que corresponde al punto A. A medida que se aumenta la concentración de inhibidor, la tasa de corrosión también aumenta hasta que se alcanza una concentración crítica y una tasa de corrosión crítica (punto B). En la concentración crítica, hay una transición rápida del metal al estado pasivo, y la tasa de corrosión disminuye (punto C). [10]

Es importante destacar que concentraciones insuficientes de estos inhibidores anódicos pueden llevar a un ataque localizado acelerado en sitios no protegidos. Una dosificación insuficiente genera pasivación parcial de la superficie. Estas zonas son fácilmente atacadas por los iones cloruro, y al ser áreas pequeñas, las velocidades de corrosión que se alcanzan son incluso mayores que las que alcanzaría la superficie en ausencia del inhibidor. Generalmente, se debe mantener una concentración crítica para este tipo de inhibidores. [10]

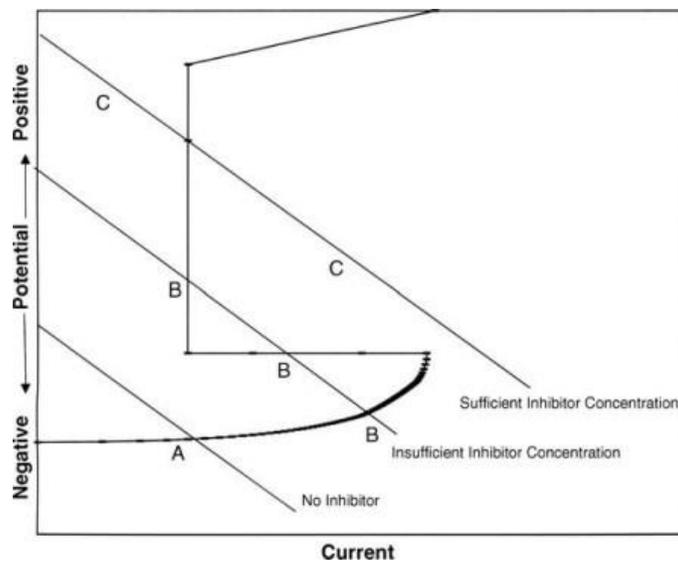


Figura 9. Diagrama de polarización de metal activo-pasivo que muestra la dependencia de la corriente con la concentración de inhibidores de tipo pasivación.

- Los **inhibidores catódicos** se depositan por precipitación en la superficie del metal impidiendo la reacción catódica en estos sitios. Hay tres categorías: venenos catódicos, precipitados catódicos y secuestrantes de oxígeno. Por ejemplo, los iones calcio precipitan como hidróxidos en los sitios catódicos a medida que el ambiente local se vuelve más alcalino debido a la reacción de reducción en estos sitios. [10]

La reacción más importante es la reducción del oxígeno disuelto en la superficie del metal. Así, la deaireación puede considerarse como un proceso de inhibición. Algunos agentes captadores de oxígeno son la hidracina o sulfito de sodio. El efecto de la desoxigenación no solamente afecta la termodinámica de la reacción catódica, sino también la polarización del cátodo y por lo tanto la pendiente de la curva catódica.

El efecto de un inhibidor catódico en las curvas de polarización se muestra en la Figura 10. En este caso, la pendiente de la curva de polarización anódica no se ve afectada, pero la pendiente de la curva de polarización catódica cambia y disminuye el potencial de corrosión.

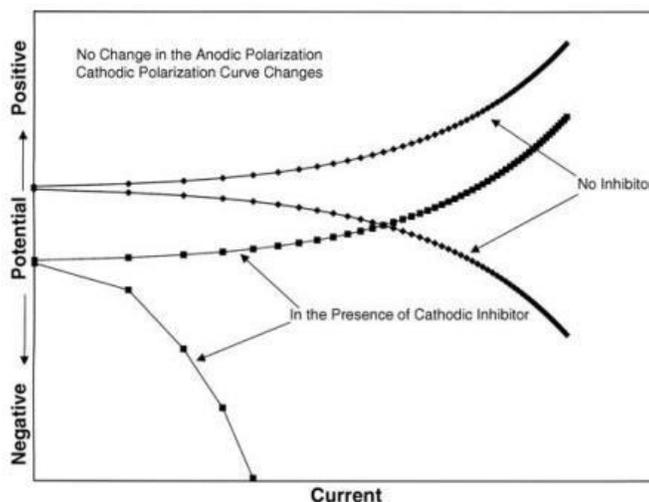


Figura 10. Curvas de polarización con y sin inhibidor catódico

- Los **inhibidores mixtos** tienen un efecto en ambas reacciones, anódico y catódico, modificando la pendiente de ambas curvas, pero no modifica el potencial de corrosión.

Además, los inhibidores pueden ser clasificados según su mecanismo de acción como como: pasivantes, catódicos, óhmicos, inductores de precipitados y de fase vapor.

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. Un anión no oxidante como el molibdato es ejemplo 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 formadores de película** se caracterizan por ser de 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. Los inhibidores óhmicos incluyen aminas, que son catiónicas, y sulfonatos, que son aniónicos. [10]

Los **inhibidores de precipitación** promueven la formación de una película de precipitación voluminosa sobre toda la superficie. Los silicatos y fosfatos son ejemplos de estos inhibidores. [10]

Los **inhibidores en fase vapor** son compuestos químicos con presiones de vapor relativamente altas que se adsorben en las superficies metálicas. Una vez adsorbidos, pueden neutralizar la humedad, promover la formación de películas pasivas o proteger mediante la formación de una película general sobre la superficie. Suelen proporcionar protección a través de múltiples mecanismos. Es importante tener en cuenta que son específicos para cada metal y, si se usan con el metal incorrecto, pueden provocar un ataque acelerado. [10]

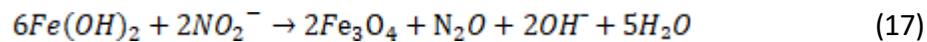
2.5.1. Iones nitritos como inhibidores

Los iones nitrito son conocidos por ser excelentes agentes inhibidores de la corrosión. Son comúnmente empleados como aditivos en el agua de amasado debido a su fuerte capacidad oxidante. Estos iones facilitan la formación de óxidos de hierro, regenerando la película pasiva cuando sufre daños.

Sin embargo, un inconveniente en estructuras enterradas, es que pueden lixiviar y contaminar el suelo y napas subterráneas. Por lo tanto, es esencial identificar y evaluar sustitutos más adecuados. En la protección de estructuras de hormigón armado, se utilizan dosificaciones que están prohibidas por las normativas en varios países.

Se ha comprobado que la presencia de iones nitrito favorece el desarrollo de una capa pasiva compuesta por cantidades similares de Fe (II) y Fe (III). Esta película es gruesa, compacta y protectora. La película superficial se forma y estabiliza como resultado de la competencia entre la adsorción de NO_2^- , OH^- y Cl^- . Los hidroxilos se adsorben en la superficie del metal como el primer paso del proceso de pasivación. La incorporación de

iones nitrito contribuye a la posterior oxidación de esta capa y engrosa la película de óxido pasivo, como se describe a continuación. [11]



En cambio, en ausencia de iones nitrito, el efecto negativo de los iones cloruro es claro, generando una capa superficial más porosa y menos protectora, rica en Fe (III). Cuando solo están presentes los iones cloruro, estos pueden adsorberse en la capa de óxido, produciendo complejos solubles de hierro. Esto conduce, finalmente, a un incremento en la disolución anódica y a la formación de una película más delgada y poco protectora. [11]

Se ha establecido una concentración óptima de iones nitrito ($[NO_2^-] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$) como el parámetro más adecuado para garantizar la eficiencia del inhibidor. [12]

2.5.2. Iones silicatos como inhibidores

La sílice es un material muy duro que abunda la corteza terrestre como arenisca, arena de sílice o cuarcita. Es el material de partida para la producción de silicatos de sodio. En el presente trabajo se hizo uso de una solución de metasilicato de sodio cuya composición química es Na_2SiO_3 .

Los silicatos de sodio se utilizan en la industria del cemento como aceleradores en hormigón proyectado o como reductores de la humedad. Uno de los usos más importantes es como sellador del cemento, ya que reacciona con la portlandita formando un gel $C - S - H$ según la reacción a continuación:



Como resultado, mejoran las propiedades del hormigón porque baja la permeabilidad, aumenta la dureza y, por lo tanto, las estructuras adquieren una mayor durabilidad [13,14]. Por estas reacciones no se propone la adición directa de los silicatos en la mezcla del hormigón, sino como un pretratamiento a las barras de acero.

Los antecedentes de investigaciones previas indican un creciente interés en estudiar inhibidores que sean ecológicos y económicos, especialmente para su implementación a gran escala. En este contexto, los iones silicato emergen como una alternativa prometedora.

Se ha estudiado cómo el pretratamiento de 24 horas a potencial de circuito abierto (OCP) en soluciones de silicato (SS) mejoró el rendimiento del acero de construcción cuando se probó en soluciones contaminadas con cloruro, que simulan un hormigón de buena calidad contaminado. La película superficial formada en presencia de iones silicato durante el pretratamiento resulta más resistente y compacta. [15]

El pretratamiento en solución simuladora de poros produjo películas superficiales compuestas principalmente de óxidos y oxohidróxidos de Fe(III). En contraste, el pretratamiento en soluciones de silicato desarrolló películas pasivas que incorporaron silicatos y un mayor contenido de especies de Fe(II), formándose mayormente oxohidróxidos o silicato ferroso. [15]

Los resultados muestran que los pretratamientos con soluciones de silicato pueden ser efectivos para minimizar la corrosión de las barras de refuerzo en ambientes agresivos que simulan el concreto.

2.5.3. Iones fosfatos como inhibidores

Otros iones de interés son los fosfatos. 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 su carácter inhibitorio frente a la degradación de las barras de acero en algunos tipos de hormigón [16].

En trabajos previos realizados en el marco del grupo de investigación de Hormigón dentro del Área “Electroquímica Aplicada” de INTEMA, se evaluó la eficacia del ion ortofosfato como inhibidor de corrosión. Se lo estudió en soluciones que simulan la composición de los poros en concreto contaminado con iones cloruro a pH=13 y pH=9, con proporciones $[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{Cl}^-]$ iguales a 1, 0.6 y 0.2. [8-10]

A pH=13, los iones cloruro son agresivos en la concentración evaluada. En presencia de iones fosfato, se inhibe el picado cuando la relación es $[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{Cl}^-]=0.6$. Y se encontró que la proporción óptima para inhibir el picado es una relación $[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{Cl}^-]=1$. [17]

Se observó claramente la incorporación de fosfatos en la película pasiva. Es probable que se forme una película dúplex. Esta consistiría en una capa exterior de fosfato ferroso progresivamente oxidada a fosfato férrico, y una capa interior, protectora, de magnetita (Fe_3O_4) formada mediante un proceso de estado sólido. La magnetita es un buen conductor, es bastante insoluble y se conoce que inhibe la disolución del hierro. Además, esta capa de fosfato podría retrasar la difusión de oxígeno a través de la interfaz dúplex, dificultando el consumo de los electrones producidos por la reacción anódica que tiene lugar en la interfaz metal-película. [16]

En resumen, existen investigaciones que respaldan que los iones fosfato se comportan como inhibidores de corrosión de tipo mixto, protegiendo el acero contra la corrosión en ambientes contaminados con cloruro [17]. En comparación con otros agentes inhibidores, los fosfatos presentan algunas ventajas, como bajo costo y baja toxicidad. Alternativamente, la incorporación de iones fosfato en el pretratamiento del acero debería contribuir a generar una película pasiva más resistente al ataque localizado.

La combinación de películas pasivas más resistentes e inhibidores de corrosión tóxicos en bajas dosis podría permitir cumplir con los reglamentos vigentes y reducir los riesgos de contaminación ambiental. Bajo esta hipótesis, en el presente trabajo, también se evalúa el uso de un pretratamiento a base de fosfatos y silicatos en conjunto.

Evaluar la resistencia a la corrosión del acero recubierto con una película pasiva a base de iones silicato y ortofosfato, y luego exponerlo a bajas dosis de iones nitrito, nos permitirá determinar si es posible reducir la concentración óptima de este inhibidor tóxico sin sacrificar la eficiencia en la inhibición. El desarrollo de un esquema de protección adecuado nos ayudará a contribuir al diseño de estructuras duraderas con un impacto mínimo en el medio ambiente y a bajo costo.

3. Materiales y métodos

3.1. Preparación de electrodos y cupones

Se confeccionaron electrodos a partir de barras de acero corrugado, típicas en la fabricación de hormigón armado. Las barras fueron desbastadas hasta alcanzar un diámetro uniforme de 0.8 cm. La composición típica de un acero de construcción se indica en la Tabla 1.

% Mn m/m	% C m/m	% Si m/m	% Cu m/m	% Otras impurezas m/m	% Fe m/m
0.635	0.299	0.258	0.227	0.245	98.336

Tabla 1. Composición del acero corrugado comercial

Se cortaron las barras en discos de secciones delgadas. Los discos se pretrataron con HNO_3 concentrado para formar una capa de óxido compacta y adherente sobre el metal que mejora la adhesión con la matriz de resina, y evita que la presencia de grietas entre metal y resina genere corrosión tipo crevice [18]. El reverso de cada disco se lijó para colocar un contacto eléctrico mediante soldadura con estaño de un alambre de cobre. Los discos se incluyeron en tubos de cloruro de polivinilo (PVC) utilizando resina epoxi de curado rápido, como se muestra en la Figura 11. Una vez curada la resina, se dejó una de sus caras al descubierto y se pulió progresivamente con lijas de granulometría 120 hasta llegar a 1000.

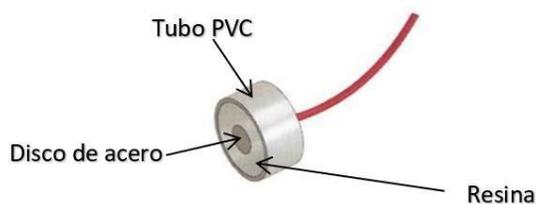


Figura 11. Esquema del electrodo de trabajo

En la confección de los cupones se cortaron rodajas de una barra de acero con un área superficial de 4.54 cm^2 . Luego se pulieron con lija hasta grano 120.

Tanto los electrodos como los cupones fueron lijados hasta alcanzar una terminación superficial homogénea, con líneas de pulido orientadas en la misma dirección, observables bajo el microscopio metalográfico.

3.2. Configuración para las mediciones electroquímicas

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica que permite ubicar un electrodo de referencia, un electrodo auxiliar (también conocido como contraelectrodo) y el electrodo de trabajo.

Para todos los experimentos, se empleó un electrodo de referencia de Hg/HgO con solución de KOH 0.1 mol L⁻¹, cuyo potencial en relación al electrodo normal de hidrógeno es de E=0.123 V y un electrodo auxiliar de Platino.

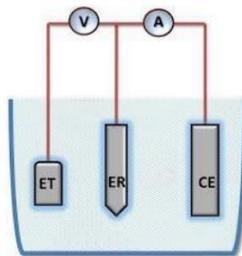


Figura 12. Modelo de celda electroquímica. Siendo: ET: electrodo de trabajo, ER: electrodo de referencia, CE: contra-electrodo.

Para llevar a cabo los experimentos, se prepararon diferentes soluciones todas con pH 13.

- I. Solución altamente alcalina (**SAA**) compuesta por 0.02 mol L⁻¹ NaOH, 1x10⁻³ mol L⁻¹ Ca(OH)₂ y 0.08 mol L⁻¹ KOH. Simula un hormigón de buena calidad.
- II. Solución altamente alcalina contaminada con cloruros (**SAA+Cl**) compuesta por 0.02 mol L⁻¹ NaOH, 1x10⁻³ mol L⁻¹ Ca(OH)₂, 0.08 mol L⁻¹ KOH y 0.3 mol L⁻¹ NaCl. Esta solución imita un ambiente con presencia de cloruros al cual podría estar expuesta una estructura de hormigón.
- III. Solución altamente alcalina con cloruros y iones nitritos (**SAA+Cl+NO**) compuesta por 0.02 mol L⁻¹ NaOH, 1x10⁻³ mol L⁻¹, Ca(OH)₂ 0.08 mol L⁻¹ KOH, 0.3 mol L⁻¹ NaCl y 0.1 mol L⁻¹ de NaNO₂.
- IV. Solución 0.3 mol L⁻¹ Na₃PO₄ (**P0.3M**).
- V. Solución 0.3 mol L⁻¹ Na₃PO₄ y 0.3 mol L⁻¹ Na₂SiO₃·5H₂O (**P0.3M+Si0.3M**).

3.3. Condiciones de ensayo

Se estudiaron dos pretratamientos; uno con fosfatos como agente inhibidor y el otro combinando fosfatos con silicatos. Para ello los electrodos recién pulidos fueron sumergidos 24h al potencial de circuito abierto (OCP) en cada solución pretratante. Luego las superficies pretratadas fueron expuestas 2h a **[SAA+Cl]** o **[SAA+Cl+NO]**. Como se mencionó previamente, el nitrito es tóxico por lo que se busca bajar la dosificación, al menos al 50% de la dosificación mínima recomendada para lograr una adecuada protección [12]. Luego, se realizaron los ensayos electroquímicos correspondientes.

En la Tabla 2 se muestran las diferentes condiciones que se estudiaron mediante ensayos electroquímicos:

Pretratamiento	Ensayo electroquímico	Condición
24h OCP P0.3M	2h SAA+Cl	P0.3M-2hCl
	2h SAA+Cl+NO	P0.3M-2hCl+NO
24h OCP P0.3M + Si0.3M	2h SAA+Cl	P0.3M+Si0.3M-2hCl
	2h SAA+Cl+NO	P0.3M+Si0.3M-2hCl+NO

Tabla 2. Condiciones de estudio actuales.

Este trabajo constituye una continuación de investigaciones anteriores. Se han comparado los resultados obtenidos en este estudio con los de trabajos previos [19, 20]. En la Tabla 3 se presentan las diversas condiciones que ya han sido ensayadas.

Pretratamiento	Ensayo electroquímico	Condición
24h OCP SAA	2h SAA+Cl	SAA-2hCl
	2h SAA+Cl+NO	SAA-2hCl+NO
24h OCP Si0.3M	2h SAA+Cl	Si0.3M-2hCl
	2h SAA+Cl+NO	Si0.3M-2hCl+NO

Tabla 3. Condiciones de estudio previas.

3.4. Métodos de evaluación electroquímica.

Se utilizaron diversas técnicas de evaluación electroquímica para poder caracterizar y estudiar la naturaleza de las películas pasivas en las diferentes condiciones evaluadas.

3.4.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica comúnmente empleada para caracterizar el comportamiento de un material metálico en cierto medio. Aplicada a películas pasivas en medios alcalinos que simulan el comportamiento del hormigón, proporciona información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas relacionadas con el proceso de pasivación. Permite identificar rápidamente los potenciales redox de dichos procesos y el impacto de los diferentes iones presentes. El procedimiento implica un barrido bidireccional de potencial mientras se registra la corriente que fluye.

Una vez en la celda se deaireó el electrolito durante 15 minutos con nitrógeno. Posteriormente, utilizando un potenciostato Voltalab PGZ 100, el electrodo se mantuvo a un potencial constante de -1.1 V durante 5 minutos para eliminar los óxidos superficiales. Luego, se realizó un barrido hacia voltajes positivos para formar la película pasiva *in situ*, desde -1.1 V hasta un valor de 0.5 V, y luego se invirtió el barrido hacia valores negativos, con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , a lo que denominamos 1 ciclo de barrido. Se obtuvieron hasta 10 ciclos de barrido.

3.4.2. Medida a potencial abierto (OCP)

El OCP (por sus siglas en inglés: Open Circuit Potential) es el potencial eléctrico que se establece entre el electrodo de trabajo y el de referencia sin corriente aplicada en la celda [21]. Cuando se encuentra estable el OCP es igual al potencial de corrosión (E_{corr}). Esto permite evaluar la estabilidad y la tendencia a la corrosión del material en el medio específico.

3.4.3. Ensayo Mott-Schottky

3.4.3.1. Teoría del cálculo de Mott-Schottky

El ensayo de Mott-Schottky es una herramienta utilizada para evaluar las propiedades de la interfaz electrodo-solución en materiales semiconductores, tanto de tipo p como de

tipo n. Esta teoría se basa en la medición de la capacitancia de la interfaz en función del potencial aplicado.

En el caso de una película pasiva en contacto con un electrolito, esta película se comporta como un semiconductor. Para que las dos fases (película pasiva y electrolito) estén en equilibrio, su potencial electroquímico debe ser el mismo. El potencial electroquímico de la solución está determinado por el potencial redox de la solución electrolítica, y el potencial redox del semiconductor está determinado por el nivel de Fermi. Si el potencial redox de la solución y el nivel de Fermi no están en el mismo nivel de energía, se requiere un movimiento de carga entre el semiconductor y la solución para equilibrar las dos fases. La carga en exceso que ahora se encuentra en el semiconductor no está en la superficie, como lo estaría para un electrodo metálico, sino que se extiende hacia el interior de la película pasiva a una distancia significativa (100-10.000 Å). Esta región se denomina región de carga espacial y tiene un campo eléctrico asociado. Por lo tanto, hay dos capas dobles a considerar en la interfase óxido-electrolito: la doble capa interfacial (electrodo/solución) y la capa de carga espacial. Dado que estas capacitancias están en serie, la capacitancia total es la suma de ambas capacidades en serie, pero como la capacitancia de la carga espacial es mucho menor, la contribución de la capa interfacial es despreciable. Por lo tanto, la capacitancia se asume como el valor de la capacitancia de carga espacial.

La capacitancia de la interfaz (C) entre el electrodo y la solución varía con el potencial aplicado debido a la formación de una capa de carga espacial en el semiconductor. Esta capa de carga espacial depende de la naturaleza del semiconductor y del potencial aplicado.

Las curvas de Mott-Schottky se obtienen al graficar $1/C^2$ (donde C es la capacitancia) contra el potencial aplicado (E). La relación entre estos dos parámetros para un semiconductor tipo n, se expresa mediante la ecuación de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N} * \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (19)$$

donde:

- ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor
- ϵ_0 es la permitividad del vacío
- e es la carga del electrón
- N es la densidad de portadores (aceptores en tipo p, donantes en tipo n)
- E es el potencial aplicado
- E_{fb} es el potencial de banda plana
- k es la constante de Boltzmann

- T es la temperatura

El circuito equivalente utilizado en este modelo es una combinación en serie de un resistor y una capacitancia (la capacitancia de carga espacial). La capacitancia se calcula a partir del componente imaginario de la impedancia (Z'') utilizando la relación $Z'' = \frac{1}{2\pi f C}$. El modelo es adecuado siempre que la frecuencia sea lo suficientemente alta (del orden de kHz).

La pendiente de la curva $1/C^2$ vs. E proporciona información sobre la densidad de portadores en el semiconductor. Una pendiente positiva indica un material tipo n, mientras que una pendiente negativa indica un material tipo p.

Graficando $\frac{1}{C_{sc}^2}$ vs E la pendiente de la recta es

$$m = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \quad (20)$$

Se definen los valores:

Permitividad del vacío	$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \frac{F}{cm}$
Permitividad del material semiconductor	$\epsilon = 15,6 \frac{F}{cm}$
Carga de un electrón	$e = 1,602 \times 10^{-19} C$

Se grafican los datos obtenidos experimentalmente. Luego se obtiene del gráfico el valor de la pendiente m en la zona lineal.

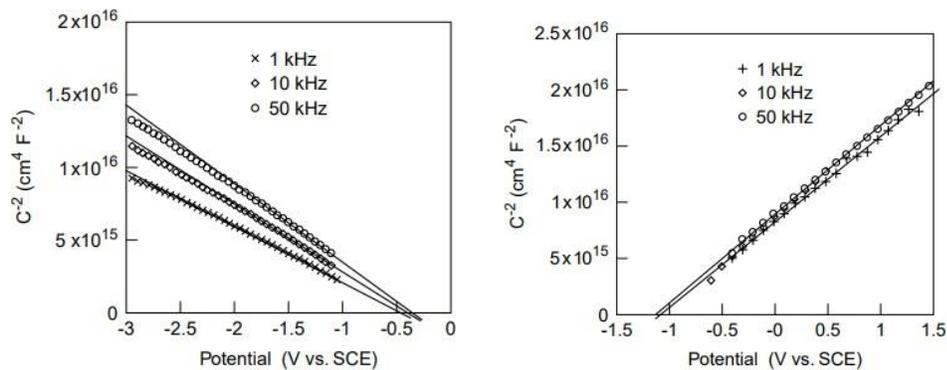


Figura 13. (a) Gráfico de Mott-Schottky para semiconductores tipo p. (b) gráfico de Mott-Schottky para un semiconductores tipo n. *Electrochemistry of Semiconductors, Adrian W. Bott, Ph.D. Bioanalytical Systems.*

Finalmente se calcula N_D a partir de esta expresión, en donde m es la pendiente que se obtiene del gráfico de $1/C^2$ vs el potencial aplicado, a una frecuencia fija:

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 m} \quad (21)$$

$$N_D = \frac{2}{1,602 \times 10^{-19} C \cdot 12,8,854 \times 10^{-14} \frac{F}{cm} \cdot m \left(\frac{cm^4}{F \cdot C} \right)} \quad (22)$$

En el presente trabajo se realiza el análisis considerando la permitividad del material semiconductor $\epsilon = 12$. Como se desconoce la verdadera permitividad de la película que se forma, los valores de N_D que se calculan son estimaciones. Se deduce de lo expuesto que a mayor pendiente, menor N_D , siendo sus unidades $1/cm^3$.

En este contexto, N_D representa el número de donores del material y es un parámetro clave que indica la presencia de defectos en la película. Un valor elevado de N_D sugiere una mayor cantidad de defectos, lo que se traduce en una menor resistencia de la película [22]. En estudios de corrosión, N_D se utiliza para evaluar las características protectoras de las capas pasivas en metales y aleaciones, proporcionando información crucial sobre su estabilidad y resistencia frente a la corrosión.

Las muestras se pretrataron durante 24 horas al OCP en las distintas soluciones. Una vez transcurrido este tiempo, se procedió a medir el potencial a circuito abierto de cada electrodo, y posteriormente, se realizó el ensayo Mott-Schottky, en la misma solución en donde el electrodo fue pretratado. Los gráficos de Mott-Schottky se obtuvieron al imponer una frecuencia fija de 1 kHz y utilizando un voltaje de excitación de ± 0.01 Vrms con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

3.4.4. Resistencia a la polarización (R_p)

En este ensayo se aplica una pequeña diferencia de potencial (positiva y negativamente) alrededor del potencial de circuito abierto de la muestra. Estas polarizaciones suelen ser muy pequeñas, del orden de ± 10 - 20 mV, para no alterar significativamente la superficie pasiva. Luego se mide la corriente resultante de estas pequeñas polarizaciones. La relación entre la corriente y el potencial aplicado se utiliza para determinar la resistencia a la polarización.

$$R_p = \frac{\beta_a * \beta_c}{2.303 * i_{corr} * (\beta_a + \beta_c)} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (23)$$

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

Se utilizó una velocidad de barrido 0.1 mV s^{-1} , barriendo ± 15 mV respecto a OCP.

3.4.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

En la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) normalmente se aplica una pequeña señal de voltaje y se mide una corriente como respuesta en función del tiempo. Los datos se recopilan a través de un potenciostato y se modela el proceso de corrosión mediante un circuito eléctrico equivalente para determinar los parámetros responsables de la transferencia de carga que se da en la interfaz electrodo-solución. Estos están relacionados con la cinética electroquímica como, por ejemplo, la resistencia de la solución, y de la capa de óxido, entre otros. Este método se caracteriza en que la perturbación es sinusoidal y pequeña, con una determinada amplitud y fase (generalmente se asume nula) y la respuesta será también sinusoidal [23]. Una ventaja importante de esta técnica es que no es destructiva sobre la superficie de la muestra estudiada.

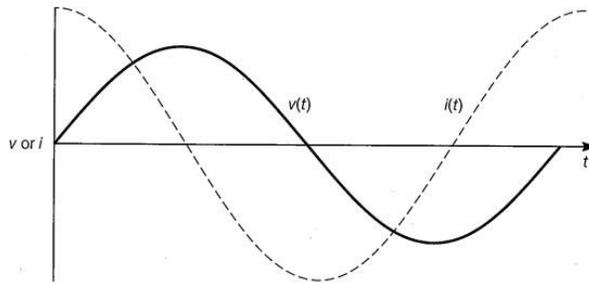


Figura 14. Comportamiento de la corriente $I(t)$ (- -) como respuesta al potencial aplicado $V(t)$ (—), ambas variables sinusoidales en función del tiempo.

Al aplicar un voltaje alterno conocido $V(t)$ se obtiene como respuesta la corriente $I(t)$ y la función de transferencia en el dominio de la frecuencia es la impedancia $Z(\omega)$.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (24)$$

$$\text{La perturbación es } V(t) = V_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (25)$$

$$\text{La frecuencia } f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (26)$$

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

Por otra parte, la impedancia es una variable compleja compuesta por su parte real e imaginaria:

$$Z(\omega) = Z' + Z'' \cdot i \quad (27)$$

Siendo Z' la parte real y Z'' la parte imaginaria.

Cuando el elemento es resistivo, la impedancia no tiene componente imaginaria, entonces el ángulo de fase entre la corriente y el potencial es cero, y $Z_R=R$.

Por el contrario, en un capacitor, la impedancia no tiene componente real, es puramente imaginario y es función de la capacidad y de la frecuencia. La corriente en el capacitor está siempre a 90° fuera de fase con el voltaje. $Z_C = 1/(w.C)$

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.

Para un control de transferencia de carga (Figura 15.a), solo se necesitan la resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la polarización (R_p), y el capacitor en un circuito simple (C_{dl}). Por otro lado, si el sistema electroquímico está controlado por difusión (Figura 15.b), se incorpora una impedancia de difusión (Z_D) en el circuito.

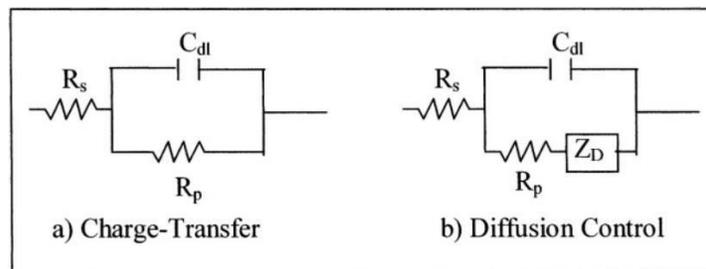


Figura 15. Circuitos electroquímicos esquemáticos.

Para un sistema electroquímico en donde el control es por transferencia de carga, los datos obtenidos se presentan en diagramas de Nyquist y Bode. En un diagrama de Nyquist, la parte imaginaria de la impedancia se grafica contra la parte real. Se ajustan los datos a un modelo de circuito equivalente para extraer parámetros como R_p , R_s , y C_{dl} .

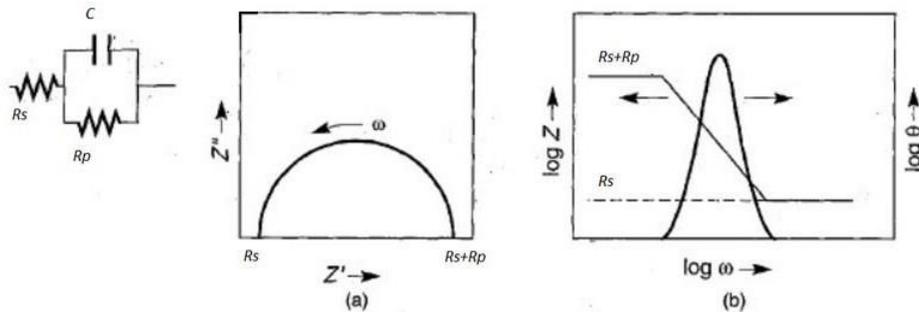


Figura 16. Circuito equivalente de Randles típico con sus respectivos: (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode

- R_s como la resistencia de la solución
- R_p como la resistencia a la polarización
- C como la capacitancia en la superficie del metal

Los diagramas de Bode son dos, y muestran cómo la magnitud y el ángulo de fase de la impedancia cambian con la frecuencia.

El diagrama de Nyquist muestra como la impedancia varía en función de la frecuencia. Un semicírculo indica un proceso de transferencia de carga y la distancia en el eje X puede estar relacionada con la resistencia de solución y la resistencia de transferencia de carga.

Los elementos corrosivos presentan inhomogeneidades por lo que son modelados usando elementos de fase constante (CPE) en el circuito equivalente, en lugar de representarlos mediante capacitores ideales. Su impedancia puede representarse como:

$$Z_{CPE} = [Q(j.\omega)^n]^{-1} \quad (28)$$

Q es una constante con dimensiones $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; 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 $\theta = 45^\circ$

En el presente trabajo se utiliza el circuito que se muestra en la Figura 17 para caracterizar la película pasiva. [24]

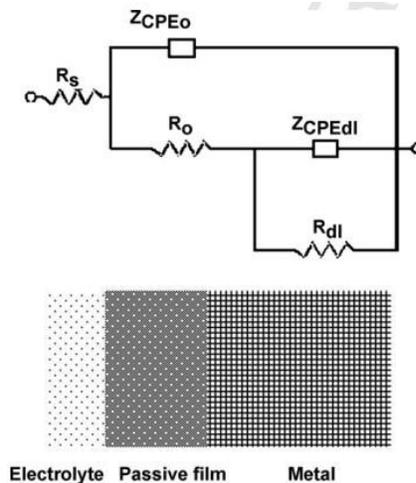


Figura 17. Circuito equivalente que modela una película pasiva en la superficie del metal.

- 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.

Para los ensayos de impedancia electroquímica se efectuó un barrido desde 20 kHz a 5 mHz, con una amplitud de 10 mV. Se midió la respuesta del sistema en términos de voltaje y corriente, obteniendo el espectro de impedancia. El análisis de los datos obtenidos se realizó con el programa Zview®.

3.4.6. Ensayo de picado

El ensayo de picado es una técnica utilizada para evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada, específicamente el picado. La corrosión por picaduras ocurre debido al fallo localizado de la película pasiva, generalmente causado por iones cloruro (Cl^-). El picado inicia cuando los iones cloruro penetran la capa pasiva protectora que se forma naturalmente en la superficie del acero. Los cloruros facilitan la disolución del hierro, formando cloruro ferroso ($FeCl_2$), que se hidroliza haciendo aumentar el contenido en protones, reduciendo el pH local y acelerando aún más la corrosión. Esta reacción autocatalítica crea pequeños agujeros o picaduras en la superficie del acero. [25]

El ensayo de picado implica la obtención de la curva de polarización anódica, lo que permite identificar parámetros cruciales, que pueden verse indicados en la Figura 18. El primero es el potencial de picado (E_{pic}). Al superar este potencial, la capa pasiva se rompe y comienzan a formarse picaduras. El segundo es el potencial de repasivación (E_{rp}), que define el límite de potencial por debajo del cual el metal se mantiene pasivo bajo cualquier circunstancia. En el rango de potenciales entre E_{pic} y E_{rp} , no se generarán

nuevas picaduras, pero las que ya estén presentes seguirán creciendo. Se puede observar también el potencial de corrosión (E_{corr}). Y por último la corriente de pasivación (i_{pas}), que es la densidad de corriente medida entre E_{corr} y E_{pic} y corresponde a la región de pasividad.

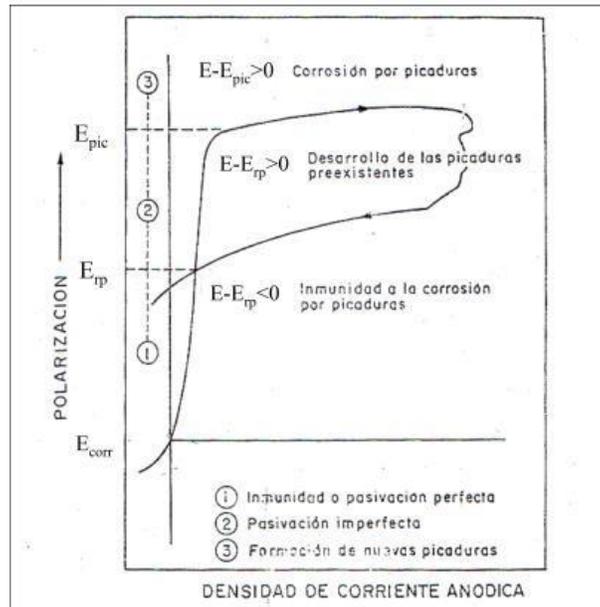


Figura 18. Esquema del ensayo de picado.

Para obtener las curvas de polarización anódica, se implementó una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} hasta llegar a una densidad de corriente de 40 mA cm^{-2} , en donde se invirtió el barrido hasta alcanzar E_{corr} nuevamente.

3.4.7. Ensayo de pérdida de peso en cupones

En este estudio se evalúa la resistencia a la corrosión durante largos períodos de exposición. La inmersión prolongada permite contemplar la morfología del ataque resultante. No se realizó la estimación de la velocidad de corrosión con la ecuación de Faraday ya que es aplicable únicamente a corrosión generalizada. Cuando se evidencia picado el área afectada es inhomogénea y pequeña lo cual aumenta la velocidad de corrosión real, y hacer este cálculo supone error.

Con la siguiente ecuación se calcula el índice de inhibición:

$$\%inh = \left(1 - \left(\frac{mci}{msi} \right) \right) * 100 \quad (29)$$

msi = masa del cupón sin inhibidor

mci = masa del cupón con inhibidor

Se finalizó la terminación superficial de los cupones con una lija de granulometría 120, se secaron con etanol, y luego se registró su masa. En total se estudiaron tres cupones previamente acondicionados como se comentó antes, por cada condición a estudiar (ver Tabla 2). Al concluir los dos meses de ensayo se extrajeron los cupones, se realizó un registro fotográfico y se hizo una limpieza química. Los cupones se limpiaron mediante inmersión en HCl 1 mol L⁻¹ y luego se neutralizaron con una solución saturada de Na₂CO₃, para finalmente enjuagarlos con etanol, secarlos, pesarlos y volver a fotografiarlos.

3.5. Técnicas de caracterización

3.5.1. Espectroscopia Raman

En el presente trabajo, se utilizó esta técnica de espectroscopía Raman confocal ya que es útil para determinar la composición de los productos de corrosión que se depositan sobre la superficie de los electrodos.

Este método se basa en la dispersión inelástica de la luz cuando interactúa con las moléculas de una muestra. Se ilumina la muestra con un haz de luz monocromática. La mayor parte de esta luz pasa directamente a través del sistema o se dispersa de manera elástica, es decir, sin cambio en la energía de los fotones (efecto Rayleigh). Sin embargo, algunos fotones intercambian energía con la muestra y se dispersan de manera inelástica, con un cambio en la longitud de onda que refleja la pérdida o ganancia de energía. Este fenómeno se denomina "efecto Raman" y proporciona información sobre las vibraciones moleculares. [26]

Cuando se estudia una película superficial, el haz de luz interactúa con las moléculas en la película, y el espectro resultante revela las frecuencias de vibración características de los distintos enlaces químicos. Cada tipo de enlace químico y cada molécula tiene una "huella" vibracional única que se manifiesta en el espectro Raman como bandas en posiciones específicas. Analizando estos picos, se puede identificar qué compuestos forman la película superficial.

Compuesto	Banda / cm ⁻¹
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
Fe ₃ O ₄	680
PO ₄ ⁻³	935
PO ₄ ⁻³	1007
PO ₄ ⁻³	412, 550
HPO ₄ ⁻²	850, 987, 1080
Ortosilicato SiO ₄ ⁻⁴	810 - 850
Disilicato Si ₂ O ₇	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 4. Valores característicos de picos en el espectro Raman para distintos compuestos [27-32].

El cambio de frecuencia en la radiación Raman dispersada es directamente proporcional a la energía vibracional implicada en la transición, lo cual se puede calcular de la siguiente manera.

$$\Delta E = h \cdot \nu_v \quad (30)$$

Donde:

- ΔE es la energía vibracional de la molécula.
- h es la constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
- ν_v es la frecuencia vibracional de la molécula.

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 una potencia de cuatro con respecto a la

frecuencia del rayo incidente. Las frecuencias de desplazamiento Raman se expresan cm^{-1} ya que corresponden a las frecuencias de vibración y rotación de los átomos dentro de las moléculas.

Por medio de esta técnica se registraron los espectros Raman utilizando un láser de 785 nm, con un tiempo de exposición de 50 segundos y un objetivo de 50X. La intensidad del rayo láser se mantiene lo suficientemente baja para evitar efectos de calentamiento que podrían inducir cambios de fase en las muestras. Se tomaron tres o más espectros en diferentes sectores de la superficie, con un punto de láser de 10 μm de diámetro. Los espectros observados fueron reproducibles, y se mostrarán resultados representativos.

4. Resultados

4.1. Análisis de las películas pasiva obtenidas por los distintos pretratamientos

4.1.1. Voltametrías cíclicas

Para estudiar el comportamiento típico del acero al carbono en pH 13 se realizaron voltametrías cíclicas en solución altamente alcalina (SAA). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 19.

Se observan cuatro picos que pueden asociarse a diferentes procesos en la formación de la película pasiva. Estos picos (I a IVa) pueden relacionarse con la oxidación de hidrógeno atómico a -0.9 V, la oxidación del hierro a especies Fe(II)/Fe(III) a -0.75 V y -0.6 V, y posteriormente a -0.24 V, su oxidación a Fe(OH)₂ o γ -FeOOH. Durante el barrido inverso, el primer pico catódico (Ic) puede asociarse con la reducción de especies Fe(III) y el siguiente (IIc) con la reducción de especies Fe(II). La película superficial consta de dos capas, donde Fe₃O₄ es la interna, mientras que la capa externa se oxida o se reduce dependiendo del potencial aplicado. [33]

La carga catódica resultó menor a la carga anódica debido a que todo lo oxidado durante el barrido anódico no pudo ser reducido durante el barrido catódico. Un compuesto responsable de esto es la magnetita, que no se puede reducir por completo. [34]

Este ensayo de control (Figura 19) se aplicó a todos los electrodos preparados y utilizados en el presente trabajo. Todos los electrodos presentaron voltagramas similares, lo que indica que la barra de acero al carbono comercial empleada, presentó una composición homogénea. Además, la ausencia de un comportamiento resistivo indica la ausencia de crevice (mala adherencia entre el acero y la resina) [34]. Esto demuestra que la preparación de los electrodos fue correcta.

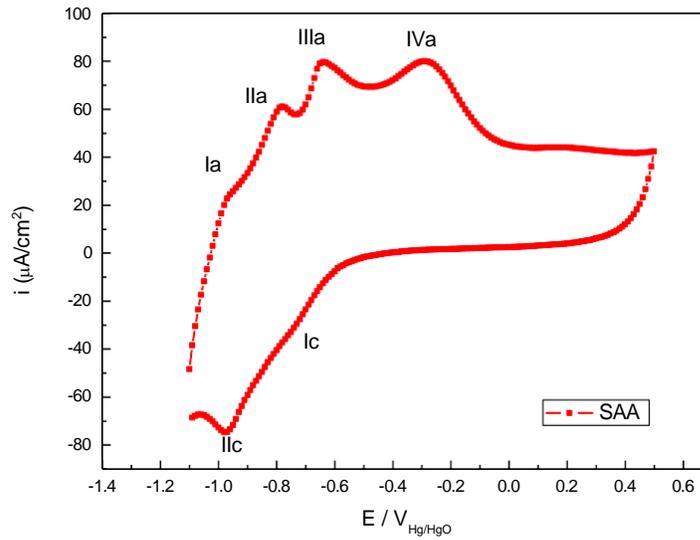


Figura 19. Voltametría cíclica para acero al carbono en [SAA]. Vel. Barrido: 10 mV s^{-1}

En la Figura 20 se presenta el primer ciclo de las voltametrías del acero al carbono en [SAA], [P0.3M] y [Si 0.3M]. Podemos observar que las tres condiciones el acero al carbono se pasiva y se evidencian diferencias en la intensidad y posición de los picos en los voltamogramas. En la Figura 21 se presenta el primer ciclo de las voltametrías del acero al carbono en [SAA] y [P0.3M+Si 0.3M]. La ventana de barrido resultó similar en todas las condiciones estudiadas (Figuras 20 y 21), entre -1.1 V y 0.5; y las corrientes de pasividad resultan mayores que las obtenidas en [SAA].

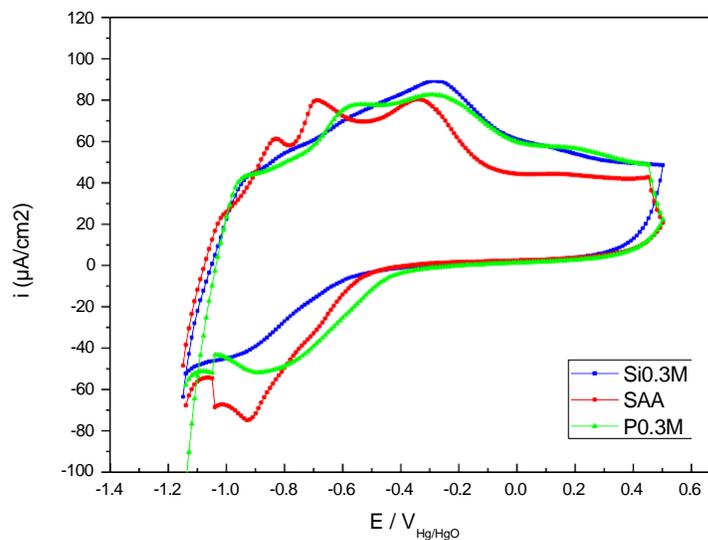


Figura 20. Primer ciclo de los voltamogramas realizados para cada condición. Vel. Barrido: 10 mVs^{-1}

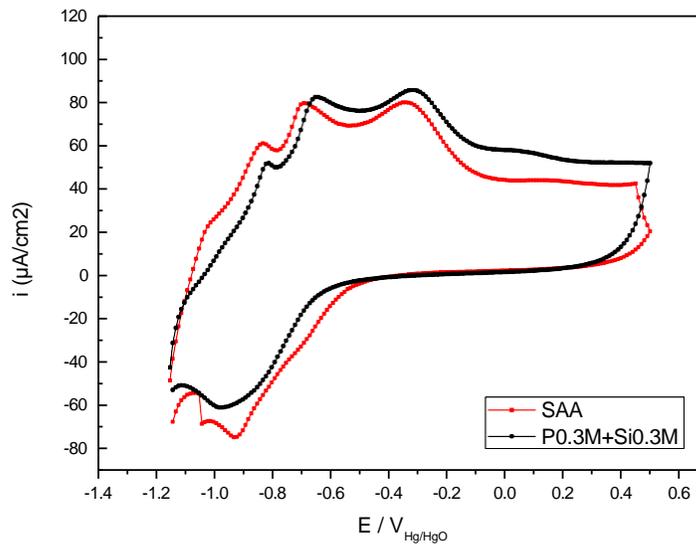


Figura 21. Primer ciclo de los voltamogramas realizados para cada condición. Vel. Barrido: 10 mVs^{-1}

En las siguientes figuras se presentan los voltamogramas correspondientes a las cuatro condiciones evaluadas luego de diez ciclos. El propósito de estas pruebas es investigar las diferencias en los procesos electroquímicos que ocurren sobre la superficie del metal, en cada solución, lo que a su vez impacta en la película pasiva que se desarrolla sobre el metal.

En la Figura 22 se puede ver la evolución de la condición [SAA]. Como ya se mencionó previamente, en [SAA] el acero se pasiva. Es importante destacar que 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. [34] A medida que los ciclos transcurren y hasta el décimo ciclo la densidad de corriente en la región de pasividad disminuye, esto indica que se favorece la formación de una capa de óxidos más compacta y protectora con el número de ciclos.

Se puede apreciar las flechas señalan la dirección en que crecen los picos a medida que transcurren los ciclos, el pico anódico (IIIa) que se asocia a la oxidación de Fe (II) a Fe (III), y el pico catódico en donde se reduce Fe (III) a Fe (II), crecen con el número de ciclos. Esto se debe a que la reducción de la película pasiva formada durante el barrido anódico no es total y se acumula magnetita con el transcurso de los ciclos. [35]

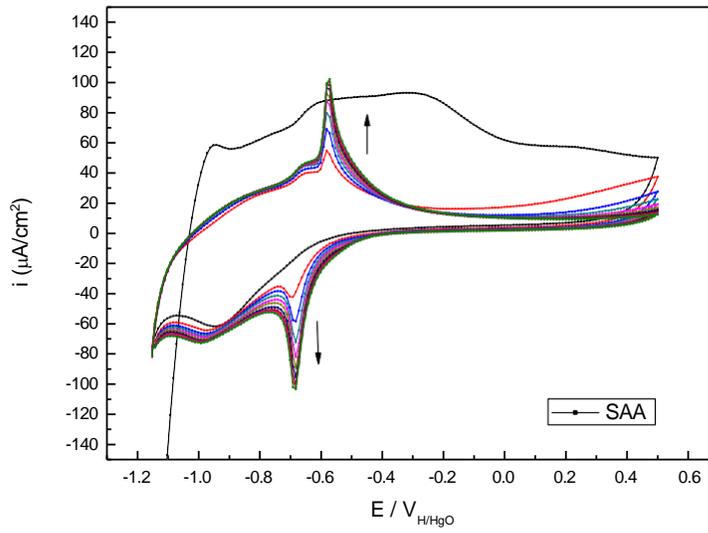


Figura 22. 10 ciclos del voltamograma para acero al carbono en [SAA]. Vel. Barrido: 10 mVs^{-1}

Al analizar el electrodo en solución de iones fosfato (Figura 23), no se observa incremento en intensidad de ningún pico anódico o catódico con el número de ciclos. Luego del segundo ciclo, el voltamograma muestra corrientes de pasividad de aproximadamente 0.017 mA/cm^2 y esta región se extiende hasta 0.6 V . No se exhiben los picos asociados a la oxidación del Fe (II) a Fe (III) antes mencionados. Algunos autores [36] 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. [37]

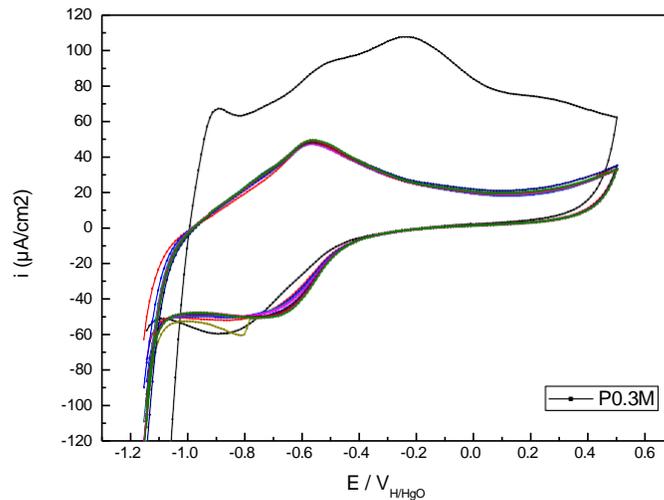


Figura 23. 10 ciclos del voltamograma para acero al carbono en [P0.3M]. Vel. Barrido: 10 mVs^{-1}

La Figura 24 muestra el voltamograma obtenido en solución de silicato 0.3 mol L⁻¹. El comportamiento es similar al observado en solución con iones fosfato, pero la corriente a partir del segundo ciclo en la región de pasividad es menor, alrededor de los 0.008 mA/cm². Los picos anódicos y catódicos son menos pronunciados.

En esta condición tampoco se aprecia el pico por oxidación de Fe (II) a Fe (III). En presencia de [Si0.3M], Rolandi y col. [Pre-treatments in silicate solutions to mitigate reinforcing steel corrosion in chloridecontaminated environments] han demostrado que la película pasiva incorpora silicatos en su composición y que se enriquece en Fe (II) en comparación con la película pasiva que se desarrolla en [SAA], más rica en iones Fe (III). Esta película pasiva rica en iones silicato, es más resistente al ataque localizado cuando es expuesta a una solución de poros rica en cloruros.

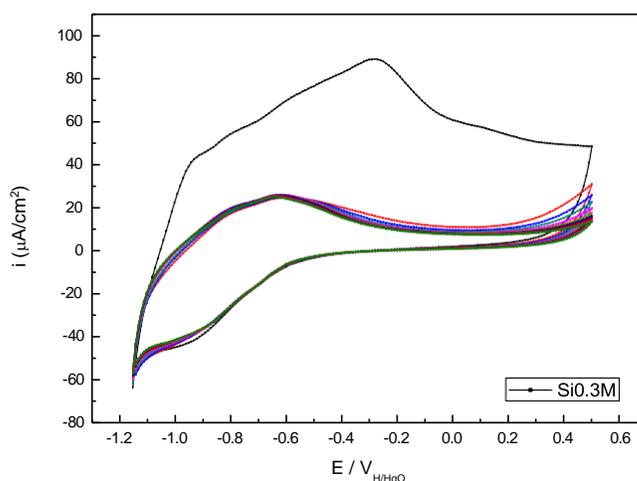


Figura 24. 10 ciclos del voltamograma para acero al carbono en [Si0.3M]. Vel. Barrido:10 mVs⁻¹

En cuanto a la mezcla, (Figura 25) se puede observar la misma ausencia del pico de oxidación de Fe(II) a Fe(III) característico en [SAA]. El voltamograma en esta solución exhibe un formato que combina lo visto en las Figuras 23 y 24, cuando se evalúan individualmente silicatos y fosfatos. La intensidad de la corriente en la región de pasividad disminuye ligeramente con los ciclos adicionales. La corriente de pasividad se ubica alrededor de los 0,01 mA/cm² luego del segundo ciclo.

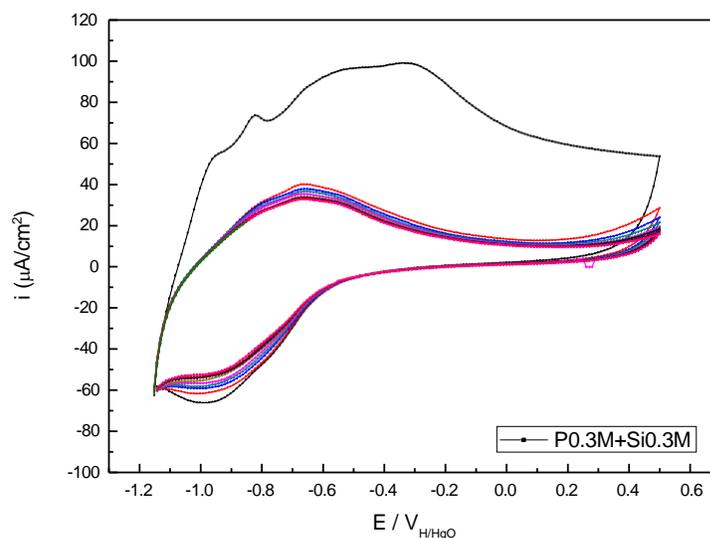


Figura 25. 10 ciclos del voltamograma para acero al carbono en [P0.3M+Si0.3M]. Vel. Barrido:10 mVs^{-1} .

En la Figura 26 se presenta el décimo ciclo de cada condición evaluada para su comparación. En [SAA] como ya se explicó, se observa un incremento en la intensidad del pico IIIa, lo que se asocia a la acumulación de magnetita. En las condiciones [Si0.3M], [P0.3M] y [P0.3M + Si0.3M] no se observa este incremento. Esto confirma cambios en la composición de la película pasiva debido a los iones en solución. La condición que presenta corrientes más altas en la región de pasividad es [P0.3M+Si0.3M].

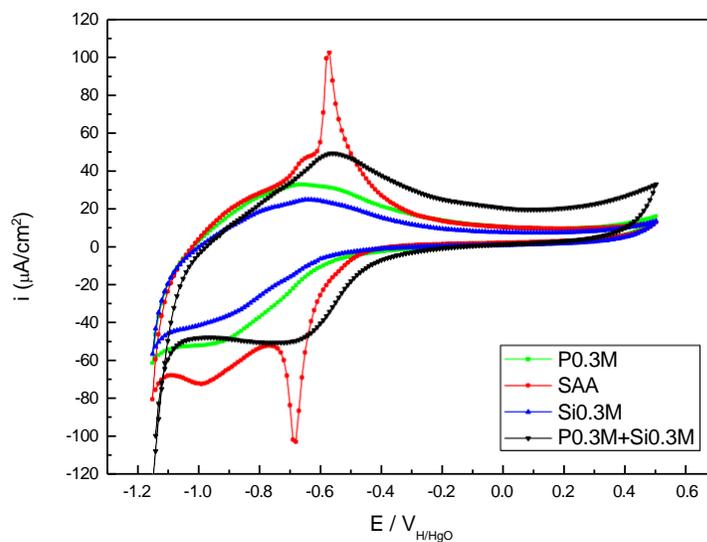


Figura 26. Decimo ciclo del Voltamograma para acero al carbono en las condiciones estudiadas.

4.1.2. Resultados de medida a potencial abierto (OCP) y Mott-Schottky

A partir del ensayo de Mott-Schottky se obtuvieron gráficos de la inversa de la capacitancia ($1/C^2$) versus el potencial aplicado (E), y de estos datos podemos obtener la pendiente de la curva cuyo signo es un indicador del tipo de portador mayoritario en el semiconductor. En todas las condiciones estudiadas se obtuvo una pendiente positiva (zona de potencial 0.2 V a 0.4 V) lo que indica que el tipo de portador mayoritario es de tipo n.

En Figura 27 se observa una diferencia significativa entre las películas pasivas crecidas en fosfatos a 24 h y las demás condiciones.

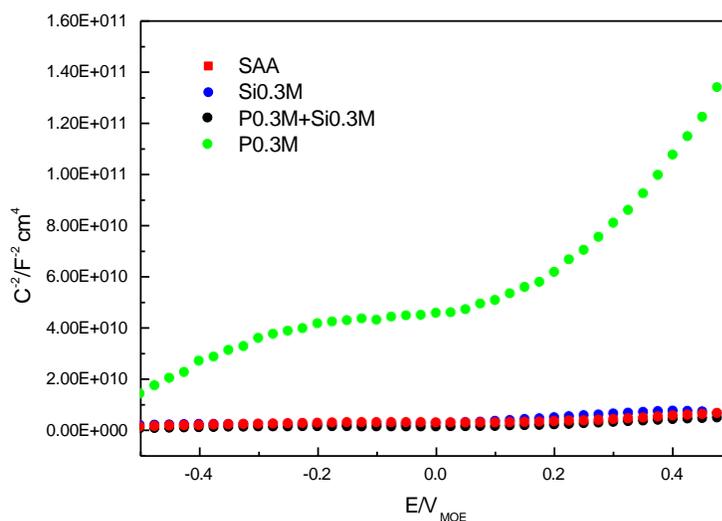


Figura 27. Ensayo de Mott-Schottky para acero al carbono luego de 24 horas de pretratamiento.

Por otra parte, en ambas figuras, 27 y 28, se aprecia que la curva está compuesta por dos zonas. Esto indica la existencia de dos niveles de donores en la región de carga espacial. A potenciales mayores que 0.1 V la pendiente de la curva nos permite estimar el N_d total [38]. Esto sugiere la existencia de una capa pasiva con estructura doble (una capa interna y otra capa externa externa), lo cual explicaría una curva con esta forma [38].

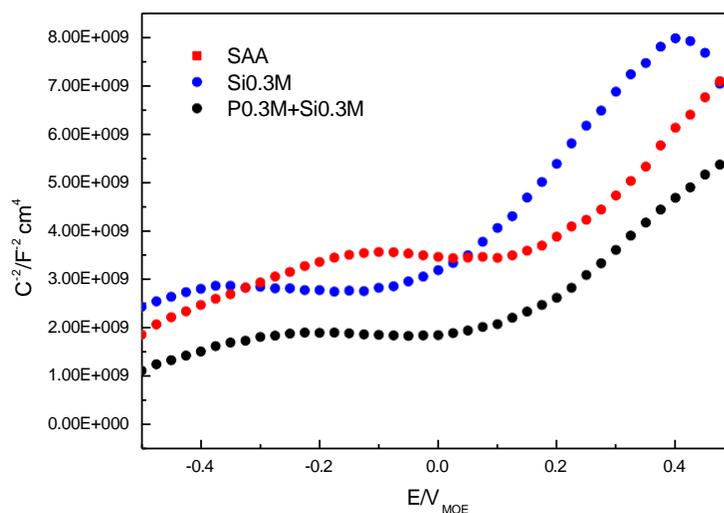


Figura 28. Detalle ampliado del ensayo de Mott-Schottky para acero al carbono, mostrando tres de las cuatro curvas de la Figura 27..

De los gráficos se extrajeron los valores de las pendientes entre 0.1V y 0.4V, para calcular el número de donadores totales por cm^3 (N_d) para cada condición estudiada. En la Tabla 28 se pueden observar los resultados obtenidos.

Se ha aceptado generalmente que una menor densidad de donadores se traduce en una menor susceptibilidad de la película pasiva a la corrosión por picado [38]. El blanco [SAA] obtuvo el mayor valor de N_d lo que se traduce en una capa pasiva menos resistente. De los pretratamientos evaluados, el menor valor de N_d fue alcanzado por la condición [P0.3M], esto indica una capa pasiva más resistente. En esta condición, un mayor valor de $1/C^2$ se traduce en un menor valor de C , por lo que el espesor de la región de carga espacial (dsc) es mayor. Esto se puede asociar con película pasiva más gruesa. [34]

Condición	$N_d / \text{cm}^{-3} \times 10^{-20}$	OCP /mV
P0.3M+SiO.3M	1.04 ± 2.3	-0.24 ± 0.01
P0.3M	0.36 ± 0.13	-0.21 ± 0.01
SAA	18.3 ± 2.1	-0.14 ± 0.01
SiO.3M	9.8 ± 9.6	-0.26 ± 0.01

Tabla 5. Resultados de ensayos de Mott-Schottky y OCP.

4.2. Efecto de los iones cloruro y nitrito sobre la estabilidad de las películas pasivas obtenidas en los distintos pretratamientos

4.2.1. Impedancias

En las Figuras 29 a 34, los símbolos representan los datos experimentales, y las líneas son el resultado del ajuste mediante el circuito equivalente presentado en la figura 17. Las figuras 29, 30 y 31 corresponden a los diagramas de Nyquist y Bode de las condiciones sin inhibidor: [SAA-2hCl], [SiO.3M-2hCl], [PO.3M+SiO.3M-2hCl] y [PO.3M-2hCl].

La forma de la curva de semicírculo achatado en el diagrama de Nyquist (Figura 29) sugiere la presencia de más de una constante de tiempo. La primera constante se asocia a la presencia de una película compacta y resistiva, que dificulta la difusión de cationes metálicos desde la interfase metal-óxido hacia la solución. Dicha película tiene una resistencia que es la propia del electrolito a fluir a través de sus poros. La segunda constante se relaciona con un proceso de disolución activa que ocurre en el fondo de los poros, donde está el metal desnudo, formando una doble capa.

Las Figuras 30 y 31 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.

En la Figura 30 observa que el máximo es ancho y cercano a 90 grados, para todas las condiciones evaluadas. Esto se debe a la existencia de dos constantes de tiempo que se traduce en dos máximos superpuestos. El hecho de que se observen dos máximos es un indicador de que hay una película pasiva [39], lo cual se cumple en todas las condiciones evaluadas.

Los parámetros obtenidos luego del ajuste con el circuito equivalente presentado en la figura 17 se presentan en la Tabla 6. En todos los casos los valores de Q_0 son cercanos a $50 \mu\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^N$ y los valores obtenidos de n_0 son cercanos a 1. Esto indica la presencia de una película pasiva en la superficie de todos los electrodos ensayados.

Es de interés comparar los valores de resistencia de la película pasiva (R_o) y de resistencia a la transferencia de carga (R_t). Los menores valores de R_o y R_t se observan para la condición [SAA-2hCl], lo que se puede atribuir a una película pasiva más porosa y menos protectora. El pretratamiento con silicatos conduce a una película pasiva más protectora con un importante incremento en R_t y R_o . La incorporación de fosfatos al pretratamiento [PO.3M+SiO.3M-2hCl] produce una disminución en R_o , sin cambios significativos en R_t respecto a [SiO.3M-2hCl]. Esto indica que no existe un efecto inhibitorio sinérgico entre ambos iones cuando se pretrata con la mezcla. La condición [PO.3M-2hCl] es la que presenta los mayores valores de R_t , y nuevamente se observa una disminución en R_o , lo

que puede deberse a cambios en la composición cuando hay fosfatos presentes. Un bajo valor de R_o se puede asociar a dos factores: un incremento en la porosidad de la película superficial o cambios en la composición de la capa pasiva que afectan sus propiedades electrónicas [40]. Como Q_o es cercano a $50 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^N$ no se debe a cambios en porosidad, sino en composición. Esta condición, [P0.3M-2hCl], mostró los mejores resultados.

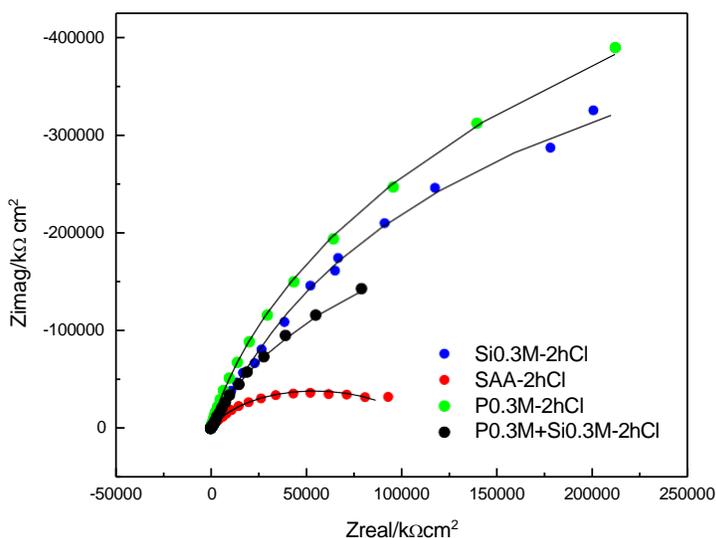


Figura 29. Diagrama de Nyquist de Z imaginario vs Z real.

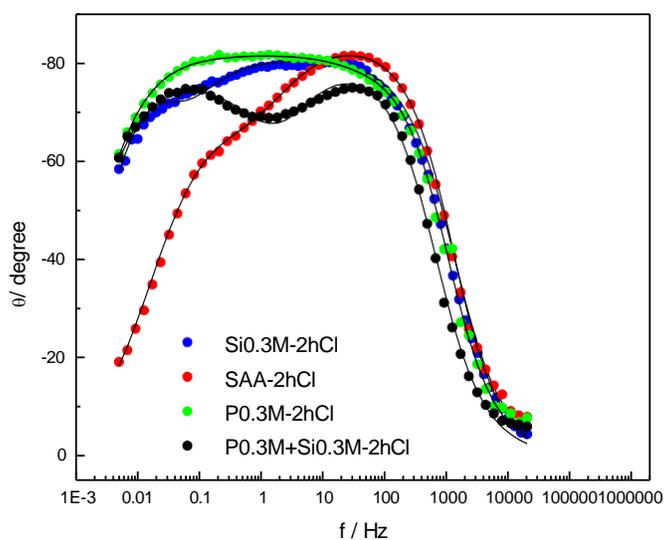


Figura 30. Diagrama de Bode de fase vs. Log frecuencia

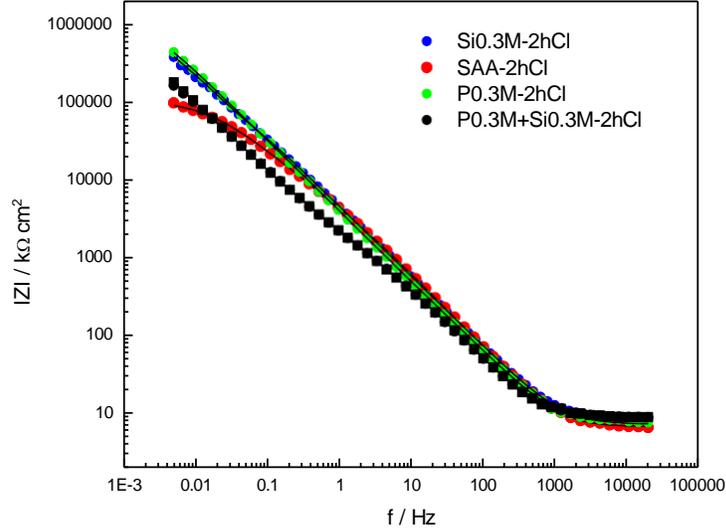


Figura 31. Diagrama de Bode de Log del módulo de Z vs. Log frecuencia.

	SAA-2hCl	Si0.3M-2hCl	P0.3M-2hCl	P0.3M+Si0.3M-2hCl
$R_s/\Omega\text{cm}^2$	6.8	8.4	7.8	9.0
$Q_o/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	32.3	42.6	41.9	58.9
n_o	0.93	0.90	0.92	0.90
$R_o/k\Omega\text{cm}^2$	8.6	240.0	1.7	3.2
$Q_{dl}/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	33.8	17.9	4,6	51.3
n_{dl}	0.69	0.99	0.82	0.82
$R_l/k\Omega\text{cm}^2$	101	670.2	1244	540
Chi square	0.001	0.001	0.002	0.001

Tabla 6. Parámetros optimizados que ajustan los datos de las Fig. 29, 30 y 31 al circuito equivalente Figura 17.

Las Figuras 32, 33 y 34 corresponden a los diagramas de Nyquist y Bode de las condiciones con inhibidor. Los resultados en presencia de nitritos (Figura 32) también presentaron un comportamiento de semicírculo achatado en el diagrama de Nyquist que señala la existencia de una capa pasiva. En las Figura 33 y 34 se observa que el máximo es ancho y el ángulo es cercano a los 90 grados, indicando un comportamiento muy capacitivo a frecuencias intermedias. A frecuencias bajas la impedancia total del sistema es alta para todas las condiciones, esta diferencia se puede adjudicar a la presencia de los nitritos en solución.

En la Tabla 7 se presentan los parámetros resultantes del modelado del circuito para las condiciones estudiadas con inhibidor. En todos los casos, la pseudo-capacitancia (Q_o), tiende a $50 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$ y n_o toma valores cercanos a 1, indicando que el acero se encuentra en estado pasivo.

Los valores de R_t resultaron más altos cuando el inhibidor está presente en la solución (Tabla 7) respecto a los valores de R_t que se presentan sin inhibidor (Tabla 6). Todas las condiciones con nitrito en solución, mostraron valores de R_t comparables entre sí, en todos los casos. Sin embargo, los pretratamientos a base de fosfato presentan los valores más bajos de R_o . En presencia de nitritos en solución, todas las películas pasivas son buenas cuando se estudian a tiempos cortos.

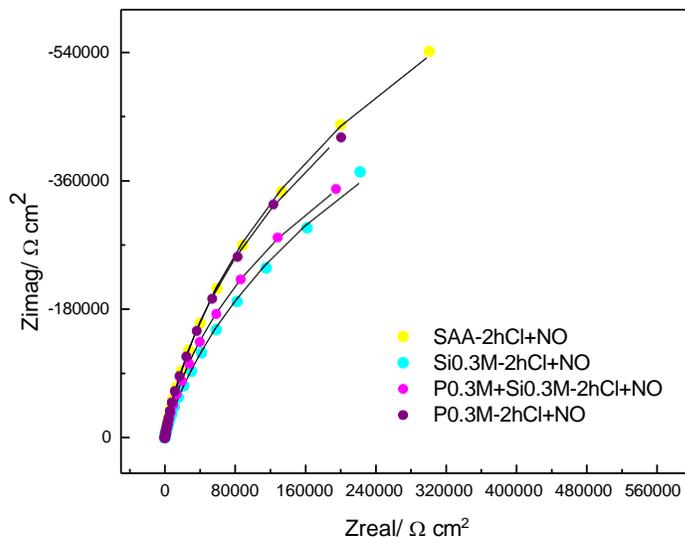


Figura 32. Diagrama de Nyquist de Z imaginario vs Z real.

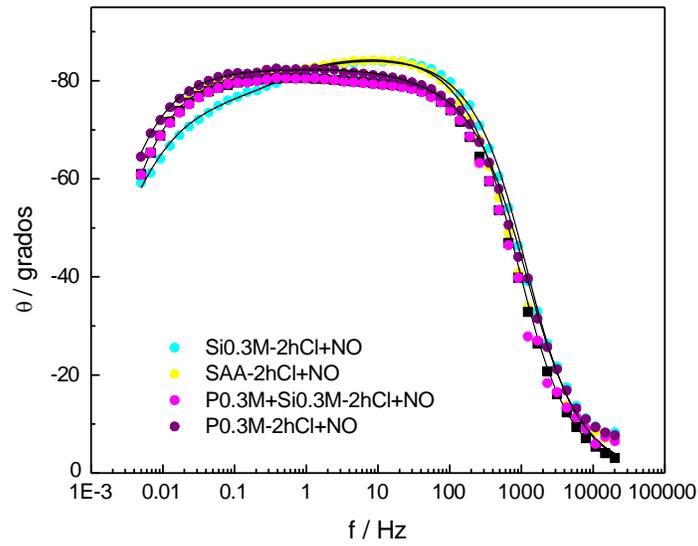


Figura 33. Diagrama de Bode de fase vs. Log frecuencia.

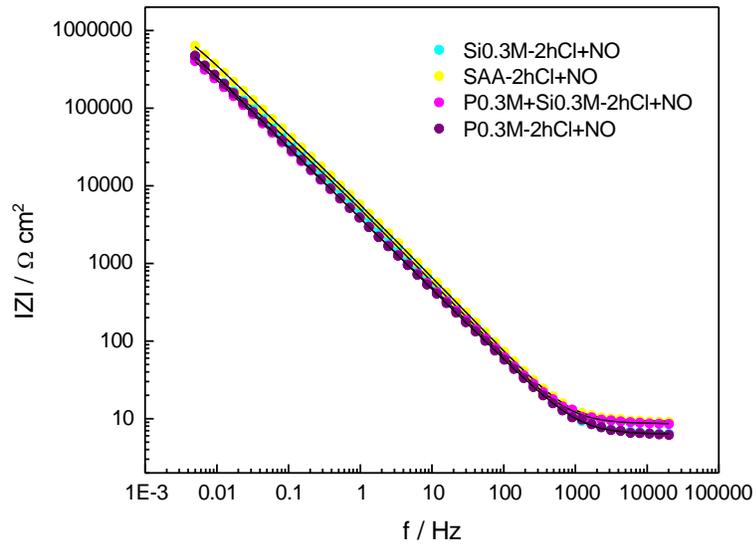


Figura 34. Diagrama de Bode de Log del módulo de Z vs. Log frecuencia.

	SAA- 2hCl+NO	Si0.3M- 2hCl+NO	P0.3M- 2hCl+NO	P0.3+Si0.3- 2hCl+NO
$R_s/\Omega\text{cm}^2$	9.3	6.5	6.3	8.6
$Q_o/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	29.9	34.8	48.7	44.5
n_o	0.95	0.95	0.91	0.91
$R_o/k\Omega\text{cm}^2$	62.7	66.2	3.0	5.0
$Q_{dl}/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	5.3	9.5	1.1	6.4
n_{dl}	0.76	0.67	0.98	0.79
$R_t/k\Omega\text{cm}^2$	1652	1398	1499	1146
Chi square	0.001	0.001	0.002	0.001

Tabla 7. Parámetros optimizados que ajustan los datos de las Fig. 32, 33 y 34 al circuito equivalente de la Figura 17.

4.2.2. Ensayo de Resistencia a la Polarización

Se realizaron tres ensayos independientes para cada condición estudiada. Los valores más altos de R_p ($\geq 100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) son indicativos de un estado pasivo del acero, mientras que valores inferiores a $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ reflejan un estado activo [41,42]. En el caso de la condición [SAA-2hCl] el R_p es de $66 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ lo que indica que la película pasiva se encuentra desestabilizada por la presencia de iones cloruro.

Pretratamiento 24 hs	Solución	$R_p / \text{k}\Omega\text{cm}^2$	Estado
P0.3M	SAA + Cl^- + NO_2	>100	Pasivo
P0.3M+Si0.3M	SAA + Cl^- + NO_2	>100	Pasivo
P0.3M	SAA + Cl^-	>100	Pasivo
P0.3M+Si0.3M	SAA + Cl^-	>100	Pasivo
SAA	SAA + Cl	66 ± 11	Transición pasivo-activo

Tabla 8. Resultados de ensayos de resistencia a la polarización.

4.2.3. Resultados de Ensayos de Picado

En la Figura 35 se muestran los datos experimentales obtenidos de los ensayos de picado para las distintas condiciones estudiadas. La condición en [SAA-2hCl] mostró el valor más alto de corriente de pasividad (i_{pas}) y el menor valor de potencial de picado (E_{pic}). Estos valores confirman que el acero al carbono, sin pretratamiento, es susceptible a la corrosión en ambientes agresivos lo que se debe a que los iones cloruro se adsorben y desestabilizan la película pasiva. Tomando esta condición como referencia, en la Tabla 9 se presentan los resultados de las condiciones [P0.3M-2hCl] y [Si0.3M-2hCl], que mostraron valores de i_{pas} bajos y E_{pic} altos. Esto señala que al pretratar con silicatos o fosfatos mejora la resistencia a la corrosión por picado. La condición [P0.3M+Si0.3M-2hCl] exhibió un valor de i_{pas} bajo pero un E_{pic} menor que las dos condiciones mencionadas anteriormente. De este resultado se interpreta que la resistencia a la corrosión por picado no es tan eficaz al pretratar con la mezcla. Por otro lado, no se observó repasivación de las picaduras en ninguna condición.

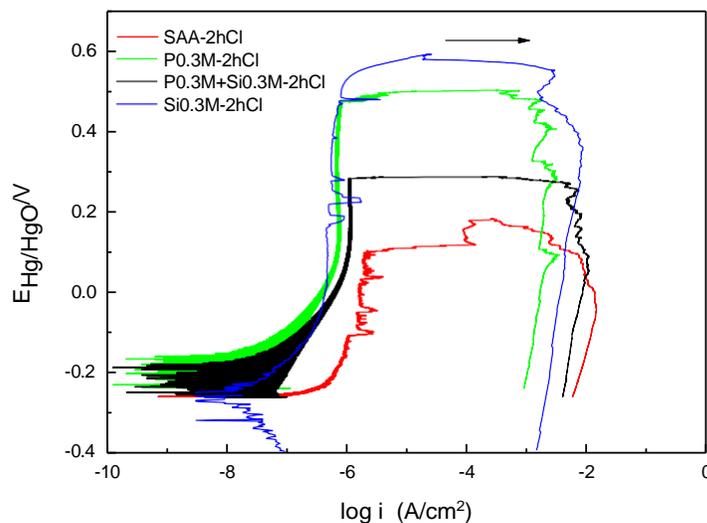


Figura 35. Curvas de polarización anódica sobre electrodos pretratados. Velocidad de barrido: 0.1 mV s^{-1} . El barrido se invirtió a $40 \mu\text{A cm}^{-2}$.

En la Tabla 9 se exhiben valores promedio de tres ensayos realizados en cada condición.

Pretratamiento 24 h	Ecorr /mV	Epic /mV	I _{pas} /μA cm ⁻²
SAA	-325 ± 82	34 ± 108	2.3 ± 0.8
Si0.3M	-338 ± 62	599 ± 87	0.8 ± 0.5
P0.3M	-235 ± 18	593 ± 84	0.9 ± 0.2
P0.3M+Si0.3M	-256 ± 8	379 ± 130	0.1 ± 0.02

Tabla 9. Parámetros electroquímicos relevantes, calculados a partir de las curvas de polarización mostradas en la Figura 35. Ensayos evaluados en [SAA+Cl].

La Figura 36 muestra los resultados obtenidos en los ensayos con inhibidor. Las corrientes de pasivación se mantienen en órdenes de magnitud menores a la observada en [SAA-2hCl]. La incorporación de nitritos produce un incremento en el Epic en todas las condiciones evaluadas (Tabla 10). Estos valores señalan que la presencia de estos iones en solución aumenta la resistencia a la iniciación del picado.

Al añadir nitritos la condición [P0.3M+Si0.3M-2hCl+NO] exhibió un Epic similar a [SAA-2hCl+NO]. Esto puede deberse, nuevamente, a que no hay un efecto sinérgico en presencia de estos iones. Por otro lado, las condiciones [P0.3M-2hCl+NO] y [Si0.3M-2hCl+NO] alcanzaron los mayores Epic. Se puede decir que estos pretratamientos también son los más efectivos cuando se añade inhibidor.

En cuanto a la adición de nitritos, algunos autores han concluido que la repasivación de la superficie parece ser posible solo a una concentración de nitrito de 0.2 mol/L [43].

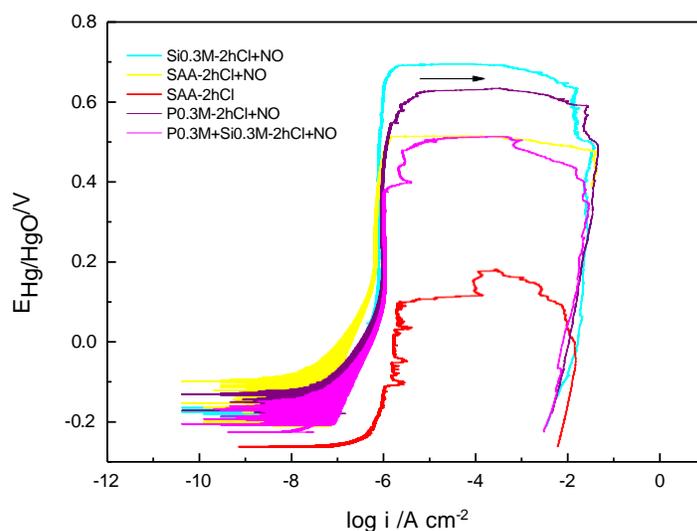


Figura 36. Curvas de polarización anódica sobre electrodos pretratados con iones nitrito en solución. Velocidad de barrido: 0.1 mV s^{-1} . El barrido se invirtió a $40 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Pretratamiento 24 h	Ensayo 2h SAA+Cl+NO Inh / mol L ⁻¹	E _{corr} /mV	E _{pico} /mV	I _{pas} /μA cm ⁻²
SAA	0	-325 ± 82	34 ± 108	2.3 ± 0.8
SAA	0.1	-199 ± 35	567 ± 87	0.7 ± 0.2
Si0.3M	0.1	-245 ± 29	669 ± 62	0.6 ± 0.1
P0.3M	0.1	-182 ± 15	694 ± 15	1.0 ± 0.6
P0.3M+Si0.3M	0.1	-203 ± 24	488 ± 76	0.8 ± 0.2

Tabla 10. Parámetros electroquímicos relevantes, calculados a partir de las curvas de polarización mostradas en la Figura 36.

En las siguientes figuras se observan las microscopías extraídas de investigaciones anteriores [20], para las condiciones pretratadas en [SAA] y evaluadas con y sin nitritos.

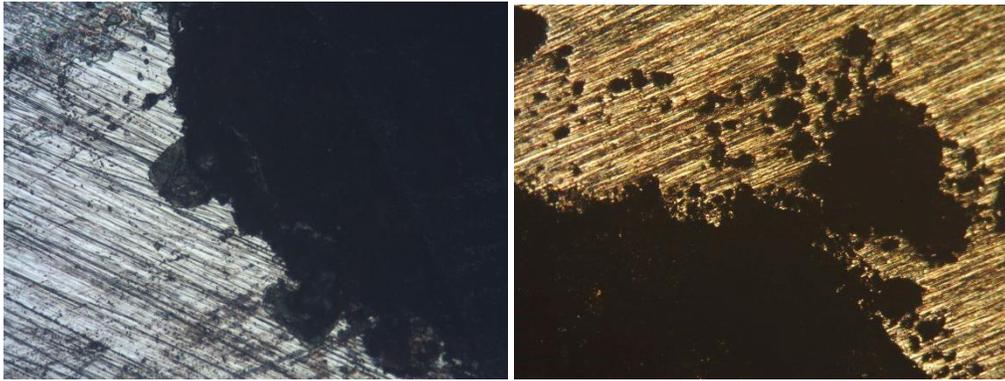


Figura 37. Fotomicrografía de acero al carbono en [SAA-2hCl+NO] (derecha) y [SAA-2hCl] (izquierda). Aumento 50x

Las Figuras 38, 39, 40 y 41 a continuación, muestran el aspecto de los electrodos, ensayados en el presente trabajo, luego de realizar las curvas de polarización anódicas.

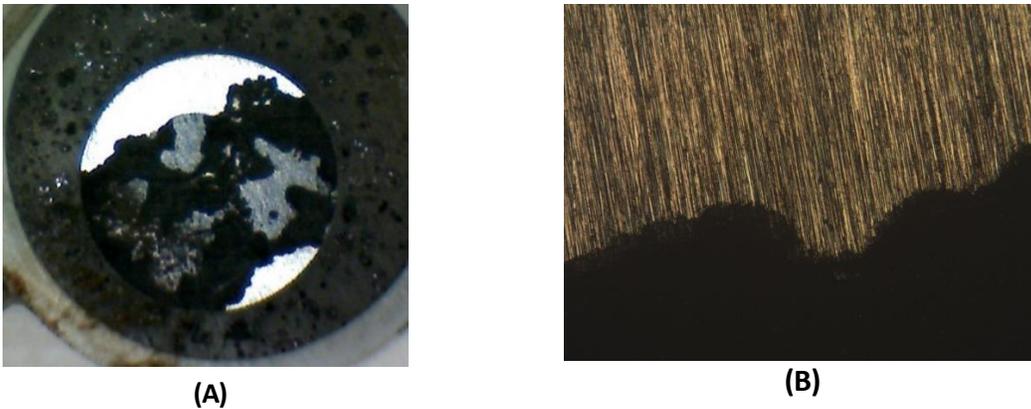
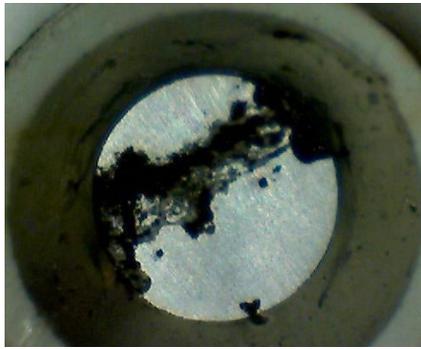
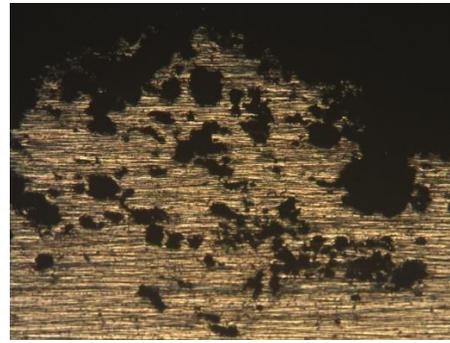


Figura 38. Fotografías y fotomicrografías (50x) de acero al carbono ensayado en condición [PO.3M-2hCl]



(A)



(B)

Figura 39. Fotografía y fotomicrografía (50x) de acero al carbono ensayado en condición [P0.3M-2hCl+NO]



(A)

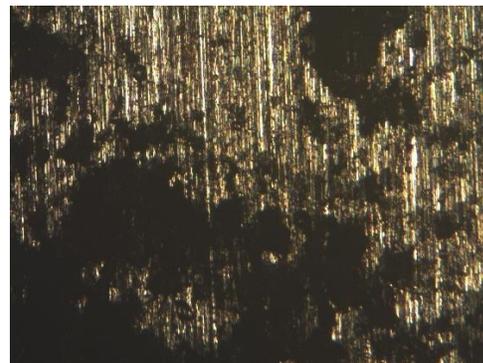


(B)

Figura 40. Fotografía y fotomicrografía (50x) de acero al carbono ensayado en condición [P0.3M+Si0.3M-2hCl]



(A)



(B)

Figura 41. Fotografía y fotomicrografía (50x) de acero al carbono ensayado en condición [P0.3M+Si0.3M-2hCl+NO]

Las Figuras 42 y 43 muestran microscopías obtenidas en trabajos previos [44], donde se evaluó el pretratamiento con silicatos y la exposición al medio con iones cloruro, y con iones cloruro y nitrito.

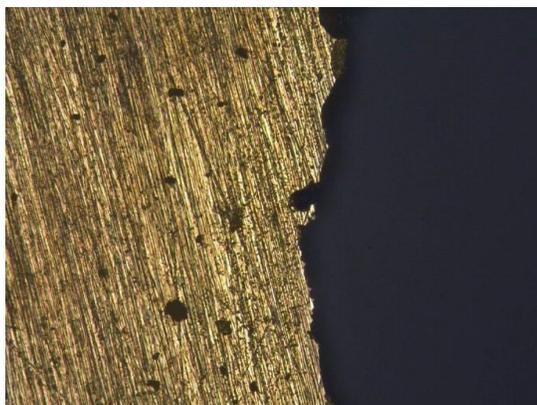


Figura 42. Fotomicrografía de electrodo evaluado en condición $[Si0.3M-2hCl]$

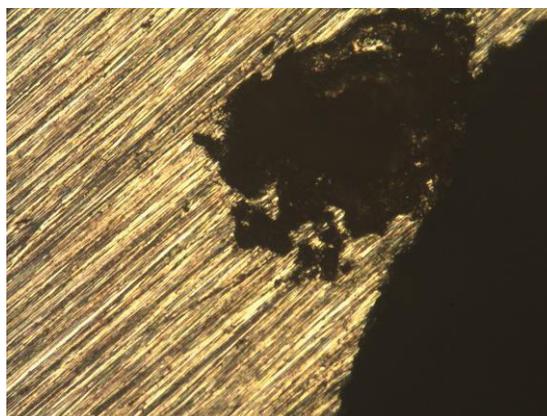


Figura 43. Fotomicrografía de electrodo evaluado en condición $[Si0.3M-2hCl+NO]$

En todas las condiciones se observa ataque localizado.

4.2.4. Ensayo de pérdida de peso

Luego de 60 días se obtuvieron los resultados de los ensayos de pérdida de peso en las diferentes soluciones. En la Tabla 11 se puede observar un incremento en el índice de inhibición al pretratar con iones fosfato, condición $[P0.3M-2hCl]$ o iones silicato, condición $[Si0.3M-2hCl]$, respecto a la condición $[SAA-2hCl]$. Ambos casos de estudio mostraron picado. Por otra parte, la mezcla $[P0.3M+Si0.3M-2hCl]$ mostró el menor índice de

inhibición y se observó ataque a los 10 días de exposición. Cuando se combinaron silicatos y fosfatos, el resultado fue un bajo grado de inhibición, lo que sugiere que la presencia de ambos iones en simultaneo no es tan beneficiosa en cuanto la formación de la capa pasiva.

Condición	Morfología del ataque	$\Delta MProm$ (mg)	índice inh. prom %
SAA-2hCl	Localizado	158.7 ± 25.1	--
SiO.3M-2hCl	Localizado	41.2 ± 12.9	74.0
P0.3M-2hCl	Localizado	32.1 ± 6.6	79.8
P0.3M+SiO.3M-2hCl	Localizado	103.5 ± 5.2	34.8

Tabla 11. Resultados del ensayo de pérdida de peso para condiciones sin nitritos.

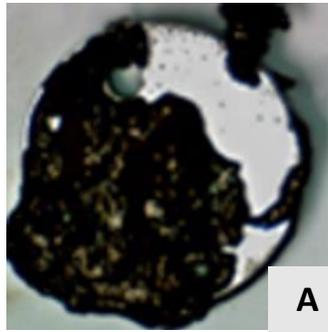
En la Tabla 12 la condición [SAA-2hCl+NO] muestra el efecto inhibitor de los nitritos, se alcanzó un índice de inhibición del 93% y se observó ataque localizado a los 30 días de exposición. Por otro lado, en las condiciones [P0.3M-2hCl+NO], [SiO.3M-2hCl+NO] y [P0.3M+SiO.3M-2hCl+NO] no se observó ataque al cabo de los 60 días.

En este contexto, la mezcla [P0.3M+SiO.3M-2hCl+NO] a tiempos largos exhibió resultados comparables con los otros pretratamientos, cuando hay nitritos presentes.

Condición	Morfología del ataque	$\Delta MProm$ (mg)	índice inh prom %
SAA-2hCl+NO	Localizado	9.2 ± 7.0	93.1
SiO.3M-2hCl+NO	No se observó ataque	1.2 ± 0.5	99.2
P0.3M-2hCl+NO	No se observó ataque	0.3 ± 0.1	99.8
P0.3M+SiO.3M-2hCl+NO	No se observó ataque	0.3 ± 0.3	99.8

Tabla 12. Resultados del ensayo de pérdida de peso para condiciones con nitritos.

Las imágenes de las Figuras 44, 45, 46 y 47 muestran los resultados de los cupones ensayados luego de 60 días a potencial libre.

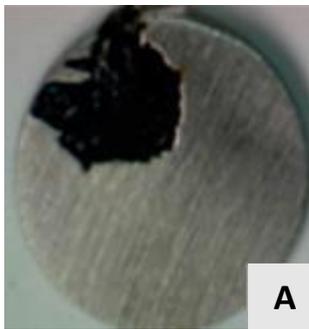


A

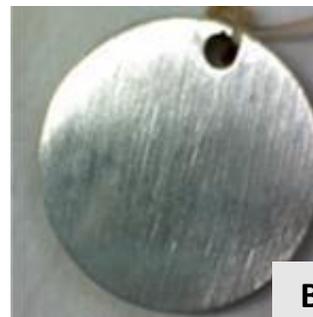


B

Figura 44. Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en las condiciones (A) [SAA-2hCl] y (B) [SAA-2hCl+NO].

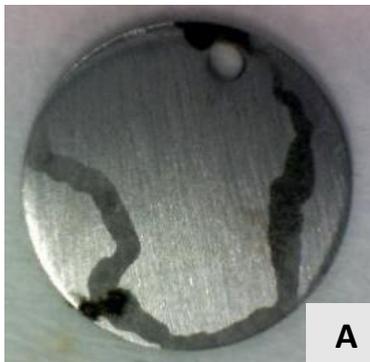


A

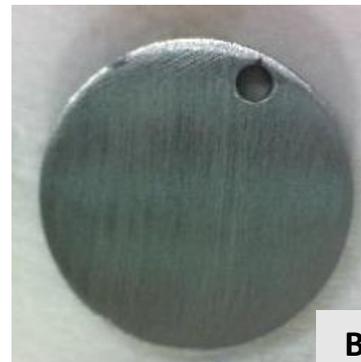


B

Figura 45. Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en las condiciones (A) [Si0.3M-2hCl] y (B) [Si0.3M-2hCl+NO].



A



B

Figura 46. Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en las condiciones (A) [P0.3M-2hCl] y (B) [P0.3M-2hCl+NO].

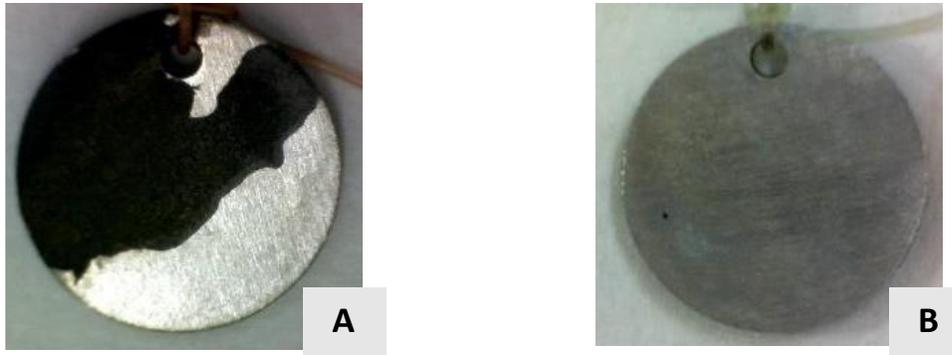


Figura 47. Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en las condiciones (A) [P0.3M+Si0.3M-2hCl] y (B) [P0.3M+Si0.3M-2hCl+NO].

4.2.5. Espectroscopia Raman

Los resultados para el análisis Raman de las condiciones [P0.3M-2hCl]; [Si0.3M-2hCl]; [P0.3M+Si0.3M-2hCl] y [SAA-2hCl] se presentan en la Figura 48. Las películas pasivas no se pueden evaluar por este método, porque son muy delgadas y la sensibilidad de la técnica no es buena [45]. Es por ello que cuando no hay ataque no podemos usar esta técnica.

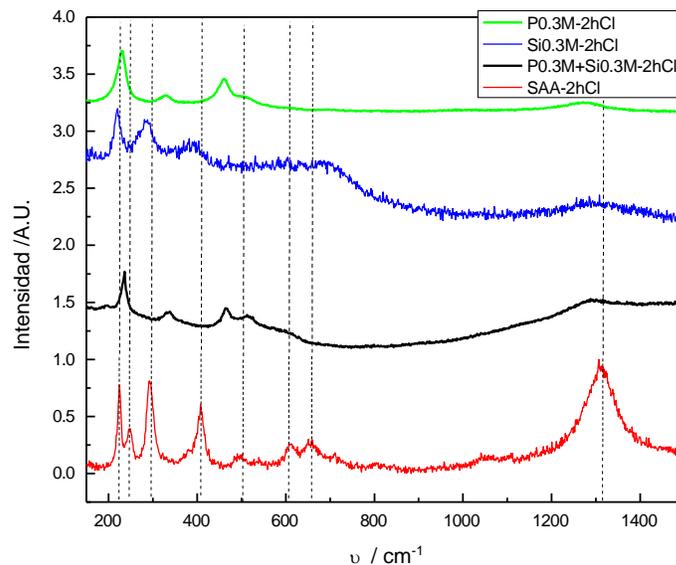


Figura 48. Análisis Raman de los cupones pretratados con las distintas soluciones, evaluados en [SAA] con cloruros.

La espectroscopia Raman del cupón evaluado en [SAA-2hCl], muestra bandas características asignadas a la presencia de oxo-hidroxidos de hierro [46]. Esta es la condición tomada como caso base para comparar los demás resultados obtenidos (blanco). En este espectro, las bandas que se presentan indican la presencia de α -FeOOH (220; 280; 395 cm^{-1}), y/o α -Fe₂O₃ (484, 1317) y -FeOOH (245 cm^{-1}), y magnetita (680 cm^{-1}).

Al realizar pretratamientos en los cupones se espera un cambio en la composición de los productos de corrosión, esto se traduce en un espectro con picos en distintas posiciones y de diferentes intensidades.

En los cupones evaluados en la condición [P0.3M-2hCl], no se evidencian las mismas bandas que en la condición del blanco. Investigaciones anteriores han reportado que los compuestos con fosfato tienen cuatro bandas Raman activas: una intensa a 935 cm^{-1} debido a la elongación simétrica P-O y tres débiles a 1007 cm^{-1} , 550 y 412 cm^{-1} [47]. Se concluye que no se observan bandas que indiquen la participación de fosfato en los productos de corrosión.

El espectro Raman de los cupones pretratados con iones silicato registró el triplete característico del óxido férrico α -FeOOH (220; 280; 395 cm^{-1}) y magnetita (680 cm^{-1}). No se observan bandas asociadas a la presencia de compuestos de silicio (ver Tabla 4).

En cuanto a la mezcla, la condición [P0.3M+Si0.3M-2hCl], no mostró bandas asociadas a la presencia de compuestos de silicio, ni fosfato (ver Tabla 4).

En la Figura 49 se ven las curvas que se han obtenido al analizar las muestras evaluadas en las condiciones [SAA-2hCl] y [SAA-2hCl+NO]. Se observan diferencias entre los espectros. Los picos característicos a los oxo-hidróxidos de hierro en presencia de nitritos no se presentan. De esto se interpreta que los productos de corrosión que se forman son diferentes, en general, la presencia de bandas anchas se asocia a estructuras amorfas.

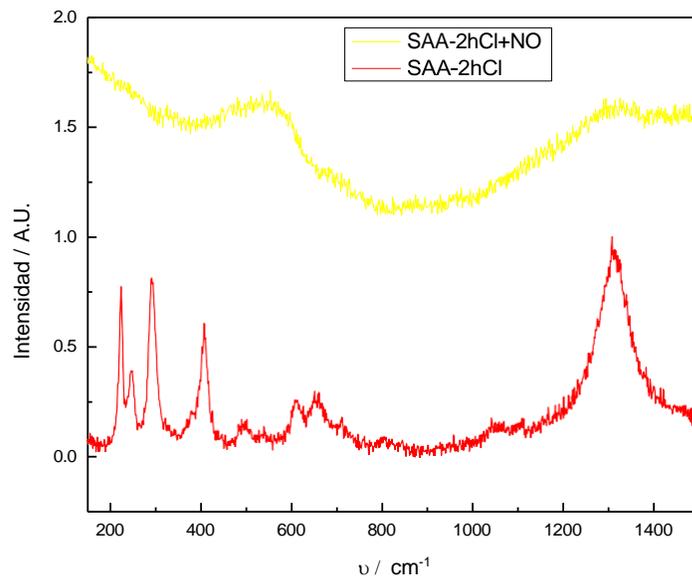


Figura 49. Análisis Raman: Pretratamiento 24 hs evaluado en [SAA] en presencia de cloruros, con inhibidor y sin inhibidor.

5. Discusión de resultados

En esta sección se comparan y relacionan los resultados obtenidos. Se analiza el efecto que producen dos pretratamientos, uno a base de fosfatos y una mezcla de fosfatos con silicatos, sobre la corrosión de las barras de acero del hormigón. Además, estos resultados se comparan con el pretratamiento a base de silicatos [Si0.3M] estudiado en trabajos previos. El medio de ensayo fue una solución de pH=13 que simula la solución contenida en los poros de un hormigón. El acero inmerso en esta solución de alta alcalinidad [SAA] se encuentra en estado pasivo. Se sabe que la película pasiva en esta condición está compuesta principalmente por una capa interna de Fe_3O_4 y una externa de $\alpha-FeOOH$ [48]. Se parte de la premisa de que la existencia de distintos iones en solución afectaría la efectividad de la capa pasiva que se forma y su composición.

El análisis de las películas pasivas obtenidas por los distintos pretratamientos se llevó a cabo con voltametrías cíclicas y el ensayo Mott-Schottky. De los voltagramas realizados en las condiciones [SAA], [P0.3M], [Si0.3M] y [P0.3M+Si0.3M] se observaron variaciones en la posición e intensidad de los picos anódicos y catódicos, e incluso variaciones en las corrientes medidas en la región de pasividad. Los valores de corriente en esta región siempre son menores a $70 \mu A/cm^2$, lo que indica que en todas las condiciones el acero se pasiva. Estas diferencias también indican que los compuestos que se oxidan y se reducen durante el barrido no son exactamente los mismos. Lo que cual se explica ya que los iones que están presentes en solución durante el pretratamiento modifican la composición de la película superficial que se forma.

El ensayo Mott-Schottky permitió estudiar la capa pasiva que se forma luego de 24h al OCP en las soluciones empleadas en los distintos pretratamientos estudiados. En todos los casos evaluados se observó un comportamiento de capa pasiva tipo dúplex.

Para evaluar la influencia de los iones cloruro y los iones nitrito en solución se realizaron ensayos de impedancia, resistencia a la polarización, ensayo de picado, ensayo de pérdida de peso, y se analizaron los productos de corrosión mediante espectroscopia Raman.

Se destaca que el porcentaje de inhibición calculado mediante el ensayo de pérdida de peso sólo es válido en caso de ataque generalizado. En el presente trabajo, en las condiciones estudiadas, se observa ataque localizado. Esto presenta un riesgo mayor, debido a que el ataque se concentra en áreas específicas, lo que puede provocar la fractura de la barra de acero al carbono en esa zona crítica. Esto constituye un factor suficiente para comprometer la integridad de la estructura. Por lo tanto, para el análisis, se considera la ausencia de ataque localizado el indicador de mayor relevancia.

Los ensayos de R_p mostraron estado pasivo del acero en todas las condiciones, excepto en el [SAA-2hCl], en donde si bien el acero también se encuentra pasivo, esta película se encuentra desestabilizada por acción de los iones cloruro. La condición del blanco, donde se pretrató al acero con [SAA] al Ecorr, conduce al desarrollo de una película pasiva, que cuando es expuesta a iones cloruros [SAA-2hCl] se desestabiliza. Al agregar estos iones se favorece la corrosión localizada de la película pasiva. La incorporación de cloruros incrementa la relación Fe^{+3}/Fe^{+2} , desde la capa externa hacia la más interna generando vacancias catiónicas y tensiones internas que promueven la ruptura de la película pasiva [49]. Los ensayos de impedancia en esta condición presentaron los valores de R_t y R_o más bajos, lo que se atribuye a una película pasiva más porosa y menos protectora. El ensayo de picado mostró los valores más bajos del Epic, que indica baja resistencia a este tipo de ataque. A tiempos largos de exposición, en el ensayo de pérdida de peso se observó ataque localizado. La espectroscopia Raman mostró presencia de oxo-hidróxidos de hierro, como α -FeOOH y magnetita, en los productos de corrosión. En resumen, este caso de estudio sirve de referencia (blanco). Los resultados mostraron que en esta condición la película pasiva es la menos resistente a la corrosión por picado.

El pretratamiento con silicatos [Si0.3M] redujo los valores de N_D a la mitad respecto de [SAA], de lo que se puede deducir que la película pasiva que se genera en contacto con estos iones silicato presenta menor número de defectos. Al evaluar el pretratamiento seguido de exposición a cloruros, condición [Si0.3M-2hCl], muestra una película pasiva más resistente que la condición [SAA-2hCl]. En este caso, la capa pasiva es más estable ya que los valores de resistencia a la polarización son mayores a $100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Los ensayos de impedancia mostraron valores de R_t y R_o más altos que reafirman este concepto. Este pretratamiento a tiempos cortos, en los ensayos de picado presenta un incremento en los valores de Epic y menores i_{pas} , cuando comparamos con [SAA-2hCl]. A tiempos largos, en el ensayo de pérdida de peso los cupones presentan un índice de inhibición del 74% con ataque localizado. Ya se ha informado previamente que los iones de silicato exhiben una tendencia a polimerizarse en solución, lo que promueve la formación de una película de baja conductividad, que finalmente lleva a la formación de una barrera física que dificulta la oxidación del hierro [50]. En resumen, los iones silicato ayudan a mejorar la estabilidad de la película pasiva y reducen la formación de productos de corrosión como los oxo-hidróxidos de hierro.

El pretratamiento con [P0.3M] presentó la película pasiva con la menor densidad de portadores, por ende, esta sería la más resistente a la corrosión por picado en comparación con los demás pretratamientos. En esta condición, un mayor valor de $1/C^2$ se traduce en un menor valor de C , por lo que el espesor de la región de carga espacial (d_{sc}) es mayor. Esto se puede asociar con una película pasiva más gruesa. Al evaluar el efecto de los cloruros, la condición [P0.3M-2hCl] presentó $R_p > 100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, junto a valores más altos de Epic y bajos de i_{pas} respecto a [SAA-2hCl], y comparables a los medidos en [Si0.3M-2hCl]. Los ensayos de impedancia, presentaron bajos valores de resistencia de la

película pasiva (R_o), lo que se puede asociar a cambios en la composición de la película pasiva. Sin embargo, se registraron altos valores de resistencia a la transferencia de carga R_t , junto a valores de Q_o y n_o característicos de una película pasiva. A tiempos largos el índice de inhibición fue el mayor, cercano al 80% pero con ataque localizado. En el espectro Raman se observa ausencia de los oxo-hidroxidos de hierro mencionados en [SAA-2hCl], y no se observa presencia de fosfatos en los productos de corrosión.

El pretratamiento con fosfatos conduce al desarrollo de una película pasiva con baja densidad de donores, es decir con pocos defectos que presenta un espesor de carga espacial mayor, lo que podría indicar la presencia de una película pasiva más gruesa y protectora. El índice de inhibición es mayor al medido en la condición [Si0.3M-2hCl] lo que indica una mayor resistencia al ataque localizado.

La mezcla [P0.3M+Si0.3M] como pretratamiento genera una película pasiva con un valor de N_D intermedio al medido en [Si0.3M] y [P0.3M]. Al exponer a esta película pasiva a la presencia de iones cloruro [P0.3M+Si0.3M-2hCl] nuevamente se registraron valores de $R_p > 100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Los datos obtenidos del ensayo de impedancia arrojaron valores de R_t similares a los medidos en [Si0.3M-2hCl]. Sin embargo, los ensayos de picado mostraron Epic menores que en las condiciones [P0.3M-2hCl] y [Si0.3M-2hCl]. A tiempos largos de ensayo, el índice de inhibición fue del 34% y se observó sobre los cupones ataque localizado. El espectro Raman no presentó bandas asociadas a la presencia de oxo-hidroxidos de hierro, ni compuestos de fosfatos y/o silicatos. El análisis conjunto de esta información sugiere que no hay un efecto inhibitorio sinérgico entre los iones fosfato y silicato cuando están presentes en conjunto en la solución.

Al combinar los distintos pretratamientos y nitritos en solución, los resultados revelaron un comportamiento inhibitorio notable. Esto se puede explicar debido a que cuando este agente inhibitorio está presente, la película superficial que se forma sobre el acero es más protectora que en la condición sin nitrito. La presencia de iones nitrito favorece el desarrollo de una capa pasiva compuesta por cantidades similares de Fe(II) y Fe(III). Esta película es gruesa, compacta y protectora [51]. En todas las condiciones evaluadas con nitrito, los valores de R_p siempre fueron mayores a $100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. En los ensayos de impedancia se encontraron valores R_t comparables, junto a valores de Q_o y n_o característicos de una película pasiva. Estos datos señalan que las películas pasivas que se generan presentan comportamiento capacitivo.

Al estudiar la condición [SAA-2hCl+NO], se observa incremento en la resistencia a la corrosión por picado, respecto a [SAA-2hCl]. El índice de inhibición fue del 93%. Sin embargo, el ensayo de pérdida de peso mostró ataque localizado. La espectroscopía Raman de estos cupones no presentó los picos característicos de los oxo-hidroxidos de hierro observados en [SAA-2hCl]. Se interpreta que los productos de corrosión que se

forman son diferentes y debido al ensanchamiento de las bandas se asocian a estructuras amorfas.

Al añadir nitrito al pretratamiento con silicatos, [Si0.3M-2hCl+NO], se observa un aumento adicional en la resistencia al picado respecto a [Si0.3M-2hCl]. A tiempos largos, el índice de inhibición fue mayor al 99% y no se observó ataque localizado. Los resultados mostraron que la película pasiva en esta condición presenta una mayor capacidad de inhibición en comparación con [Si0.3M-2hCl] sin nitrito. Esta mejora puede atribuirse a la interacción sinérgica entre los iones de silicato y nitrito, que refuerzan la estabilidad de la película pasiva y la protegen más eficazmente de la corrosión localizada.

La condición [P0.3M-2hCl+NO] mostró un aumento en el Epic respecto a la condición [P0.3M-2hCl]. Esta combinación presentó también un índice de inhibición mayor al 99%, y no se observó ataque localizado en el ensayo de pérdida de peso, lo que confirma que el nitrito potencia significativamente la eficiencia del pretratamiento con fosfatos. Nuevamente el valor de R_o , obtenido del ensayo de impedancia, resultó bajo por lo que se asume que en presencia de iones nitrito también existen cambios en la composición de la película que afectan las propiedades electrónicas. El conjunto de resultados obtenidos indicó que la película pasiva formada es muy estable y eficaz contra la corrosión.

Al añadir nitritos la condición [P0.3M+Si0.3M-2hCl+NO] se registró un Epic similar a [SAA-2hCl+NO]. Sin embargo, a tiempos largos se registró una mejoría en el grado de inhibición (mayor al 99%), y no se observó ataque localizado en el ensayo de pérdida de peso.

En resumen, en ausencia de nitrito, los pretratamientos [P0.3M] y [Si0.3M] son los más eficientes. No se observa efecto sinérgico entre los iones cuando se utiliza la mezcla [P0.3M+Si0.3M]. Por otro lado, el uso de 0.1 mol L^{-1} nitritos en solución potencia el efecto inhibitor de los pretratamientos. Todos los pretratamientos funcionan bien en conjunto con este inhibidor. Sin embargo, el uso de la mezcla con nitritos resulta más costoso.

6. Análisis del aspecto económico

La corrosión es uno de los principales problemas a los que debe hacer frente la industria. Un fenómeno de degradación que, según Nace Internacional, provoca pérdidas económicas que supone el 3 % del PIB mundial y oscilan entre los 2.2 y los 2,5 billones de dólares anuales. Un problema que destruye anualmente el 25% del acero que se produce en el mundo a un ritmo de 5 toneladas cada pocos segundos.

La corrosión en el hormigón armado es un problema que impacta no solo la resistencia de la estructura, al generar fisuras en el concreto y pérdida de grosor en las armaduras, sino que también pone en riesgo la seguridad de las personas. Además, los signos visibles de corrosión, como manchas de óxido, grietas y desprendimiento de material, contribuyen a la pérdida de valor de la propiedad, debido al deterioro tanto estético como funcional que provoca.

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 reparaciones y en los casos más críticos, a la demolición de la estructura completa. Para esto se implementan medidas de control y prevención, cuyos costos también se desean mantener al mínimo. Vista la importancia financiera de esta problemática es fundamental la elección del método de protección. Se busca la combinación de eficiencia tecnológica que le represente el menor gasto a las empresas.

Bajo las condiciones estudiadas, ya se ha demostrado previamente el poder inhibitor de los nitritos, pero actualmente se busca disminuir el uso de estos por su carácter tóxico. Se estudió el uso de pretratamiento con fosfatos, silicatos y una mezcla de ambos.

Se consideró importante realizar una breve comparación económica entre todas las opciones. Es por ello que se decidió realizar una comparación cualitativa, el resultado dio una noción aproximada de la diferencia de precio entre las sustancias.

En Argentina, el precio del nitrito de sodio de grado industrial varía dependiendo de la cantidad y el proveedor. Se encontraron valores de nitrito de sodio (NaNO_2) de \$29029 en presentación de 500gr (Anedra).

Mientras que el valor del sodio fosfato tribásico anhidro (Na_3PO_4) se presupuesta en \$48800 en presentación de 500gr (Anedra).

Por otro lado, el sodio metasilicato 5-hidrato ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) purísimo en presentación de 500gr ronda los \$29400 (Biopack).

Considerando estos precios se estima el costo que corresponde al valor del material necesario para preparar un litro de solución a la concentración especificada:

- [P0.3M] tiene un costo aproximado de \$4800.
- [Si0.3M] se encuentra alrededor de \$3740.
- [P0.3M+Si0.3M] requiere ambos compuestos en solución, su costo alcanza los 8540\$.
- La solución con nitrito de sodio en concentración de 0.2 mol L^{-1} (dosis óptima) costaría aproximadamente \$1000.

Si bien los costos de los pretratamientos [Si0.3M], [P0.3M] son mayores, representan una alternativa “verde” que solucionaría los problemas medioambientales que causan los nitritos. Por otro lado, el uso de la mezcla como pretratamiento resulta en un costo más elevado, desde un punto de vista económico no se recomienda.

Con el estudio del 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. Se destaca que siempre es más económico invertir en prevención que reparar la estructura cuando la ya existe el daño, sobre todo si están en riesgo vidas humanas.

7. Conclusiones

- La presencia de iones fosfatos y/o silicatos parece afectar la composición de la película pasiva. Sin embargo, es necesario un estudio más exhaustivo para evaluar estos cambios.
- En todos los casos estudiados la película pasiva está compuesta por dos capas de óxido una interna y otra externa (dúplex), siendo la película pasiva formada en [P0.3M] la que presenta el menor número de defectos, y el mayor espesor.
- Cuando las diferentes películas pasivas se exponen al efecto de los iones cloruro, las películas pasivas formadas al pretratar con [P0.3M] y [Si0.3M] presentan valores de R_p mayores a $100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, junto con un incremento en la resistencia al pica-do similar. Los índices de inhibición en ambos casos son mayores al 70%.
- El mayor índice de inhibición cuando no hay nitritos presentes se obtiene para [P0.3M], con un valor cercano al 80%. Los datos indican que el pretratamiento con fosfatos genera una capa pasiva más compacta y resistente.
- El pretratamiento con mezcla [P0.3M+Si0.3M], no mejora el grado de protección y aumenta el costo. No se observa un efecto sinérgico al combinar [Si0.3M] y [P0.3M].
- En presencia de iones nitrito, los tres pretratamientos son efectivos, y en todos los casos el índice de inhibición es mayor al 99%, con ausencia de ataque localizado a tiempos largos de exposición.

8. Trabajo a futuro

- Estudiar la composición de la película pasiva formada al usar los pretratamientos [PO.3M] y [SiO.3M] con y sin nitrito, mediante la técnica de XPS.
- Estudiar variantes en la concentración y composición de los pretratamientos para lograr mayor resistencia al ataque localizado.
- Evaluar la resistencia a la corrosión reduciendo la dosificación de iones nitrito.
- Evaluar el esquema de protección más adecuado en morteros (pretratamiento en barra + nitrito en mortero).

9. Referencias

- [1]. López, R., Carrasco, M. F., Maldonado, N. G., Fornasier, G., Sota, J. D., Zega, C., Di Maio, A. A., Bascoy, D., Balzamo, H., Oshiro, A., Clariá, M. A., & Checmarew, R. (2012). *Ese material llamado hormigón* (p. 21). Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón.
- [2]. CIRSOC, R.J.R.A.d.E.d.H., INTI, Buenos Aires, CIRSOC 201-2005 (2005). 2005
- [3]. Fontana, M. G., & Greene, N. D. (2000). *Corrosion: Understanding the basics* (p. 22). McGraw-Hill.
- [4]. Jones, D. A. (1996). *Principles and prevention of corrosion* (2nd ed., p. 5.). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- [5]. Jones, D. A. (1996). *Principles and prevention of corrosion* (2nd ed., p. 116). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- [6]. López, R., Carrasco, M. F., Maldonado, N. G., Fornasier, G., Sota, J. D., Zega, C., Di Maio, A. A., Bascoy, D., Balzamo, H., Oshiro, A., Clariá, M. A., & Checmarew, R. (2012). *Ese material llamado hormigón* (p. 363-364). Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón.
- [7]. Tolosa, E. A. (s.f.). *Evaluación de los iones fosfato como inhibidores de la corrosión en solución carbonatada contaminada con iones cloruro* (Tesis de grado, p. 15). Universidad Nacional de Mar del Plata.
- [8]. Pérez, N. (2004) *Electrochemistry and corrosion science* (p. 16-17). Kluwer Academic Publishers.
- [9]. Davis, J.R. (2000). *Corrosion: The basics* (p. 102-105). ASM International: Estados Unidos.
- [10]. Fontana, M. G., & Greene, N. D. (2000). *Corrosion: Understanding the basics* (p. 401-403). McGraw-Hill.
- [11]. Frontini, M. A., Schreiner, W., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2019). Nitrite corrosion inhibition in chloride-rich electrolytes correlated to the electrical properties of surface films on carbon steel. *Construction and Building Materials*, 227, Article 116673.
- [12]. Valcarce, M. B., & Vázquez, M. (2008). Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. *Electrochimica Acta*, 53(15), 5007–5015.
- [13]. Thompson, J. L., Silsbee, M. R., Gill, P. M., & Scheetz, B. E. (1997). Characterization of silicate sealers on concrete. *Cement and Concrete Research*, 27(10), 1561–1567.

- [14]. Franzoni, E., Pigino, B., & Pistolesi, C. (2013). Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments. *Cement and Concrete Composites*, 44, 69–76.
- [15]. Rolandi, A. C., Montes, F., Ayala, L. M., Frontini, A., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2022c). Pre-treatments in silicate solutions to mitigate reinforcing steel corrosion in chloride-contaminated environments. *Corrosion Engineering Science and Technology the International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*, 57(5), 455–463. <https://doi.org/10.1080/1478422x.2022.2077553>.
- [16]. Yohai, L., et al., (2015). Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars. *Electrochimica Acta*.
- [17]. Yohai, L., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2013). Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*, 102, 88-96.
- [18]. Frontini, M. A., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2024). Effective electrode preparation and evaluation of crevice-free steel electrodes. *Corrosion Engineering, Science and Technology*.
- [19]. Rolandi, A. C. (s.f.). *Películas formadas en presencia de iones silicato para mitigar la corrosión de acero de construcción* (Tesis de grado). Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería.
- [20]. Montes, F. G. (2019). *Iones silicato evaluados como inhibidores de la corrosión del acero de construcción* (Tesis de grado). Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería.
- [21]. Zoski, C. G. (2007). *Handbook of electrochemistry* (1st ed., p. 4).
- [22]. Frontini, M. A., Schreiner, W., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2019). Nitrite corrosion inhibition in chloride-rich electrolytes correlated to the electrical properties of surface films on carbon steel. *Construction and Building Materials*, 227, 116650. p. 7.
- [23]. Bard, A., & Faulkner, L. (2001). Techniques based on concepts of impedance. En *Electrochemical methods* (cap. 10). John Wiley & Sons, Inc.
- [24]. Valcarce, M. B., & Vázquez, M. (2008). Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions. *Materials Chemistry and Physics*. p.2.
- [25]. González Fernández, J. A. (1989). *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*.

- [26]. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (2nd ed., p. 704). Wiley.
- [27]. Rusch, B., Hanna, K., & Humbert, B. (2010). Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(2-3), 172-180.
- [28]. McMillan, P. F., & Piriou, B. (1983). Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure: A review. *Bulletin de Minéralogie*, 106(1), 57-75.
- [29]. Alaoui Mouayd, A., et al. (2014). Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. *Materials Chemistry and Physics*, 143(3), 996-1004.
- [30]. Yohai, L., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2013). Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*, 102, 88-96.
- [31]. Yohai, L., et al. (2015). Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars. *Electrochimica Acta*.
- [32]. Etteyeb, N., et al. (2007). Electrochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components. *Journal of Materials Science*, 42, 4721.
- [33]. Rolandi, A. C., Montes, F., Morán Ayala, L., Frontini, A., & Valcarce, M. B. (2022). Pre-treatments in silicate solutions to mitigate reinforcing steel corrosion in chloride contaminated environments. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. p. 4.
- [34]. Frontini, M. A., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2024). Effective electrode preparation and evaluation of crevice-free steel electrodes. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. <https://doi.org/10.1177/1478422X241264084>
- [35]. Yohai, L., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2013). Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*, 102, 88–96. p. 90.
- [36]. Szklarska-Smialowska, Z., & S. W. (1974). Ellipsometric study of the formation of films on iron in orthophosphate solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 121(1393-1401).
- [37]. Pryor, M. J., & M. C. (1953). The inhibition of corrosion of iron by some anodic inhibitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 100(5).

- [38]. Frontini, M. A., Schreiner, W., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2019). Nitrite corrosion inhibition in chloride-rich electrolytes correlated to the electrical properties of surface films on carbon steel. *Construction and Building Materials*, 227, 116650. p. 6-7.
- [39]. Rolandi, A. C. (s.f.). *Películas formadas en presencia de iones silicato para mitigar la corrosión de acero de construcción* (Tesis de grado, p. 46). Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería.
- [40]. Liu, C., et al., An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling. *Corrosion Science*, 2003. 45(6): p. 1243-1256.
- [41]. J.A. González, J.M. Miranda, N. Birbilis and S. Feliu. (2005). Electrochemical techniques for studying corrosion of reinforcing steel: limitations and advantages. *Corrosion*, 61(1); p. 37-49.
- [42]. M.F. Montemor, A.M.P. Simões and M.G.S. Ferreira. (2003). Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: From the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5 SPEC). p. 491-502
- [43]. Valcarce, M. B., & Vázquez, M. (2008). Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions. *Materials Chemistry and Physics*. p.8.
- [44]. Trinidad Fernández. (2024). *Películas formadas en presencia de iones silicato para mitigar la corrosión del acero de construcción en presencia de iones nitrito* (Tesis de grado). Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería. Directora: Dra. María Beatriz Valcarce. Co-directora: Dra. Marcela Vázquez.
- [45] Montes, F. G. (2019). *Iones silicato evaluados como inhibidores de la corrosión del acero de construcción* (Tesis de maestría, p. 38). Universidad Nacional de Mar del Plata.
- [46]. Rusch, B., Hanna, K., & Humbert, B. (2010). Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(2-3), 172-180.
- [47]. S. Simard, M. Odziemkowski, D.E. Irish, L. Brossard, H. Ménard. (2001). In situ microRaman spectroscopy to investigate pitting corrosion product of 1024 mild steel in phosphate and bicarbonate solutions containing chloride and sulfate ions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 913.
- [48]. Zhang, F., J. Pan, and C. Lin,. (2009). Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, 51(9): p. 2130-2138.
- [49]. Zhang, H. and S.M.J.J.o.t.E.S. Park. (1994). Rotating Ring-Disk Electrode and Spectroelectrochemical Studies on the Oxidation of Iron in Alkaline Solutions. *Corrosion Science*, 141(3): p. 718-724.

[50]. S.T. Amaral, E.M.A. Martini, I.L. Muller. (2001). *Corros. Sci.* 43, 5. p. 853-879.

[51]. Frontini, M. A., Schreiner, W., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2019). Nitrite corrosion inhibition in chloride-rich electrolytes correlated to the electrical properties of surface films on carbon steel. *Construction and Building Materials*, 227, 116650. p. 7