



PELÍCULAS FORMADAS EN PRESENCIA DE IONES SILICATO PARA MITIGAR LA CORROSIÓN DEL ACERO DE CONSTRUCCIÓN EN PRESENCIA DE IONES NITRITO

Trinidad Fernández

Directora: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-directora: Dra. Marcela Vazquez

Mail de contacto: fernandeztrinidad0@gmail.com

UNMDP – Facultad de Ingeniería – Departamento de Ingeniería
en Materiales

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Mar del Plata, diciembre 2024



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 FORMADAS EN PRESENCIA DE IONES SILICATO PARA MITIGAR LA CORROSIÓN DEL ACERO DE CONSTRUCCIÓN EN PRESENCIA DE IONES NITRITO

Trinidad Fernández

Directora: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-directora: Dra. Marcela Vazquez

Mail de contacto: fernandeztrinidad0@gmail.com

UNMDP – Facultad de Ingeniería – Departamento de Ingeniería
en Materiales

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Mar del Plata, diciembre 2024

ÍNDICE

1.	RESUMEN	1
2.	INTRODUCCIÓN	2
3.	OBJETIVOS	2
4.	ANTECEDENTES	4
4.1.	Revisión general	4
4.2.	Concreto y acero de refuerzo.....	4
4.3.	Electroquímica de la corrosión.....	6
4.4.	Diagrama de Pourbaix	7
4.5.	Cinética electroquímica.....	8
4.6.	Pasividad	9
4.7.	Tipos de corrosión	11
4.8.	Mecanismos de corrosión en estructuras de hormigón armado.....	12
4.9.	Control de corrosión	16
4.9.1.	Selección de materiales.....	16
4.9.2.	Protección catódica	17
4.9.3.	Diseño.....	18
4.9.4.	Recubrimientos aplicados a la barra de refuerzo	19
4.9.5.	Inhibidores.....	19
4.10.	Inhibidores de interés en este trabajo:	23
4.10.1.	Iones Nitrito.....	23
4.10.2.	Iones Silicato.....	23
5.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
5.1.	Preparación de electrodos	26
5.2.	Preparación del electrolito.....	26
5.3.	Celda electroquímica.....	27
5.4.	Técnicas de evaluación electroquímica.....	27
5.4.1.	Voltametría cíclica	27
5.4.2.	Potencial de corrosión.....	28
5.4.3.	Resistencia a la polarización.....	28
5.4.4.	Impedancia electroquímica	29
5.4.5.	Ensayo de picado.....	31
5.4.6.	Ensayo de pérdida de peso	33

5.4.7.	Espectroscopía Raman	34
6.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	37
6.1.	VOLTAMETRÍA CICLICA.....	37
6.2.	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp)	39
6.3.	ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	39
6.4.	ENSAYO DE PICADO.....	45
6.5.	ENSAYO DE PÉRDIDA DE PESO	50
6.6.	ESPECTROSCOPÍA RAMAN	54
7.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	56
8.	ANÁLISIS ECONÓMICO	58
9.	CONCLUSIONES	59
10.	TRABAJO A FUTURO	59
11.	BIBLIOGRAFÍA.....	60

1. RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en el diseño y evaluación de películas protectoras formadas sobre acero de refuerzo en presencia de iones silicato, con el objetivo de mitigar su corrosión en estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes agresivos, especialmente aquellos con alta concentración de iones cloruro. Dado que los iones nitrito, aunque son altamente efectivos como inhibidores anódicos, presentan importantes limitaciones relacionadas con su toxicidad y su impacto ambiental, se plantea una estrategia que combine los iones silicato y nitrito, a fin de reducir la dosificación de nitrito sin comprometer la protección electroquímica del material.

Mediante ensayos electroquímicos y técnicas complementarias (voltametría cíclica, impedancia electroquímica, potencial de corrosión, resistencia a la polarización, pérdida de peso y espectroscopía Raman), se evaluó la eficiencia inhibidora del tratamiento superficial con silicato, así como su comportamiento combinado con diferentes concentraciones de nitrito. Se trabajó con soluciones simuladoras del ambiente poroso del hormigón ($\text{pH} \approx 13$), contaminadas con cloruro, y se estudiaron las propiedades pasivantes y barrera de las películas formadas.

Los resultados sugieren que el pretratamiento con silicato permite una reducción significativa en la cantidad necesaria de nitrito sin disminuir la eficiencia protectora, lo que representa un avance hacia soluciones más sostenibles y menos contaminantes.

2. INTRODUCCIÓN

El hormigón armado es uno de los materiales más utilizados en la industria de la construcción gracias a su alta resistencia y durabilidad. Esto se debe a la combinación de las propiedades compresivas del hormigón con la resistencia a la tracción del acero, lo que lo convierte en una opción ideal para soportar grandes cargas en estructuras. Sin embargo, para que estas propiedades se mantengan a lo largo del tiempo, es fundamental proteger las barras de acero de los efectos de la corrosión.

La durabilidad del hormigón armado depende en gran medida de la capacidad del acero de refuerzo, generalmente barras de acero al carbono, para permanecer en un estado pasivo. La susceptibilidad de estas barras a sufrir corrosión localizada depende de la calidad de la película protectora que se logre formar sobre la aleación. Como el hormigón es un material poroso, permite la difusión de agentes agresivos que, al alcanzar la superficie del metal, comprometen la pasividad.

Uno de los mayores agentes agresivos son los iones cloruro que una vez sobre la superficie del metal pueden promover el inicio de corrosión localizada. Aunque también, la pasividad puede verse afectada por el ingreso de CO₂ atmosférico que carbonata al hormigón, acidificándolo.

Con el objetivo de minimizar estos problemas se han desarrollado varias estrategias, tales como protección catódica, inhibidores de corrosión y la aplicación de recubrimientos sobre la superficie del hormigón o de las barras de refuerzo [1].

Está demostrado que el empleo de iones nitrito como inhibidores de la corrosión es altamente efectivo. Sin embargo, este tipo de compuestos es tóxico [2] [3]. Además, para la protección en estructuras de hormigón armado se emplean dosificaciones que están prohibidas en muchos países [4]. En este contexto, adquiere relevancia el estudio de métodos de mitigación que causen el menor impacto negativo posible en el medio ambiente.

3. OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo de este trabajo consiste en desarrollar sobre el acero una película protectora en presencia de iones silicato y 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 ambiente marino. Se buscará evaluar si la acción combinada de iones silicato 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.

Objetivos específicos

- Diseñar y poner a punto un pre-tratamiento de las barras de acero en soluciones ricas en iones silicato, en combinación con diferentes dosificaciones de iones nitrito. Se buscará evaluar el efecto de la presencia de diferentes dosificaciones para establecer la dosis mínima de iones nitrito que brinde una adecuada protección.

- Evaluar la susceptibilidad a la corrosión 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 de nitrito para cuidar el medio ambiente.

4. ANTECEDENTES

4.1.Revisión general

El fenómeno de corrosión puede definirse como un proceso de degradación de metales o aleaciones resultante de su reacción con el entorno y el consiguiente deterioro de sus propiedades. El entorno consiste en cualquier medio que esté en contacto con el material. Al abordar la corrosión de un material, es esencial considerarlo como una interacción entre dicho material y el ambiente. El comportamiento corrosivo de un material no puede evaluarse de manera aislada, depende del medio al cual esté expuesto. De la misma forma, la corrosividad o agresividad de un ambiente solo puede determinarse completamente al conocer el tipo de material que se encuentra en contacto con dicho entorno [5].

En el caso de la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de hormigón armado, si no se identifica a tiempo, puede generar fallas catastróficas, como el colapso de tramos de autopistas, la caída de torres eléctricas y daño estructural de edificios, estructuras o puentes. Esto no solo representa elevados costos de reparación, sino que también pone en riesgo la seguridad pública.

Lo costos directos asociados a la corrosión son considerablemente elevados. Además, la corrosión es un proceso inevitable, por lo que se presta especial atención a los costos relacionados con su control y prevención.

4.2.Concreto y acero de refuerzo

El hormigón (también llamado concreto) es uno de los materiales más ampliamente utilizados en la construcción debido a su versatilidad, durabilidad y resistencia. Se trata de un compuesto formado por una mezcla de cemento, agua, agregados (arena y grava) y un porcentaje de aire atrapado y/u ocluido. El cemento tiene la propiedad de que al ser amasado con agua forma una pasta que fragua y endurece en virtud de las reacciones y procesos de hidratación. Y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad. Al ocurrir el fraguado y endurecimiento, se experimenta una reacción química entre sus componentes. Parte del agua se combinan químicamente para dar productos de hidratación y el resto se absorbe en la superficie del gel que se forma en los poros.

El cemento utilizado generalmente es del tipo "Portland", debido a su precio relativamente bajo y por tener propiedades adecuadas para las prestaciones a las que estará sometido. Se define como Clinker de cemento Portland al producto que se obtiene por cocción hasta fusión parcial (clinkerización) de mezclas constituidas principalmente por materiales calizos y arcillosos preparadas artificialmente y convenientemente dosificadas. El Clinker Portland consta de cuatro componentes principales: el silicato tricálcico (C_3S), el silicato dicálcico (C_2S), el aluminato tricálcico (C_3A) y una fase que se aproxima al ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Se considera que estos compuestos constituyen el 90% del Clinker Portland y en la Tabla 1 se muestra su fórmula química, su notación abreviada y la proporción en el Clinker [6].

Tabla 1. Constituyentes principales del Clinker Portland.

Compuesto	Fórmula química	Fórmula abreviada	Proporción (%clinker)
Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	C_3S	30-70
Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$	C_2S	10-40
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	0-15
Ferroaluminato tetracálcico	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	5-20

Como el hormigón es un material poroso, los poros se impregnan de agua. De esta forma se solubilizan los componentes solubles como la portlandita (Ca(OH)_2) y se genera una solución a la que llamaremos solución de poros.

Los productos de hidratación del cemento se obtienen de las reacciones expresadas en las ecuaciones 1 y 2 y son fundamentalmente CSH y Ca(OH)_2 . Por consiguiente, la solución de los poros del hormigón presenta un pH alcalino (mayor que 12.5).

- **C₃S**: $2 (\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}) + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3 \text{Ca(OH)}_2$ (ec. 1)
- **C₂S**: $2 (\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}) + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$ (ec. 2)

El acero en contacto con este medio mantiene su estado pasivo debido al pH fuertemente alcalino, hasta que los agentes agresivos provoquen la corrosión.

En general, la cantidad de agua necesaria para hidratar completamente una pasta es 38% de los componentes anhidros. Sin embargo, se suele agregar en exceso para obtener un concreto fresco con trabajabilidad. El agua que no reacciona tiene características alcalinas debido a que en ella se disuelven los iones producto de las reacciones del cemento como Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- y SO_4^{2-} [7].

Las características y propiedades del hormigón dependen fundamentalmente de las de sus materiales componentes y especialmente de sus proporciones, siendo la relación agua/cemento (a/c) la principal. La cantidad de agua agregada determina el grado de porosidad y permeabilidad del hormigón endurecido. La proporción óptima de agua y cemento es crítica para lograr un equilibrio entre trabajabilidad y resistencia. Generalmente, una relación a/c de 0.4 a 0.6 se considera adecuada para la mayoría de las aplicaciones estructurales, aunque esto puede variar según el tipo de proyecto y las condiciones ambientales [8]. La porosidad del hormigón se refiere a la cantidad de vacíos o espacios huecos en su interior. Un hormigón con alta porosidad puede permitir la entrada de sustancias nocivas, como agua, cloruros o ácidos, que pueden deteriorar los componentes del hormigón, especialmente las armaduras de acero en el caso del hormigón armado. Por otro lado, un hormigón con baja porosidad tendrá una mayor resistencia a la permeabilidad, lo que significa que es menos probable que diversos contaminantes puedan penetrar en su estructura. Además de la relación a/c las propiedades del hormigón también dependen de otros factores, como la calidad de los agregados, el tiempo de mezclado o el curado [9].

Teniendo en cuenta estos conceptos, existen diferentes clasificaciones del hormigón, entre ellas:

- **Hormigón convencional**: Es el tipo de hormigón más utilizado en la industria de la construcción. Está compuesto por los elementos básicos: cemento, agua y agregados finos y gruesos.
- **Hormigón poroso**: A diferencia del hormigón convencional, donde se busca minimizar la porosidad para mejorar la resistencia, en el hormigón poroso se fomenta la presencia de vacíos para crear permeabilidad con estructuras abiertas con poros interconectados. De esta forma, permite que el agua fluya a través de su estructura facilitando el drenaje natural y ayudando a evitar la acumulación de agua superficial. Es ideal para pavimentos, estacionamientos y caminos. En este tipo de hormigón no se utilizan refuerzos por el alto riesgo de oxidación que esto implicaría.
- **Hormigón armado**: Es una combinación de hormigón con barras de acero (también conocidas como armaduras) o mallas metálicas. Esta integración de materiales mejora

notablemente la capacidad del hormigón para resistir esfuerzos de tracción, que es una de sus debilidades inherentes.

- Hormigón compuesto: Es un tipo de hormigón en el que se añaden materiales adicionales para mejorar propiedades específicas, como la ductilidad, la resistencia al impacto o la resistencia a la fisuración. Entre los materiales que se pueden incorporar se incluyen fibras de vidrio, fibras metálicas, polímeros u otros aditivos especiales.

Aunque el hormigón es altamente resistente a la compresión, no lo es frente a esfuerzos de tracción. Es por esto que el hormigón armado (HHA) es un material de amplio uso ingenieril. El acero absorbe las fuerzas de tracción mientras el hormigón sigue resistiendo las de compresión. Esta sinergia permite crear estructuras más fuertes y duraderas en la mayoría de las condiciones ambientales. El cemento, siendo uno de los principales componentes del hormigón, genera un ambiente altamente alcalino cuando se mezcla con agua, alcanzando un pH que puede llegar a valores de entre 12 y 14. Este ambiente alcalino hace que el acero dentro del hormigón se mantenga en una condición de pasividad, en la cual se forma una capa delgada de óxido sobre la superficie del acero, lo que impide que este continúe oxidándose.

La pasividad es fundamental para la durabilidad del material, ya que previene la oxidación y degradación de las armaduras. Si el acero dentro del hormigón se corroe, las barras de refuerzo pierden su capacidad de soportar las tensiones de tracción, lo que puede conducir a fallas estructurales. De ahí la importancia de mantener el entorno alcalino. Sin embargo, la pasividad puede verse comprometida en condiciones donde factores externos alteran el pH del hormigón o introducen elementos corrosivos.

4.3. Electroquímica de la corrosión

El proceso de corrosión implica dos tipos de semi-reacciones: la oxidación, en las cuales se generan electrones, y la reducción, donde se consumen. La oxidación es la semi-reacción mediante la cual los metales se transforman en iones que se transfieren a la solución acuosa o se incorporan a una capa de óxido superficial, mientras que los electrones generados se mantienen en el metal. Es un proceso anódico que ocurre en zonas localizadas (anódicas) y tiene lugar a un potencial de equilibrio específico. En el caso del hormigón armado la reacción anódica es la oxidación del metal. Por el contrario, la reducción se produce cuando una especie disminuye su número de oxidación al producir un consumo de electrones. En este caso se trata de la reducción de oxígeno en las zonas catódicas, a otro potencial de equilibrio. La barra de refuerzo de acero al carbono tiene zonas anódicas y catódicas, y el concreto es el medio o electrolito.

Como no puede haber acumulación de carga, ambas reacciones deben ocurrir a la misma velocidad y el acero adquiere un potencial intermedio que se conoce como potencial de corrosión (E_{corr}). Al E_{corr} la corriente neta (i_{neta}) resultante es cero, como se presenta en la ecuación 3. Sin embargo, se observa en la ecuación 4 que la corriente anódica es proporcional a la velocidad con la que el metal se oxida, o corriente de corrosión (i_{corr}).

$$i_{neta} = i_{anódica} + i_{catódica} = 0 \quad (ec.3)$$

Por lo tanto:

$$|i_{anódica}| = |i_{catódica}| = i_{corr} \quad (ec.4)$$

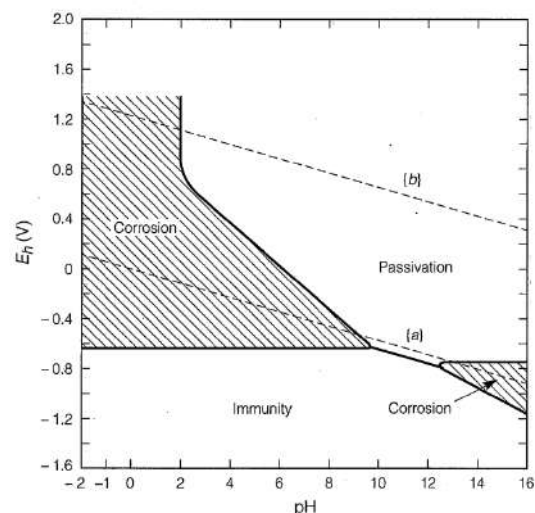
La medición del potencial de corrosión es un indicativo de la actividad electroquímica del refuerzo. Sin embargo, no es posible saber con precisión la velocidad a la que se está corroyendo, para ello es necesario estudiar la cinética del sistema concreto-metal.

Se ha encontrado que el proceso de corrosión en soluciones acuosas involucra transferencia de carga o electrones. Un cambio en el potencial electroquímico, la actividad o disponibilidad del electrón en la superficie del metal tiene un gran efecto en las velocidades de las reacciones de corrosión. Aunque se ha explicado anteriormente que estas reacciones son electroquímicas, la termodinámica permite entender los cambios de energía involucrados. Estos cambios de energía proveen la fuerza impulsora y el control de la dirección espontánea de las reacciones. Entonces, la termodinámica explica cómo las condiciones deben ser ajustadas para mitigar la corrosión. Por otro lado, la termodinámica no es capaz de predecir la velocidad con la que avanzará.

4.4. Diagrama de Pourbaix

El diagrama de Pourbaix (pH vs Potencial) puede analizarse como un mapa que muestra las condiciones de poder oxidante de la solución (potencial) y su acidez o alcalinidad (pH) para las diferentes fases que son estables en un medio electroquímico acuoso. Estos diagramas muestran las reacciones y los productos que se obtienen una vez que se alcance el equilibrio. Es importante destacar que aunque estos diagramas muestran las fases estables a determinadas condiciones de pH y potencial. Otras fases termodinámicamente inestables, previamente formadas, pueden encontrarse aun presentes en esas condiciones debido a que su descomposición es lenta. Por lo tanto, la termodinámica y los diagramas de Pourbaix no dan información acerca de las velocidades de las reacciones que describen [10] [15].

En la Figura 1 se presenta un ejemplo de un diagrama de Pourbaix típico del hierro, donde se diferencian las regiones que en él se plantean: corrosión, pasividad e inmunidad.



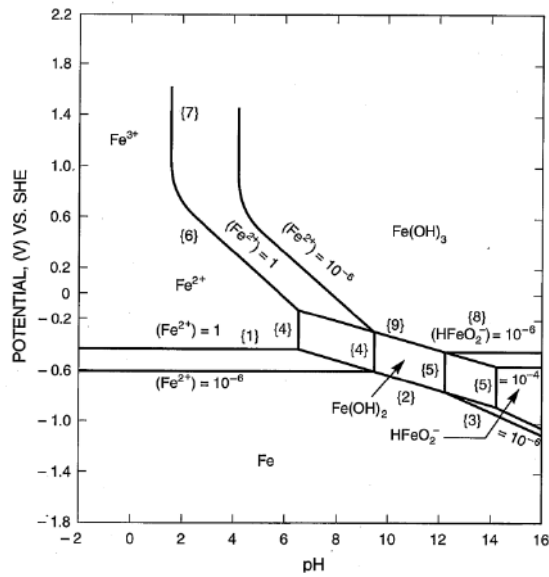


Figura 1. Diagrama de Pourbaix típico del hierro.

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

En el caso del hormigón, el refuerzo de acero suele encontrarse en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix, debido al ambiente altamente alcalino que favorece la formación de una capa de óxidos y oxo-hidróxidos en su superficie, protegiéndolo de la corrosión activa.

4.5. Cinética electroquímica

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

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

$$E = E_{\text{corr}} + \eta \quad (\text{ec.5})$$

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

Como resultado se obtiene una curva anódica o catódica, cuya etapa determinante de la velocidad es la transferencia de carga. En la Figura 2 se presenta un ejemplo de las ramas anódica y catódica de las mencionadas curvas de polarización.

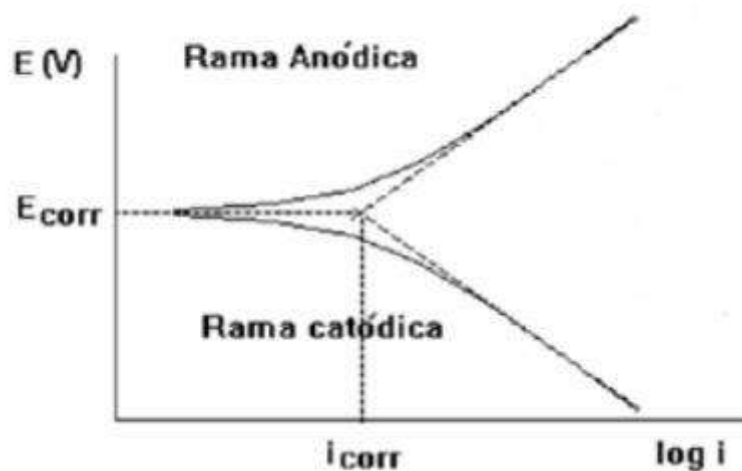


Figura 2. Esquema de curvas de polarización, rama anódica y catódica.

La variación del flujo de corriente con el sobre-potencial aplicado sigue una forma logarítmica, de acuerdo a las siguientes ecuaciones 6 y 7 si son anódicas o catódicas, respectivamente.

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_{corr}}\right) \quad (\text{ec.6})$$

$$\eta_c = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_{corr}}\right) \quad (\text{ec.7})$$

Es posible polarizar un metal que se encuentra al E_{corr} aplicando un sobre-potencial anódico o catódico y, de la intersección de estas curvas de polarización al E_{corr} , se obtiene i_{corr} en el eje de la corriente, como se muestra en la Figura 2.

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

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

4.6. Pasividad

La pasividad es un fenómeno que ocurre en ciertos metales y aleaciones cuando, al ser expuestos en un medio corrosivo, forman una película delgada en su superficie que sirve como una barrera que genera resistencia a la corrosión. En la Figura 3 se presenta una curva de polarización anódica de un metal que muestra comportamiento pasivo. La velocidad de disolución del metal desciende a valores muy bajos cuando el potencial se eleva más allá de un valor crítico. El potencial al cual la corriente disminuye se denomina potencial de pasivación (E_{pp}). El intervalo de estabilidad de la pasividad está dado por las diferentes propiedades de la película pasivante. Además existe, aunque no siempre se observa, un potencial de re-pasivación (E_{Prot}) cuando ocurre la re-formación de la película protectora una vez ocurrido el picado. De

llevarse a cabo se observaría una intersección con la misma curva al invertir el barrido, una histéresis (Figura 4).

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

En la Figura 3 se observan los diferentes comportamientos que puede presentar la curva de potencial en función de la corriente, según el fenómeno que ocurra en el metal.

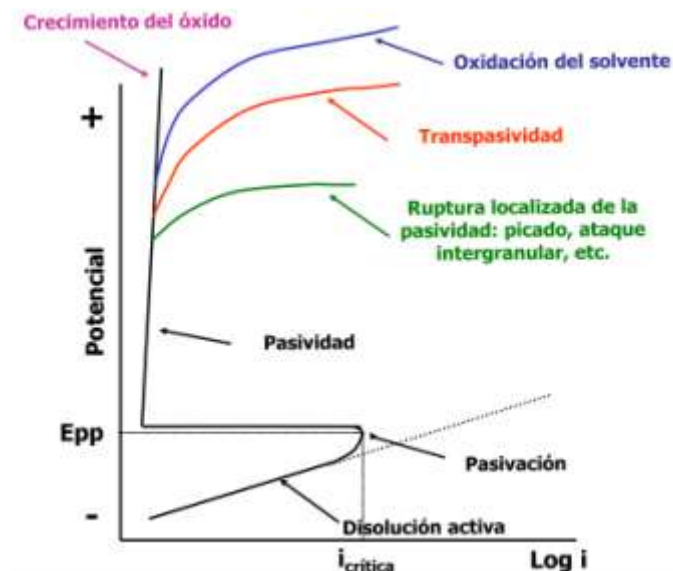


Figura 3. Esquema de curvas de polarización según el comportamiento del material.

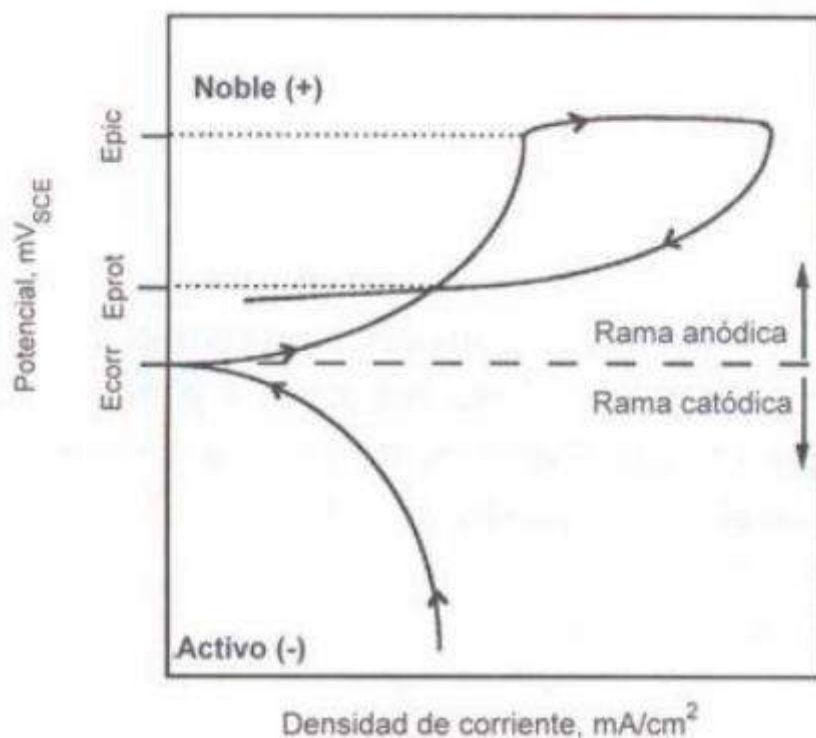


Figura 4. Esquema de una curva de polarización donde hay re-pasivación.

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

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

4.7. Tipos de corrosión

El modelo teórico que esquematiza el proceso de corrosión de las armaduras incluye dos periodos diferenciados (Figura 5):

- 1) Período de iniciación: tiempo que los contaminantes del ambiente ingresan a través de los poros, llegan a la armadura y logran despasivarla.

- 2) Período de propagación: tiempo durante el cual la armadura se corroe hasta llegar a un deterioro inaceptable para la seguridad o funcionalidad de la estructura. Durante este periodo es necesaria la presencia de humedad y el aporte constante de oxígeno. Las temperaturas elevadas aceleran el proceso.

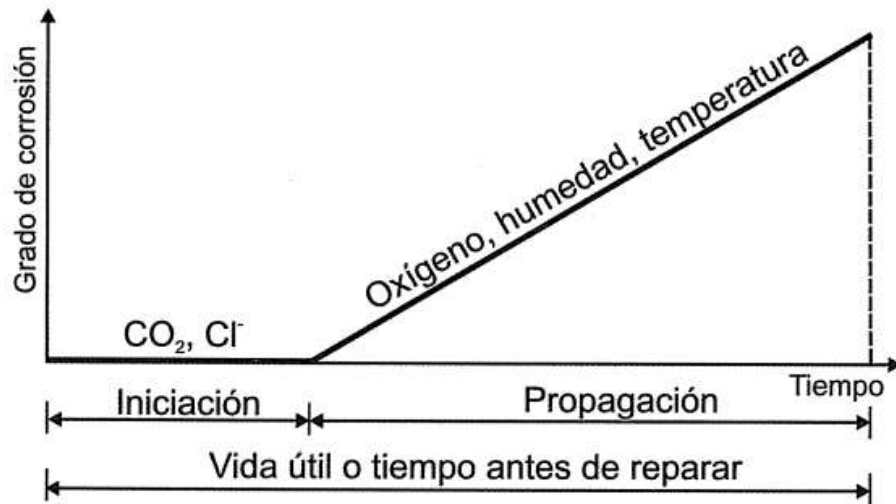


Figura 5. Modelo teórico del proceso de corrosión.

La corrosión de las barras empotradas en el hormigón puede adoptar una forma generalizada, cuando se debe a la acidificación del hormigón, o localizada, en presencia de iones contaminantes que la inducen. En el primer caso, la corrosión es la consecuencia de la pérdida generalizada de la película pasiva, mientras que en la localizada la película se disuelve localmente, particularmente por la acción de los cloruros. En lo que respecta a la corrosión de las armaduras, puede plantearse que se encuentra condicionada, entre otros factores, por la sensibilidad del acero a ser corroído y por las características del hormigón de recubrimiento (entendiendo por este concepto al espesor y la permeabilidad).

En las Figuras 6 y 7 se puede observar un esquema de los dos tipos de corrosión mencionados:

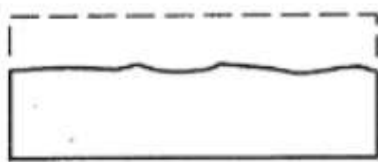


Figura 6. Corrosión generalizada.

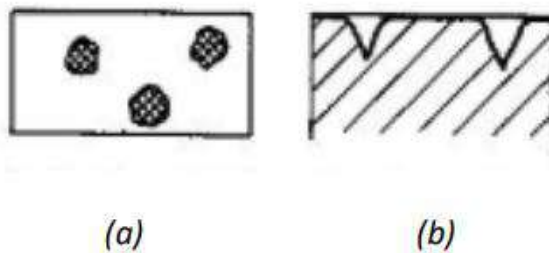


Figura 7. Corrosión localizada o por picado. (a) Vista superior (b) Corte transversal.

4.8. Mecanismos de corrosión en estructuras de hormigón armado

La falla de una estructura de concreto puede ocurrir inesperadamente y de forma temprana. La corrosión de los refuerzos de acero es la principal causa de deterioro de estructuras de hormigón

armado. Por esta razón es de gran importancia estudiar los posibles mecanismos de degradación presentes.

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

El hormigón otorga protección de doble naturaleza a la barra de refuerzo: por un lado es una barrera física que la separa del medio ambiente y, por el otro, contiene a la solución de poros que está encerrada en la red de poros y capilares. Esta solución, que es muy alcalina y permite la formación de una película pasiva sobre su superficie, [9] se forma cuando los poros están impregnados de agua y se disuelven hidróxidos de calcio, sodio y potasio resultantes de las reacciones de hidratación. Si el hormigón es de buena calidad esta solución tendrá un pH entre 12.5 y 13.5 debido a los productos alcalinos disueltos. La película protectora estaría compuesta por Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , actúa como barrera y permite que la velocidad de corrosión sea muy lenta siempre y cuando se mantenga intacta [11].

En general, el alto pH del hormigón (aproximadamente 12.5), debido principalmente a la presencia de hidróxido de calcio, genera condiciones suficientes para mantener al acero al estado pasivo, como se mostró en el diagrama de Pourbaix en la sección 3.4 y sólo ocurrirá corrosión cuando estas condiciones se modifiquen y provoquen una caída del pH.

Como se explicó en la sección anterior, existen distintos tipos de corrosión sobre las armaduras de acero (representados en la Figura 8): la corrosión generalizada, causada por la ruptura de la pasividad generada por una disminución del pH del hormigón; y la corrosión localizada, que puede ser debida a la presencia de iones cloruro que depasivan localmente al acero (generando picaduras) o que en presencia de tensiones (hormigones pre y pos-tensados) produce el fenómeno de corrosión bajo tensión [12].

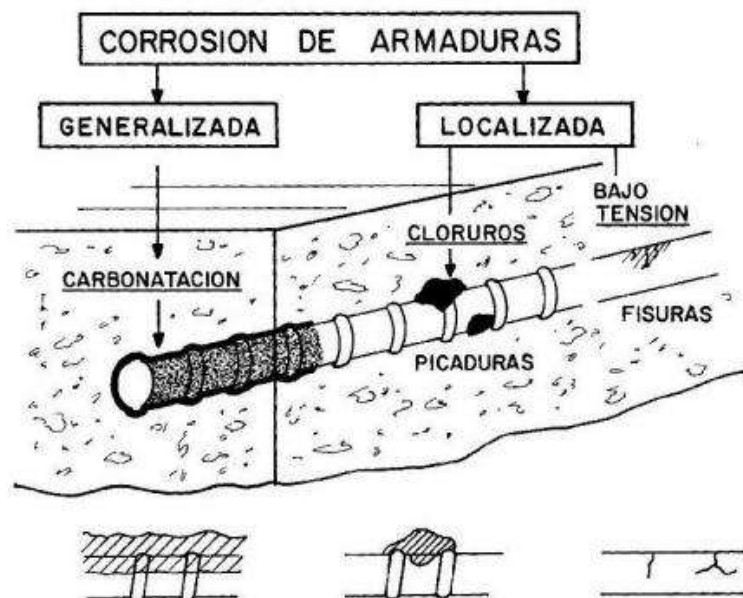


Figura 8. Procesos corrosivos que pueden producirse sobre armaduras de acero en el hormigón.

La corrosión generalizada de los refuerzos de acero produce óxidos e hidróxidos férricos que ocupan un volumen mayor que el acero a partir del cual ellos se forman. Es este aumento de volumen es el que causa la fisuración y el delaminado del hormigón.

La carbonatación del hormigón puede hacer disminuir el pH a un nivel en el cual el acero ya no se encuentra al estado pasivo [13]. Esto tiene lugar cuando el dióxido de carbono de la atmósfera penetra en el hormigón y reacciona con el hidróxido de calcio para formar carbonato de calcio. La velocidad de esta reacción dependerá de la permeabilidad y porosidad del hormigón, de que tan interconectada esta la red de poros y del contenido de CO₂ en el ambiente. La carbonatación en sí no daña al propio hormigón, pero causa una reducción en su pH que puede llevar a la depasivación del acero. Esta depasivación, conjuntamente con la penetración de oxígeno y agua, promoverá la oxidación (corrosión) del acero para formar óxidos férricos. Bajo condiciones atmosféricas secas (humedad relativa < 50%) no se producirá corrosión en el acero aun cuando se haya producido la depasivación por carbonatación, ya que la falta de humedad implica que no hay ningún camino iónico a través del hormigón. Por lo tanto, la penetración de agua en el hormigón no sólo es importante al proporcionar un camino para el transporte iónico, sino que también afecta a la velocidad de carbonatación. Si el hormigón está seco, aunque el dióxido de carbono puede difundir a través de la red de poros capilares, la carbonatación del hidróxido de calcio no puede ocurrir debido a que esta reacción requiere la presencia de humedad para que tenga lugar. Por otro lado, si el hormigón se satura con agua, entonces la carbonatación ocurre a una velocidad pequeña porque la difusión de dióxido de carbono en agua es muy baja (aproximadamente 10.000 veces más baja que en aire). La situación más peligrosa es cuando los poros se cubren con una película de agua. Esto permite la penetración rápida de dióxido de carbono a través de la fase gaseosa y también mantiene la humedad necesaria para la carbonatación. Es probable que esta situación exista en la superficie del hormigón a humedades relativas mayores que 70% [14].

Cuando el dióxido de carbono presente en el aire ingresa a la masa del hormigón y se trata de condiciones de humedad relativa entre 50-60%, los hidróxidos alcalinos (como el hidróxido de calcio) interaccionan con el dióxido de carbono y forman carbonato de calcio. El ácido carbónico neutraliza los álcalis en el agua de los poros del concreto a través del siguiente proceso conocido como carbonatación (como se muestra en las ecuaciones 8 y 9):



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

Este mecanismo puede generar la contracción y agrietamiento del cemento, debido a que afecta sus propiedades mecánicas por el hecho de que el óxido formado es más voluminoso que el metal. A partir de estas reacciones, el pH del sistema disminuye y se disuelve la película protectora de las barras de refuerzo en toda la superficie. Esto conduce a la corrosión generalizada. Es por ello por lo que el concreto carbonatado, en comparación con aquel en condiciones regulares, es mucho más susceptible a la corrosión generalizada.

Este fenómeno puede verse de manera representativa en la Figura 9.

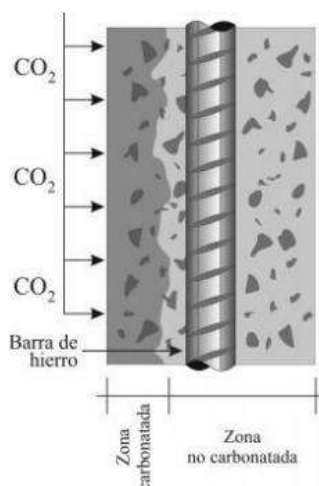
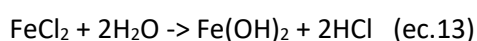
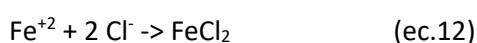
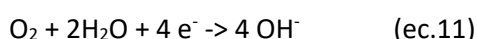


Figura 9. Representación de la carbonatación en estructuras de hormigón armado.

Los iones cloruro en el hormigón también pueden producir la depasivación del acero de refuerzo, aun cuando el pH se mantenga en valores altos. El valor de cloruros crítico generalmente adoptado para que ocurra ataque localizado es del 0.4% en peso de cemento. La morfología del ataque es del tipo localizado y por picaduras. La fuente de iones cloruro puede ser el agua del mezclado del hormigón, áridos contaminados (arena o grava); el adición de acelerantes de fraguado (tal como el cloruro de calcio); o por la difusión de cloruro proveniente del exterior. Las primeras tres fuentes pueden prevenirse fácilmente, pero la última es más difícil controlar, particularmente cuando la estructura de hormigón armado está localizada en ambiente marino. En este caso, la mejor protección es reducir la permeabilidad del hormigón (controlando la relación agua/cemento o mediante el agregado de aditivos), o intentar reducir la movilidad de los iones por medios químicos (mediante el uso de inhibidores de corrosión que formen una barrera que limita el transporte de iones hacia la superficie del acero).

Al igual que en la corrosión debida a la depasivación por carbonatación, en la corrosión por cloruros la presencia de oxígeno y humedad es esencial para que la corrosión pueda sostenerse, con el agravante de que si hay iones cloruro presentes, estos tienen un efecto catalítico y la humedad condensada ayudará a la corrosión [15].

En un electrolito con base acuosa que contiene iones cloruro y moléculas de oxígeno, los iones cloruro migran hacia el fondo de la picadura en donde ocurre la reacción anódica para formar compuestos de hierro solubles. Las moléculas de oxígeno reaccionan sobre la superficie del metal, donde ocurre la reacción catódica. Los electrones se mueven de la zona anódica a la catódica por el metal que es conductor. Este proceso se representa mediante las reacciones 10 a 13:



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

El proceso descrito se esquematiza en la Figura 10.

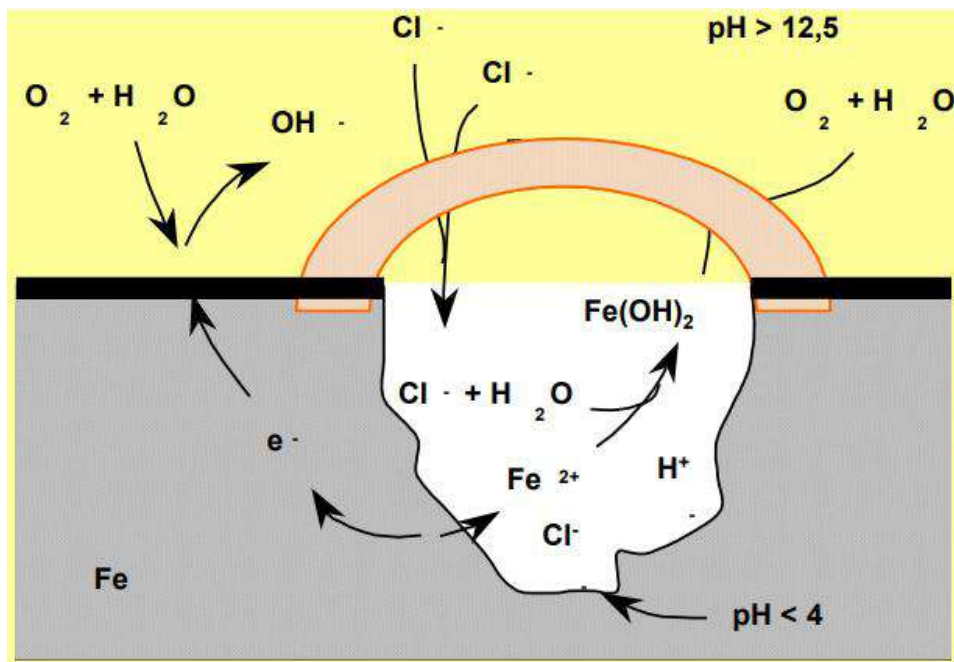


Figura 10. Esquema del proceso de picado en refuerzos.

Que la depasivación y la subsecuente corrosión sean controlada por la carbonatación o por la presencia de iones cloruro, dependerá de la situación. Si no hay iones cloruro presentes, entonces el acero sólo se corroerá cuando el frente de carbonatación alcance el refuerzo, mientras que en presencia de iones cloruro, la corrosión ocurrirá antes que la carbonatación completa del hormigón que cubre al refuerzo de acero haya tenido lugar.

Como se describió previamente, para que ocurra la corrosión del acero empleado como refuerzo del hormigón, es necesaria la presencia de humedad y de oxígeno. Esto significa que la corrosión de refuerzo tendrá lugar preferentemente en aquellos hormigones que se han hecho con relaciones agua/cemento elevadas (mayores a 0.5) que producen hormigones altamente porosos debido a la presencia de agua del exceso en la mezcla. El oxígeno y el vapor de agua del ambiente pueden difundir entonces a través de estos poros y el agua que condensa, puede cubrir la superficie de los poros.

4.9. Control de corrosión

Para asegurar la durabilidad del HHA es fundamental evitar que estos agentes externos alcancen la superficie del acero. Esto se logra mediante medidas preventivas o métodos de control de la corrosión, entre los cuales se encuentran [5]:

4.9.1. Selección de materiales

Cada metal y aleación tiene un comportamiento inherente ante la corrosión, que va desde la alta resistencia de los metales nobles hasta la baja resistencia a la corrosión de los metales activos. Además, como fue explicado anteriormente, la resistencia a la corrosión del metal depende fuertemente del medio al que esté expuesto.

Ante una dada resistencia del material, a medida que la corrosividad del ambiente aumenta, aumenta la velocidad del ataque corrosivo. Así también, para una dada corrosividad del

ambiente, el aumento en la resistencia a la corrosión del material implica un descenso en la velocidad de corrosión.

La resistencia del material es una característica de suma importancia a la hora de realizar el proceso de selección, tanto como lo son las propiedades mecánicas.

4.9.2. Protección catódica

La protección catódica suprime la corriente de corrosión que causa el daño en la celda y fuerza a la corriente a fluir hacia la estructura metálica a proteger. Esto puede lograrse mediante un sistema de corriente impresa, que usa una fuente de energía para forzar la corriente desde los electrodos inertes hacia la estructura a proteger, o mediante el empleo de ánodos de sacrificio de un metal activo (como zinc o magnesio) que se conectan a la estructura para proporcionar la corriente de protección catódica.

El concepto de protección catódica está relacionado directamente con los diagramas de Pourbaix y las curvas de polarización, como se observa en las Figuras 11 y 12. En condiciones de corrosión, el metal en el electrolito cuenta con una combinación de pH y potencial en la región activa, indicado por una X en el diagrama de la Figura 11. Como se mencionó anteriormente, el metal suele corroerse en esta región. El método de protección catódica se basa en desplazar el potencial hacia valores más negativos hacia la región de inmunidad y de esta forma prevenir la corrosión.

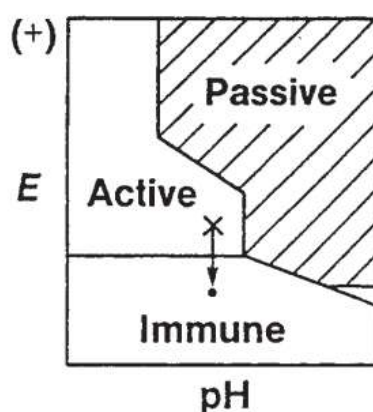


Figura 11. El concepto de protección catódica relacionado con el diagrama de Pourbaix (potencial vs. pH).

En la Figura 12 se presenta la curva de polarización electroquímica correspondiente a un metal activo/pasivo. En condiciones base, donde el metal se corroe libremente, se encuentra a un potencial en la zona activa. La aplicación de protección catódica desplaza el potencial por debajo del potencial de corrosión original, hacia la región designada por la zona rayada a lo largo de la curva de polarización. La corriente en la intersección con el área rayada indica la magnitud de la corriente de protección catódica necesaria para mantener el metal al potencial de protección deseado. La localización de la región inmune en el diagrama potencial-pH y la magnitud de las corrientes en la curva de polarización son función de la combinación metal/electrolito [16].

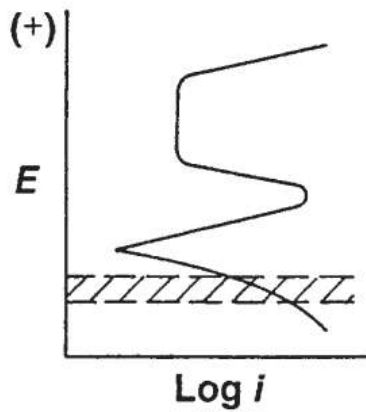


Figura 12. El concepto de protección catódica relacionado con las curvas de polarización electroquímicas.

4.9.3. Diseño

La aplicación de ciertos principios de diseño puede llegar a eliminar muchos problemas de corrosión y reducir ampliamente el tiempo y costo asociados al mantenimiento y reparación. La manera más eficiente para controlar la corrosión es durante la etapa de diseño.

Específicamente en estructuras de hormigón armado, a través de un diseño preventivo, es posible anticipar y evitar numerosos daños por corrosión, lo que optimiza tanto el mantenimiento como la reparación. Esta prevención se puede efectuar desde el punto de vista del hormigón mismo o desde el punto de vista de las armaduras. En el primer caso, se centra en la formulación de una mezcla de hormigón que posea las propiedades mecánicas y de durabilidad necesarias para cumplir con los requisitos de la obra. Se tienen en cuenta factores como la trabajabilidad, resistencia mecánica, durabilidad y costo. Un diseño adecuado de la mezcla puede lograr una menor permeabilidad, dificultando la entrada de agentes agresivos y, en consecuencia, protegiendo al acero de refuerzo contra la corrosión. El diseño de la armadura también es importante. Se debe asegurar no solo que el refuerzo pueda soportar los esfuerzos a los que estará sometida la estructura, sino también que se minimicen las concentraciones de tensiones y se eviten zonas donde pueda desarrollarse "stress corrosion cracking".

Un aspecto esencial del diseño es el control de fisuración, ya que las fisuras son las principales vías de ingreso de agentes agresivos al interior de la estructura. A través de un diseño que limite el ancho y la propagación de fisuras, se puede reducir significativamente el riesgo de corrosión del acero. La disposición de las armaduras, la adecuada colocación de juntas y la consideración de la retracción y expansión térmica del hormigón son también factores críticos que deben incorporarse en el diseño para minimizar la formación de fisuras.

Otro aspecto clave en el diseño es el espesor de recubrimiento, que se refiere a la capa de hormigón que protege la barra de refuerzo del ambiente. Es decir, el espesor de hormigón que existe entre la barra y el ambiente. El espesor de recubrimiento adecuado depende de las condiciones específicas de exposición y del tipo de estructura, pero en zonas de alta agresividad, como el ambiente marino, se recomienda un recubrimiento mínimo de 40 a 50 mm para garantizar la durabilidad a largo plazo [17].

El diseño adecuado de las estructuras de hormigón armado no solo implica optimizar el comportamiento mecánico y la durabilidad, sino también reducir los costos de mantenimiento y reparación a largo plazo.

4.9.4. Recubrimientos aplicados a la barra de refuerzo

Los recubrimientos son el método más utilizado para combatir la corrosión. Estos materiales pueden usarse individualmente o en varias capas para proveer la protección y funciones necesarias.

La aplicación de recubrimientos en estructuras de hormigón armado es un factor relevante para garantizar la durabilidad y el desempeño de estas estructuras en entornos expuestos a agentes corrosivos. Los recubrimientos impiden el contacto de elementos agresivos con el acero, por lo que contribuyen a mantener la integridad estructural y prolongan la vida útil de las construcciones.

Los recubrimientos se diferencian entre metálicos y no metálicos, aunque con cualquier tipo de recubrimiento la intención es la misma: proteger al metal del medio corrosivo.

Los recubrimientos metálicos, como el galvanizado, son comunes en barras de refuerzo y proporcionan una capa de protección activa. En caso de que el recubrimiento se dañe, el material más activo (generalmente zinc) actúa como ánodo de sacrificio, protegiendo de esta forma al acero y evitando su corrosión. Este proceso es particularmente eficaz en ambientes de alta concentración de cloruros. En cambio, los recubrimientos no metálicos (como resinas epoxi) crean una capa pasiva que evita la penetración de agentes corrosivos. Se suelen utilizar en la superficie del hormigón para evitar que el medio agresivo alcance la armadura. Este tipo de recubrimiento es especialmente útil en estructuras sometidas a ciclos de congelamiento y descongelamiento, donde el ingreso de agua y su posterior expansión por congelamiento podrían deteriorar el hormigón y exponer el refuerzo. Además, los recubrimientos no metálicos son altamente efectivos en el control de la penetración de dióxido de carbono, reduciendo así el riesgo de carbonatación.

La selección del tipo de recubrimiento y su espesor debe adecuarse a las condiciones ambientales de la estructura y al nivel de exposición al que estará sometida.

La aplicación de recubrimientos se destaca por el impacto positivo que genera sobre el ciclo de vida de las estructuras. Un sistema de recubrimiento adecuado minimiza la frecuencia y el costo de las intervenciones de mantenimiento.

4.9.5. Inhibidores

Un inhibidor es una sustancia química que agregada al medio agresivo, generalmente en bajas concentraciones, disminuye la velocidad de corrosión del metal en contacto con dicho medio. Mediante el uso de inhibidores, se logra prolongar la vida útil de un material de manera sencilla y generalmente, a un bajo costo.

Su eficiencia depende del medio en que se aplique. Se calcula, como se detalla en la ecuación 14, a partir de la velocidad de corrosión del medio sin inhibidor y al agregarlo.

$$\text{eficiencia del inhibidor (\%)} = \frac{VC \text{ sin inhibidor} - VC \text{ con inhibidor}}{VC \text{ sin inhibidor}} * 100 \quad (\text{ec.14})$$

Donde VC es la velocidad de corrosión.

En la mayoría de los casos, la eficiencia del inhibidor aumenta al aumentar su dosificación.

Los inhibidores pueden clasificarse como anódicos, catódicos o mixtos. Esto es, si retardan las reacciones anódicas, catódicas o interfieren en ambas.

La acción de un inhibidor consiste en que sus iones o moléculas interactúen con la superficie del metal. Así, crean una interfase metal-inhibidor-solución que disminuye la velocidad de corrosión por diversos mecanismos. En la Figura 13 se presentan los diferentes mecanismos de inhibición y se muestran los casos: con y sin inhibidor de los tipos anódico, catódico y mixto [18].

Los inhibidores anódicos actúan sobre áreas anódicas y bloquean los sitios activos. El potencial de la superficie se eleva y es llevado a la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix (ver sección 3.4), es por eso que se pasiva. Esto se logra por la acumulación de productos de corrosión en la película protectora. Los agentes más comunes son aniones oxidantes, NO_2^- , CrO_4^{2-} , etc. Sin embargo, la desventaja es que si su concentración es insuficiente se produce la pasivación parcial de la superficie. Es decir, hay zonas no pasivadas que se corroen a una mayor velocidad que en ausencia de inhibidor. Como consecuencia se da lugar a un picado intenso. En la Figura 13 se observa un aumento en el potencial de corrosión en la solución que posee un inhibidor de tipo anódico en comparación al que no se le agregó ningún agente. Además, es importante mencionar que los inhibidores anódicos son muy contaminantes para el ambiente y están prohibidos por regulaciones en muchos países.

Los inhibidores catódicos son aquellos que pueden provocar tanto una variación en el valor del E_{corr} como en la pendiente de la curva catódica. Un ejemplo es en soluciones neutras, donde la reacción catódica preponderante es la reducción del oxígeno disuelto. Al deairear estas soluciones, la única reacción disponible en ausencia de otras especies reducibles es la evolución de hidrógeno. El cambio de una a otra reacción corresponde a un cambio en el potencial catódico. Así, la deaireación puede considerarse como un proceso de inhibición y los agentes secuestrantes de oxígeno son denominados inhibidores. La desoxigenación también tiene un efecto sobre la polarización del cátodo y, por lo tanto, en la pendiente de la curva catódica. En la Figura 13 se observa una disminución del potencial de corrosión en la representación gráfica junto a un cambio en la pendiente de la curva catódica, con respecto a cuando no hay presencia del inhibidor.

Los inhibidores mixtos tienen un efecto en ambas reacciones, anódico y catódico. En la Figura 13 se puede ver que no hay un cambio en el potencial de corrosión, aunque sí lo hay en la pendiente de las dos curvas.

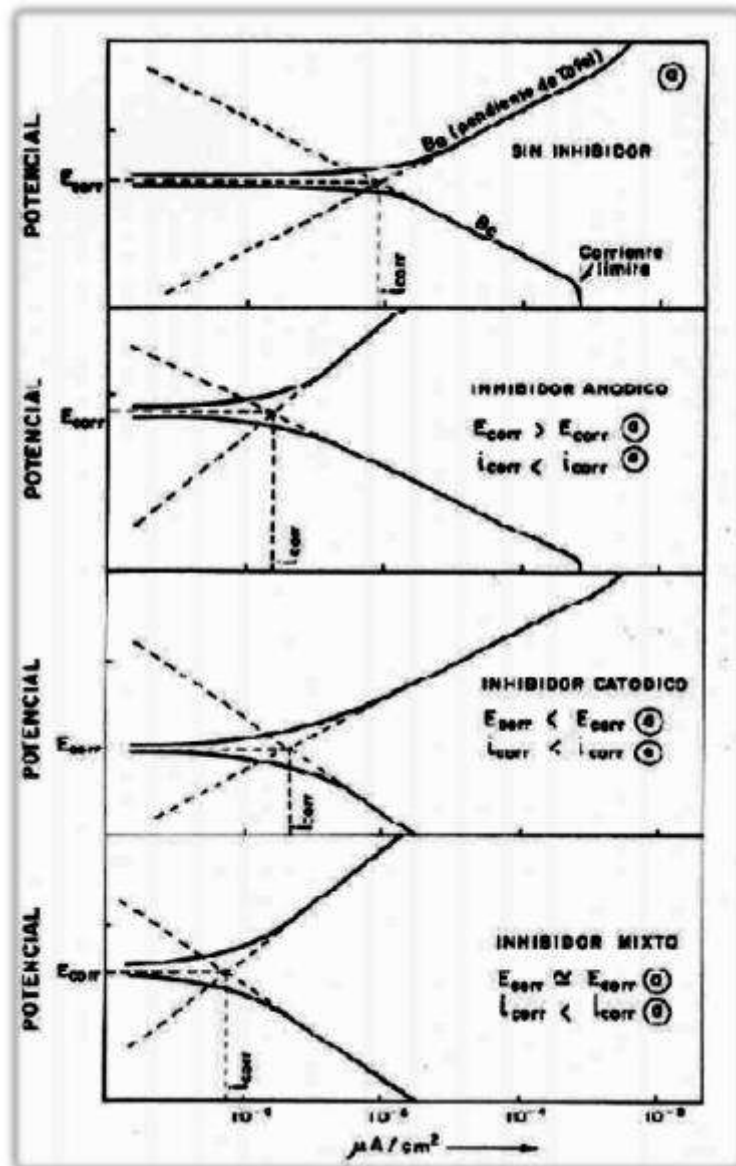


Figura 13. Esquema de la acción de los distintos tipos de inhibidores, en comparación con el caso base sin inhibidor.

Además, los inhibidores pueden ser clasificados como [19]:

- Pasivantes: Son en general de tipo anódico. Estos cubren 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 una capa de óxido delgada, compacta y adherente que detiene el ataque en muchos de los casos. Resultan en un aumento en el potencial de corrosión (E_{corr}) y una disminución en la corriente de corrosión (i_{corr}). Este tipo de inhibidores son considerados peligrosos por el hecho de que concentraciones insuficientes pueden acelerar el ataque localizado de los sitios que queden desprotegidos. Es por esto que se debe mantener una concentración crítica de inhibidores anódicos.

Existen dos clases de inhibidores pasivantes, aquellos que pueden pasivar el metal en ausencia de oxígeno, tales como los aniones oxidantes cromato,

nitrito y nitrato, y aquellos que requieren la presencia del oxígeno como los aniones no oxidantes fosfato, molibdato y tungstato.

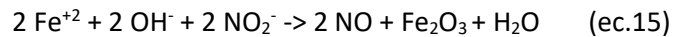
- Catódicos: Este tipo de inhibidores disminuyen la velocidad de la reacción de reducción del sistema. Esto se logra por bloqueo de los sitios catódicos mediante precipitación. La inhibición del proceso de corrosión se puede lograr por tres modos que originan tres categorías de inhibidores catódicos:
 - a. Venenos catódicos: Son sustancias que intervienen con las reacciones catódicas, particularmente con la de reducción de hidrógeno. Algunos venenos se adsorben sobre la superficie, tales como los sulfuros o seleniuros, pero otros son realmente reducidos y depositados en forma de capa metálica sobre las zonas catódicas, tales como el arsénico, el bismuto, y el antimonio. La principal desventaja es que, al inhibir etapa de recombinación de los átomos de hidrógeno gaseoso, favorecen la fragilización por hidrógeno.
 - b. Precipitados catódicos: Están constituidos básicamente 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 .
 - c. Secuestrantes de oxígeno: eliminan el oxígeno por reacción química.
- Óhmicos: Se caracterizan por ser de carácter mixto (capaces de inhibir la reacción catódica y la anódica simultáneamente). El mecanismo de inhibición puede atribuirse a la formación de una capa adsorbida de probablemente no más de una mono-capa de espesor, que bloquean el desarrollo de las reacciones. El proceso no es simplemente de adsorción física, sino que se configuran uniones químicas covalentes entre la molécula de inhibidor y el metal (adsorción química). Se reduce la velocidad de corrosión al disminuir la movilidad de las especies iónicas entre los ánodos y cátodos de dicha superficie. Una de sus principales ventajas es que continúa inhibiendo la corrosión aunque se haya dejado de inyectar en el medio agresivo. Las aminas y los sulfonatos son ejemplos de este tipo de inhibidor, las primeras son de tipo catódico y los segundos, anódico.
- Inductores de precipitado: A diferencia de los inhibidores pasivantes, desarrollan capas de productos de corrosión gruesas, observables a simple vista. Estas se forman por la precipitación de compuestos insolubles. Su efectividad depende de la composición del agua y requiere un cuidadoso control para mantener su eficiencia. Los silicatos y los fosfatos son ejemplos de esta clase de inhibidor
- De fase vapor: Son transportados por la fase vapor en un sistema cerrado hasta los lugares de corrosión. Son compuestos químicos que cuentan con presiones de vapor relativamente altas y se adsorben en las superficies metálicas. Una vez que esto ocurre, pueden neutralizar la humedad, favorecer la formación de películas pasivas o proteger mediante la generación de una película sobre la superficie. Se debe asegurar que la presión de vapor sea lo suficientemente alta

para saturar rápidamente el espacio de vapor accesible, aunque no en exceso como para que se fugue por alguna grieta. Otro aspecto a tener en cuenta es que estos son específicos de cada metal, y el uso con un metal equivocado puede provocar ataque acelerado. Los compuestos generalmente usados son la morfina, etilendiamina y nitritos o benzoatos de ciclohexilamina.

4.10. Inhibidores de interés en este trabajo:

4.10.1. Iones Nitrito

Los iones nitritos son inhibidores anódicos conocidos por ser excelentes inhibidores de corrosión. Estos son particularmente efectivos en hormigones expuestos a ambientes marinos con altos niveles de cloruros. Se añaden fácilmente a la mezcla de hormigón fresco como aditivo, proporcionando una protección efectiva a largo plazo. Su efecto inhibitor se basa en su capacidad para estabilizar la capa pasiva de óxidos que protege al acero de la corrosión. Los iones nitrito reaccionan con el hierro en la superficie del acero, oxidándolo y formando una capa de óxido estable que evita que los cloruros ataquen el metal y la reacción de corrosión avance. Este proceso ocurre a partir de la siguiente reacción:



Su performance ha sido ampliamente evaluada y está demostrado que aplicados en la dosis adecuada son muy efectivos.

En cuanto a los aspectos negativos a destacar, se encuentra que las dosis de este inhibidor deben ser óptimas y que en caso de contar con dosis insuficientes de iones nitrito su efecto será acelerar la corrosión de la estructura. Esto es debido a que al resultar zonas desprotegidas, se generan zonas anódicas y catódicas muy diferenciadas, que incrementan la susceptibilidad a la corrosión. Además este tipo de iones son tóxicos y presentan un riesgo significativo para la salud humana debido a su capacidad de lixiviar o filtrarse desde las estructuras tratadas hacia las napas de agua subterránea, las cuales son a menudo fuentes de agua potable. Cuando los iones nitrito contaminan el agua potable y son ingeridos por las personas, pueden tener efectos adversos graves en la salud. Una vez dentro del cuerpo tienen la capacidad de reaccionar con la hemoglobina, la proteína en los glóbulos rojos que transporta oxígeno. Esta reacción forma metahemoglobina, una variante de la hemoglobina que no puede transportar oxígeno. Como resultado, el oxígeno es desplazado de la sangre, lo que puede llevar a una condición conocida como metahemoglobinemia, o "síndrome del bebé azul" en los casos más severos.

Por lo tanto, la búsqueda de alternativas a los inhibidores basados en iones nitrito es muy deseable. Sumado a esto, para la protección en estructuras de hormigón armado se emplean dosificaciones que están prohibidas en las regulaciones de muchos países [20]. La dosis recomendada es de 0.2 mol L^{-1} [21] [22].

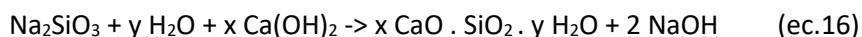
En consecuencia, resulta de gran interés lograr una protección eficiente de estructuras con dosis de nitritos menores a las usadas en la actualidad.

4.10.2. Iones Silicato

En relación con lo recién mencionado, el estudio de inhibidores que no dañen el medio ambiente y que, además, presenten bajo costo, ha cobrado relevancia en los últimos años, en especial para su aplicación a gran escala. En este sentido los iones silicato se presentan como una opción interesante. Estos iones ya han sido empleados como inhibidores de la corrosión de cobre y sus

aleaciones [23], y de acero [24] [25] [26] en medios ligeramente alcalinos, pero su efectividad en medios de alta alcalinidad necesita ser estudiada en más detalle.

En el hormigón, los iones silicato, pueden reaccionar con la Portlandita de la matriz del cemento generando hidratos de silicato de calcio e hidróxido de sodio. Esto ocurre según la siguiente reacción:



Como resultado, mejora las propiedades del cemento, al disminuir la permeabilidad y aumentar la resistencia mecánica, lo que se traduce en un aumento de la durabilidad del material. De esta manera, los iones silicato podrían presentar un doble efecto, por un lado, generar una barrera física al ingreso de iones agresivos, y por otra parte actuar como inhibidores de la corrosión.

Sin embargo, el estudio del efecto del silicato sobre el hormigón es limitado, y el mecanismo por el cual el ingreso de agua, los cloruros y el nivel de carbonatación decrecen luego del tratamiento con iones silicato, no se comprende completamente [27] [28]. Es complejo alcanzar conclusiones definitivas debido a la cantidad de parámetros experimentales que dominan el proceso: la composición del metal o aleación, la concentración de silicato de sodio, el pH, la temperatura, la relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, la presencia o ausencia de oxígeno y las especies presentes en la solución, entre otras.

La interacción de silicatos solubles con la pasta de cemento es compleja [29], lo que podría inactivar el efecto inhibitorio que estos iones puedan ejercer sobre la barra de acero embebida en la matriz del mortero. Sin embargo, podrían emplearse soluciones de silicato como pretratamiento de la barra, antes de embeberla en el hormigón, o antes de aplicar morteros de reparación.

Cekerevas y colaboradores han estudiado la influencia de los aniones silicato sobre la disolución anódica del hierro en soluciones de KOH con pH mayores a 13 [30]. Estos autores sostienen que la adsorción de silicatos suprime la formación de compuestos de Fe(III), lo que favorece el desarrollo de una película protectora densa y compacta, rica en oxo-hidróxidos de Fe(II), que inhibe la posterior disolución anódica del metal. Esta película protectora, que retarda la disolución del hierro, podría actuar inhibiendo la corrosión del acero en un hormigón de buena calidad contaminado con iones cloruro.

Los iones silicato pueden sellar los poros de la película pasiva que se forma naturalmente a pH alcalino impidiendo la difusión de oxígeno [31] [32]. Sin embargo, la calidad de estas películas protectoras depende de las condiciones de pretratamiento que pueden variar en cuanto tiempo de pretratamiento, temperatura, composición de la solución empleada, el pH y la presencia de aditivos [33].

Se ha investigado la eficiencia de los iones silicato como inhibidores de la corrosión en acero de construcción en solución simuladora de poros contaminada con cloruros a pH 13 con $[\text{SiO}_3^{2-}]/[\text{Cl}^-]=1$ [34]. Los iones silicato inhiben el ataque localizado en la condición estudiada, incorporándose a la película pasiva. Además, se ha estudiado el efecto de un pretratamiento de la superficie del acero en una solución de metasilicato de sodio 0.3 mol L^{-1} 24 h a potencial de circuito abierto. En estas condiciones el acero al carbono se pasiva, generando una película protectora [35]. Esta película protectora con iones silicato, reduce el ataque localizado cuando el acero es expuesto a una solución que simula un hormigón de buena calidad (pH=13)

contaminado con iones cloruro, pero no se evita por completo. Luego de 60 días de exposición se observa ataque localizado.

Sin embargo, los recubrimientos a base de iones silicato pueden emplearse en presencia de iones nitrito. La combinación de este tipo de recubrimiento e inhibidores de corrosión tóxicos podría permitir el empleo de dosis de inhibidor inferiores a las recomendadas (0.2 mol L^{-1}) y disminuir los riesgos de contaminación del ambiente.

Evaluar la resistencia a la corrosión del acero recubierto con una película protectora a base de iones silicato, y que luego es expuesta a diferentes dosificaciones de iones nitrito, nos permitirá determinar si es posible reducir la concentración óptima de este inhibidor tóxico. El desarrollo de un esquema de protección adecuado nos permitirá contribuir al diseño de estructuras duraderas con un impacto mínimo en el medio ambiente.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. Preparación de electrodos

Los electrodos de trabajo fueron contruidos a partir de barras de acero al carbono (Mn 0.635%, C 0.299%, Si 0.258%, Cu 0.227% y otras impurezas 0.245%). La barra fue torneada para eliminar las aletas y el óxido que se forma naturalmente durante el almacenamiento. Se cortaron discos con un área expuesta de 0.554 cm². Fueron tratados en ácido nítrico concentrado durante 1 hora, para lograr que el acero se pasive, y favorecer la adhesión de la resina con la superficie del metal, para evitar de esa manera la formación de crevice [36]. Luego de pulir una de sus caras para eliminar la capa pasiva se les soldó cable de cobre utilizando estaño. Finalmente fueron incluidos con resina epoxi en rodajas de policloruro de vinilo (PVC). Los electrodos resultantes fueron pulidos hasta un grado 1000 de papel lija.

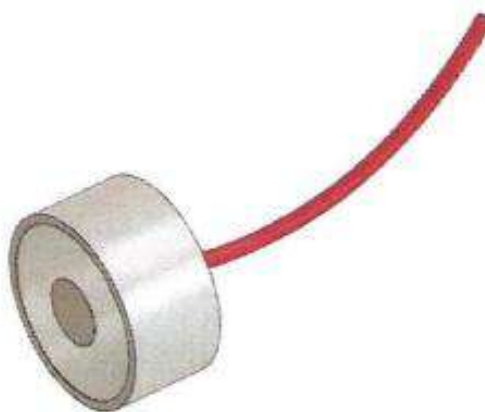


Figura 14. Electrodo de trabajo.

5.2. Preparación del electrolito

Para realizar el pre-acondicionamiento de los electrodos por 24 hs, se prepararon dos soluciones:

- Solución altamente alcalina (SAA): Compuesta por hidróxido de sodio (NaOH) 0.02 mol L⁻¹, hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) 0.001 mol L⁻¹, hidróxido de potasio (KOH) 0.08 mol L⁻¹ y pH=13. Esta solución simula los poros presentes en el hormigón de buena calidad.
- Solución de iones silicato (Si): Compuesta por 5H₂O.Na₂SiO₃ con una concentración de 0.3 mol L⁻¹ y pH=13.
- Se preparó una tercera solución para evaluar el rendimiento de los electrodos tratados en un ambiente agresivo. Se trata de una solución contaminada con cloruro (SAA+Cl) y se obtuvo agregando cloruro de sodio (NaCl) a la solución SAA previamente descrita hasta alcanzar una concentración 0.3 mol L⁻¹.

Los ensayos electroquímicos se llevaron adelante luego de los correspondientes pre-tratamientos luego de 24 h a potencial de circuito abierto (OCP), en soluciones de SAA+Cl con diferentes concentraciones de inhibidor (NO₂⁻) como lo indica la Tabla 2.

Se partirá con una dosificación de 0.1 mol L^{-1} en iones nitrito, reduciendo al 50%, 75% y 87.5% la dosis recomendada, siendo esta de 0.2 mol L^{-1} de iones nitrito [37] [38].

Tabla 2. Condiciones estudiadas en los ensayos electroquímicos

Pre-tratamiento 24 h a OCP	Ensayo	Identificación de la condición
Si	$\text{SAA} + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^- 0.1 \text{ mol L}^{-1}$	24hSi-2hSAA+Cl+NO0.1
Si	$\text{SAA} + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^- 0.05 \text{ mol L}^{-1}$	24hSi-2hSAA+Cl+NO0.05
Si	$\text{SAA} + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^- 0.025 \text{ mol L}^{-1}$	24hSi-2hSAA+Cl+NO0.025
SAA	$\text{SAA} + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^- 0.1 \text{ mol L}^{-1}$	24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.1
SAA	$\text{SAA} + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^- 0.05 \text{ mol L}^{-1}$	24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.05
SAA	$\text{SAA} + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^- 0.025 \text{ mol L}^{-1}$	24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.025

5.3. Celda electroquímica

Para la realización de los ensayos electroquímicos se empleó una celda de tres electrodos, como se representa en la Figura 15. Se utilizó un electrodo de Hg/HgO con solución de KOH 0.1 mol L^{-1} (MOE $E=0.123\text{V}$ vs SHE) como referencia y uno de platino (Pt) como contra-electrodo. Todos los potenciales medidos fueron indicados respecto al electrodo de referencia. Como electrodo de trabajo se utilizó el electrodo preparado, descrito en la sección 4.1.

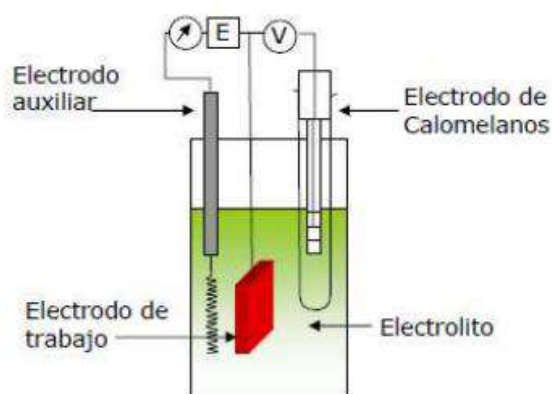


Figura 15. Esquema de celda electroquímica de tres electrodos.

5.4. Técnicas de evaluación electroquímica

Los ensayos electroquímicos fueron realizados con el uso de los equipos VoltaLab PGZ100 y Palm Sense 4.

5.4.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV) es una de las técnicas más versátiles para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad, combinada con la facilidad de sus mediciones, resulta en una aplicación muy amplia de esta técnica en el campo de la electroquímica. La eficacia de la técnica

se debe a que permite obtener información altamente representativa de las reacciones que ocurren en el proceso de pasivación, además de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox en un amplio rango de potencial. La técnica consiste en la realización de un barrido de potencial a un electrodo inmerso en una solución registrando la corriente resultante que circula. El voltamperograma es una representación de la corriente frente al potencial [39].

Las voltametrías cíclicas se realizaron luego de deaerar el electrolito (SAA) mediante burbujeo de nitrógeno durante 15 minutos antes de cada medición para eliminar así el oxígeno presente. Los electrodos se mantuvieron a un potencial de -1.1 V durante 5 minutos para reducir los óxidos superficiales y así trabajar con superficies reproducibles. Finalmente, el barrido se inició a -1.1 V hacia voltajes positivos hasta alcanzar un potencial de 0.5 V e invertir el barrido hacia valores negativos. La velocidad usada fue de 10 mV s⁻¹.

5.4.2. Potencial de corrosión

Se midió el potencial de corrosión (E_{corr}) del acero al carbono con los distintos pretratamientos, luego de sumergir al electrodo en SAA+Cl con o sin nitritos durante 2 h. Luego se realizaron ensayos de resistencia a la polarización, impedancia electroquímica y picado.

5.4.3. Resistencia a la polarización

El ensayo de resistencia a la polarización se realiza a sobrepotenciales bajos respecto al de corrosión, donde existe relación lineal entre la corriente y el potencial. De su medición se obtienen curvas como la representada en la Figura 16. La pendiente (R_p) de esta curva en la región lineal es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, y se define con la ecuación 17 [40].

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (\text{ec. 17})$$

Donde:

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

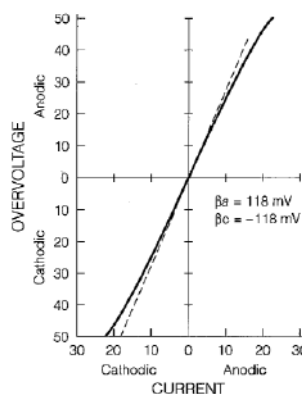


Figura 16. Curva representativa del ensayo de resistencia a la polarización.

Para los ensayos se utilizó una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} se realizó el barrido desde -15 mV hasta 15 mV , tomando como centro E_{corr} .

5.4.4. Impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es un método utilizado para analizar la respuesta de los electrodos corroídos a señales de potencial alterno de pequeña amplitud y frecuencia muy variable. Esta técnica permite determinar parámetros fundamentales relacionados con la cinética electroquímica. La respuesta de corriente dependiente del tiempo ($I(t)$) de la superficie de un electrodo ante una señal de potencial alterno sinusoidal ($V(t)$) se expresa como una impedancia dependiente de la frecuencia angular ($Z(\omega)$), donde:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (\text{ec.18})$$

Siendo:

- $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ la perturbación aplicada, con frecuencia $f = \frac{\omega}{2\pi}$
- $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ la respuesta y θ el ángulo de fase entre $V(t)$ e $I(t)$

La impedancia ($Z(\omega)$) se expresa como una componente real ($Z'(\omega)$) y una imaginaria ($Z''(\omega)$), como muestra la ecuación 19.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (\text{ec.19})$$

Donde:

$$Z'(\omega) = |Z| \cos\theta$$

$$Z''(\omega) = |Z| \text{sen}\theta$$

El módulo de la impedancia indica su magnitud y se expresa como se muestra en la ecuación 20:

$$|Z| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (\text{ec. 20})$$

En el caso de un elemento resistivo, la impedancia no tiene componente imaginaria. El ángulo de fase entre la corriente y el potencial es cero.

En el caso de un capacitor, la impedancia no tiene componente real y su componente imaginaria es función de la capacidad y la frecuencia. La corriente en el capacitor está siempre 90° fuera de fase con el voltaje. Entonces $Z_c = \frac{1}{\omega C}$. Como la impedancia es inversamente proporcional a la frecuencia, a frecuencias altas Z tiende a cero y el capacitor actúa como un corto circuito. A bajas frecuencias, Z tiende a infinito y el capacitor actúa como un circuito abierto.

Los metales y aleaciones que sufren procesos de corrosión suelen tener varios tipos de inhomogeneidades y son modelados, generalmente, usando elementos de fase constante (CPE: Constant Phase Elements) en el circuito equivalente en lugar de representarlos mediante capacitores. Para ellos la impedancia se puede definir como lo indica la ecuación 21:

$$Z_{CPE} = [Qj\omega^n]^{-1} \quad (\text{ec.21})$$

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

Q se comporta como:

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

Un sistema electroquímico se puede considerar como una impedancia frente a una señal sinusoidal de excitación. Entonces, puede representarse como 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.

El comportamiento de la impedancia de un electrodo puede expresarse en gráficos de Nyquist o de Bode.

En la Figura 17 se representa un circuito equivalente de Randles típico.

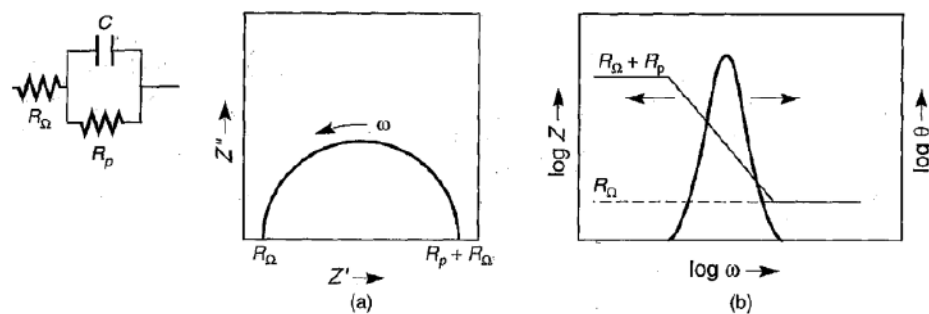


Figura 17. Circuito equivalente de Randles típico con su diagrama de Nyquist (a) y de Bode (b).

En el circuito se presentan:

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

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

El diagrama de Nyquist posee en su eje de abscisas la componente real de la impedancia (Z') y en el eje de las ordenadas la componente imaginaria negativa ($-Z''$). Es más complejo que un gráfico Bode, pero es de mucha utilidad. Es muy sensible a los cambios y, además, se pueden reconocer los parámetros de circuitos más comunes directamente del gráfico. En la región de altas frecuencias (hacia la izquierda) se puede obtener el valor de la resistencia de la solución.

Por otro lado, en la región de bajas frecuencias (hacia la derecha) se puede extraer el valor de la resistencia a la polarización. Cuanto mayor es este último valor, menor es la velocidad de corrosión, como se mostró en la ecuación 21. Se puede obtener importante información sobre el mecanismo por la respuesta en frecuencias del electrodo que se corroe.

En el presente trabajo se utilizó el circuito equivalente que se detalla en la Figura 18 para caracterizar la película pasiva.

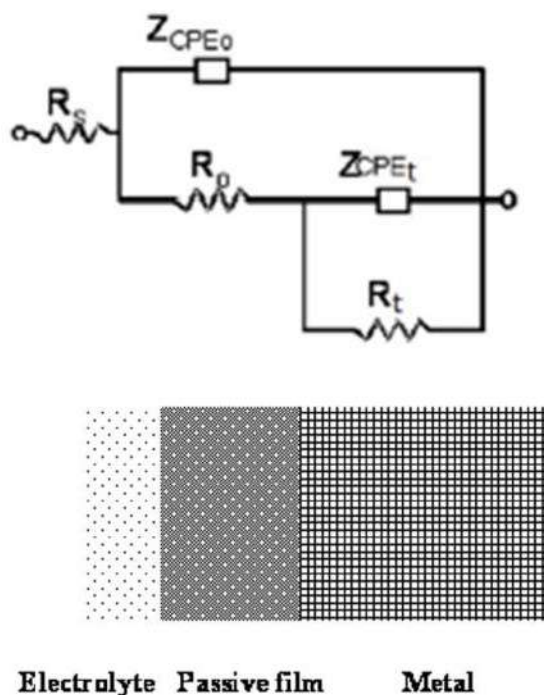


Figura 18. Circuito equivalente que modela la película pasiva en la superficie del metal.

En el cual:

- R_s representa la resistencia de la solución;
- R_0 y Z_{CPE0} la resistencia e impedancia de la película de óxido;
- R_t y Z_{CPEt} la resistencia e impedancia de la transferencia de carga en el metal.

Se obtuvieron a partir de estos ensayos los espectros de impedancia electroquímica. El barrido se realizó a frecuencias desde 2 kHz a 5 mHz, con una amplitud de 10 mV. El análisis de los datos obtenidos se realizó con el programa Z-View.

5.4.5. Ensayo de picado

El picado es una forma localizada de ataque que resulta en una penetración relativamente rápida en áreas pequeñas de la pieza. Se da como resultado de una falla en la película pasiva que se encuentra sobre el metal.

Uno de los iones que más induce el ataque localizado en acero de construcción es el cloruro. Este puede adsorberse en la superficie y acelerar las reacciones de corrosión por picado. Al competir con los iones oxhidrilos por la adsorción en la superficie del óxido, el cloruro aumenta la disolución localizada de la película pasiva, favoreciendo el inicio de la picadura. Sumado a

esto, el cloruro también compite con el oxhidrilo por la adsorción sobre la superficie del metal, lo que tiende a bloquear la repasivación de las picaduras una vez formadas [41]. En la Figura 19 se presenta la curva de polarización anódica típica, para el caso sin presencia de cloruro y con cloruro.

El ensayo de picado consiste en el análisis de la curva de polarización anódica. Se determina de la curva el potencial de picado (E_{pic}) definido como el potencial de ruptura localizada de la pasividad. Por debajo de este potencial no se encuentran picaduras, independientemente del tiempo de exposición del metal a dicho potencial. Por encima del E_{pic} aparece el picado, generalmente luego de un tiempo de inducción. Cuanto más positivo es este potencial, más resistente es la muestra analizada a la corrosión por picado. Este potencial es función de la composición del medio, de la temperatura, de la composición de la aleación, etc. [42].

Otro potencial característico asociado al fenómeno de picado es el potencial de repasivación (E_{prot}). Este potencial se define como el límite de potencial por debajo del cual el metal permanece pasivo en cualquier circunstancia, marcando la frontera entre la pasividad estable e inestable. A un potencial intermedio entre el E_{pic} y el E_{rep} no se forman nuevas picaduras, pero sí se desarrollan las ya existentes. Otro parámetro para destacar es la corriente de pasividad (I_{pas}). Este valor de densidad de corriente se encuentra entre E_{corr} y E_{pic} y corresponde a la región de pasividad. Las regiones de transpasividad, pasividad y actividad se ven representadas en la Figura 20.

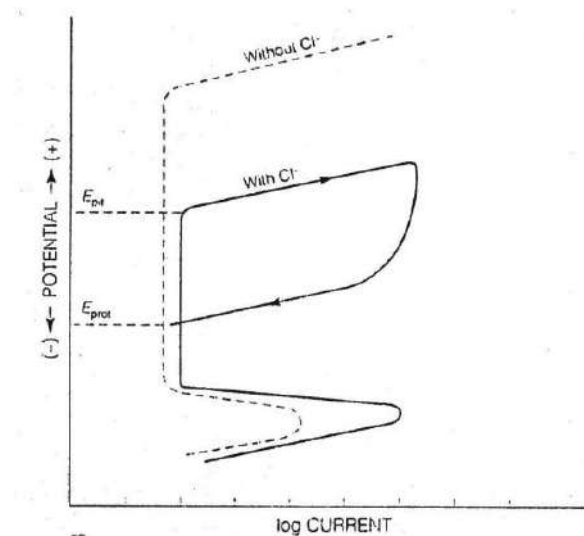


Figura 19. Ensayo de picado típico.

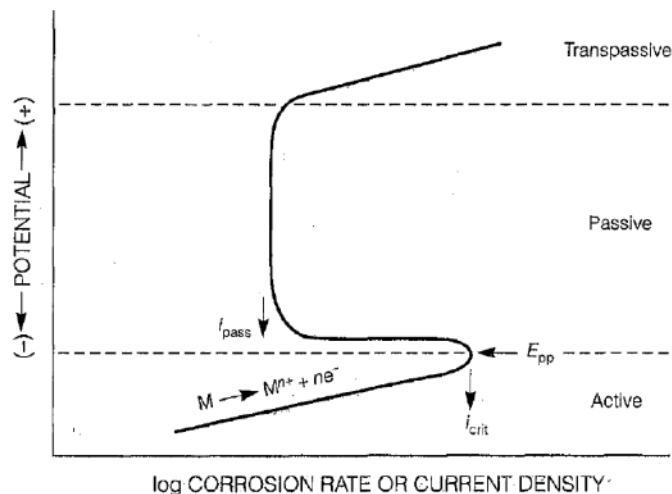


Figura 20. Curva de picado con zonas delimitadas

Para analizar la resistencia al picado de los electrodos, se realizaron las curvas de picado a una velocidad de ensayo de 0.1 mV s^{-1} hasta llegar a una densidad de corriente de $40 \mu\text{A cm}^{-2}$, donde se invirtió el barrido hasta alcanzar el E_{corr} . Se invierte el barrido a una densidad de corriente conveniente ($40 \mu\text{A cm}^{-2}$ en este caso) elegida para inducir un grado de ataque apropiado en los electrodos utilizados. La velocidad empleada es muy baja para obtener así un valor de potencial de picado confiable.

Todo el procedimiento se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM [43].

5.4.6. Ensayo de pérdida de peso

Mediante este ensayo se evalúa el rendimiento del inhibidor a tiempos de exposición largos.

Siguiendo los lineamientos de la norma ASTM [44] se utilizaron cupones en forma de discos pulidos hasta un grado de lija 120. Los discos, pulidos y secos, se pesaron y se sumergieron en soluciones de SAA y Si, según corresponda, durante un período de 24 h. Luego fueron inmersos en las soluciones que representan las distintas condiciones de exposición, colocando 3 cupones en cada contenedor. Los contenedores se mantuvieron a temperatura ambiente, con constante burbujeo de aire.

Una vez retirados los cupones luego de 60 días de exposición se realizó una inspección visual y registro fotográfico antes de proceder a la limpieza química. La limpieza química de los cupones se llevó a cabo para remover los productos de corrosión, utilizando una solución de ácido clorhídrico al 10%, luego neutralización con una solución saturada de bicarbonato de sodio y como último paso, alcohol. Una vez finalizada, se volvió a hacer un registro fotográfico de cada uno de los cupones.

Se procedió a pesar nuevamente cada cupón y se cuantificó entonces la pérdida de masa de cada uno de ellos.

Para el cálculo del porcentaje de inhibición se empleó la ecuación 22, que relaciona la masa obtenida sin inhibidor con la masa resultante del ensayo con inhibidor.

$$\%inh = \left(1 - \left(\frac{mci}{msi}\right)\right) * 100 \quad (\text{ec.22})$$

Donde:

msi: es la masa del cupón sin inhibidor. (Se utiliza la masa de la condición blanco, grupo 8 de ensayos)

mci: es la masa del cupón con inhibidor.

Se ensayaron 24 cupones, que fueron organizados en 8 grupos de 3, como se detalla en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de ensayos de pérdida de peso.

Grupo	Envejecimiento 24 h	Solución 60 días
1	Si	SAA + Cl ⁻ + NO ₂ ⁻ 0.025 mol L ⁻¹
2	Si	SAA + Cl ⁻ + NO ₂ ⁻ 0.05 mol L ⁻¹
3	Si	SAA + Cl ⁻ + NO ₂ ⁻ 0.1 mol L ⁻¹
4	Si	SAA + Cl ⁻
5	SAA	SAA + Cl ⁻ + NO ₂ ⁻ 0.025 mol L ⁻¹
6	SAA	SAA + Cl ⁻ + NO ₂ ⁻ 0.05 mol L ⁻¹
7	SAA	SAA + Cl ⁻ + NO ₂ ⁻ 0.1 mol L ⁻¹
8	SAA	SAA + Cl ⁻

Se tomaron datos de investigaciones realizadas previamente para los casos de ensayo en solución de SAA+Cl, sin concentración de inhibidor [45].

5.4.7. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural del material o compuesto analizado permitiendo así su identificación. Es una técnica no destructiva, que se realiza directamente sobre el material a analizar y no conlleva alteración de la superficie donde se realiza el análisis.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y examinar luego la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh, y no aporta información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales le corresponderá un valor determinado de energía molecular. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la Figura 21.

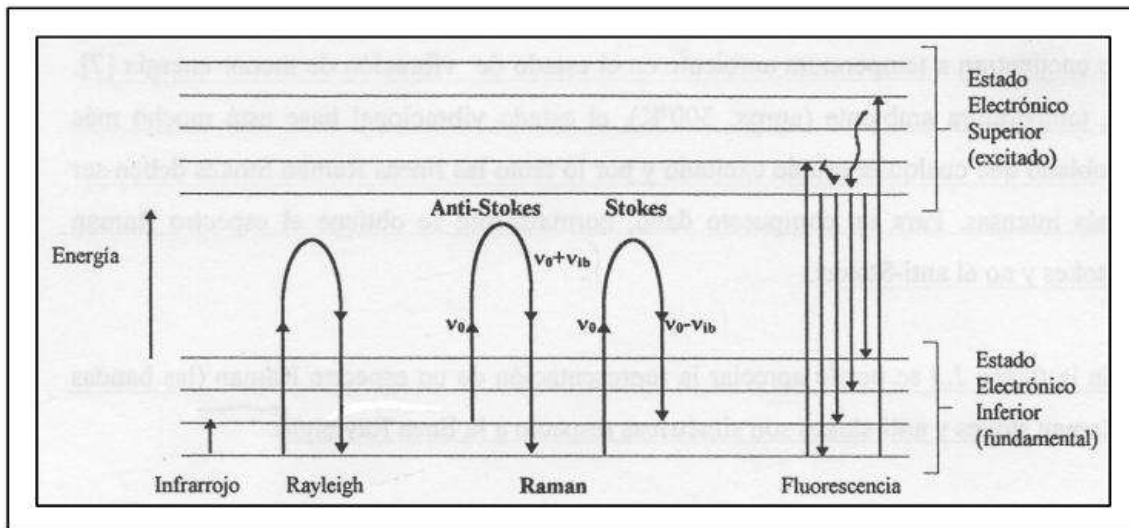


Figura 21. Diagrama energético en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

La Figura 22 ilustra la configuración del ensayo Raman. La fuente es un rayo láser que, previo a incidir sobre la muestra, pasa a través de un filtro que deja pasar solo la frecuencia de excitación. La radiación dispersada es recolectada por una lente y filtrada por un monocromador. El dispositivo de carga acoplada (CCD) captura el espectro dispersado completo dado por las señales del monocromador y las digitaliza.

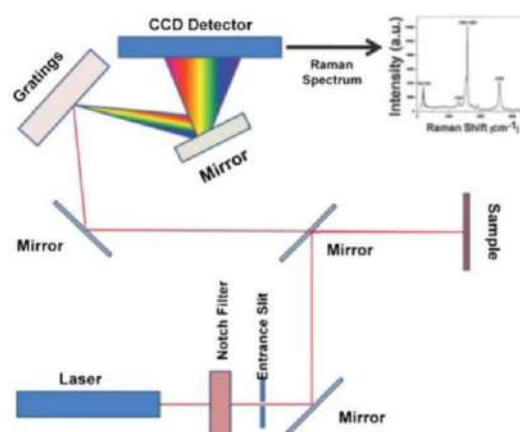


Figura 22. Esquema de la configuración de un ensayo Raman.

Se registraron espectros Raman para caracterizar los productos de corrosión después de inducir el proceso de picado por polarización anódica.

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando una microsonda Invia Reflex Raman confocal con un láser de 785 nm al 10% de su intensidad y con 10 segundos de exposición, 3 acumulaciones y empleando un objetivo de 50X. Se tomaron espectros en distintas zonas de las superficies en donde se observaron productos de corrosión.

En la Tabla 4 se presentan las bandas características para los compuestos de interés. Se resaltan en negrita las bandas más intensas.

Tabla 4. Bandas características Raman de compuestos a base de hierro y silicio [46] [47] [48] [49].

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

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

En la Figura 23 se presenta la voltametría cíclica característica de acero al carbono en solución SAA. Los electrodos se confeccionaron a partir de barras comerciales empleadas en la industria de la construcción. Por eso, es un ensayo usual llevado a cabo con todos los electrodos de trabajo a fin de controlar la homogeneidad en la composición del acero y la ausencia de crevice.

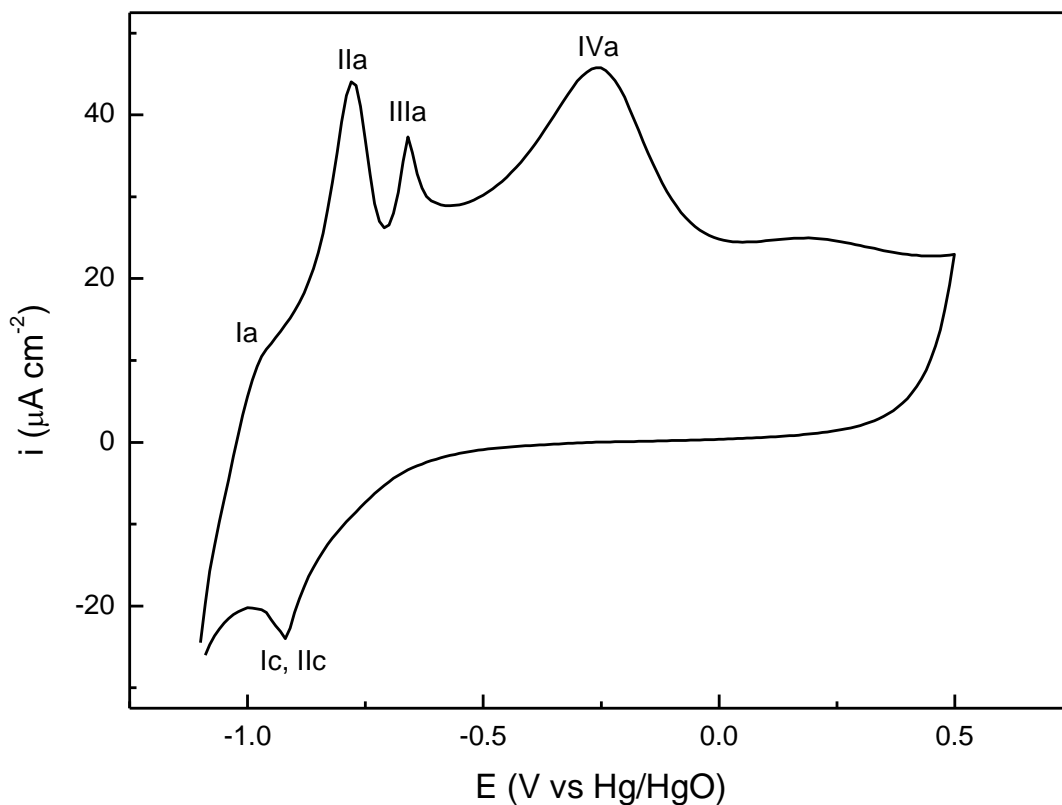
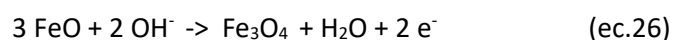
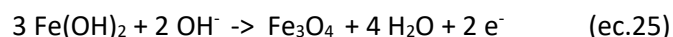
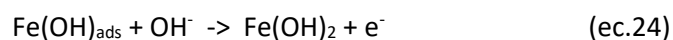


Figura 23. Voltametría cíclica de acero al carbono en SAA. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}

En la Figura 23 se puede observar un comportamiento típico del acero al carbono en soluciones alcalinas. Todos los electrodos evaluados presentaron este comportamiento, lo que indica que la composición del acero no presenta contaminantes y que es similar comparando los distintos electrodos preparados [3]. Al obtener una curva sin ninguna anomalía (comportamiento no resistivo y corrientes de pasividad menores a $50 \mu\text{A cm}^{-2}$) se descarta que puedan existir imperfecciones en la interfaz metal-resina como, por ejemplo, crevice [50]. Por lo tanto, se puede proceder con los siguientes ensayos electroquímicos tales como EIS, curvas de polarización anódica, etc. Este es un ensayo de control al que fueron sometidos todos los electrodos que se prepararon y usaron en el presente trabajo.

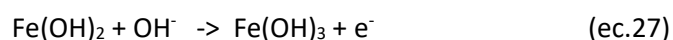
La evolución de la densidad de corriente en función de potencial, presentado en la Figura 23, da lugar a picos que pueden asignarse a diferentes procesos durante la formación de la película pasiva [51].

El primer pico anódico a $-0.92 \text{ V}_{\text{MOE}}$ (Ia) se atribuye a la oxidación del hidrogeno atómico generado durante el proceso de pre-reducción catódica. El pico IIa, a $-0.74 \text{ V}_{\text{MOE}}$ se puede asociar con la formación de especies de Fe(II) y Fe(III) hidratadas y eventualmente magnetita (Fe_3O_4). Las reacciones vinculadas a la formación de estos compuestos son:



Estas reacciones indican la transición de una disolución activa a un estado de pasividad del acero. El hierro en la magnetita está presente en diferentes estados de oxidación ya que es un óxido compuesto por wüstita (FeO) y hematita (Fe₂O₃) y cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con estructura de espinela inversa.

El pico IIIa a -0.6 V_{MOE} puede ser atribuido a la formación de maghemita (Fe(OH)₃) y/o goethita (α- ó δ-FeOOH) a partir de la oxidación de la magnetita. Esto tiene lugar a partir de las siguientes reacciones:



El último pico de la rama anódica (IVa) a -0.3 V_{MOE} podría deberse a la conversión de Fe(OH)₂ en especies de hidróxido y oxo-hidróxido de Fe(III) distintas a las que se observan en IIIa, como Fe(OH)₃ o γ-FeOOH.

Al invertir el barrido, se observan picos correspondientes a la reducción de Fe(III) y Fe(II) a -0.69 (Ic) y -0.89 (IIc), respectivamente. En este caso, se observan ambos picos superpuestos en la voltametría.

Puede verse que la carga catódica total resulta menor que la anódica. Esto puede atribuirse al hecho de que todas las especies formadas durante el barrido anódico no logran ser reducidas en el barrido catódico.

Se resumen en la Tabla 5 las asignaciones correspondientes a los picos de las curvas.

Tabla 5. Bandas características Raman de compuestos a base de hierro y silicio.

Pico	Asignación
Ia -0.92 V	Oxidación H atómico
IIa -0.74 V	Fe (II); Fe(III); Fe ₃ O ₄
IIIa -0.6 V	Fe(OH) ₃ y/o α- ó δ-FeOOH
IVa -0.3 V	Fe(OH) ₃ o γ-FeOOH
Ic -0.69 V	Reducción Fe(III)
IIc -0.89 V	Reducción Fe(II)

6.2.RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp)

Para estudiar la resistencia a la corrosión generalizada se analiza la resistencia a la polarización. Estos ensayos se llevaron a cabo siguiendo las condiciones detalladas en la sección 4.4.3.

Según lo establecido en la bibliografía se puede afirmar que aquellos valores de $R_p \geq 100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ son típicos del acero en estado pasivo, en tanto que aquellos resultados menores a $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ están relacionados a un acero en estado activo del acero [52].

Para todos los ensayos estudiados con presencia de nitritos se obtuvieron valores superiores a $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, lo que indica que el acero se encuentra en estado pasivo en esas condiciones.

Por otro lado, en el caso de la condición de 24hSAA-2hSAA+Cl, los valores de R_p obtenidos fueron de $66,0 \pm 10,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, lo que indica que la pasividad se encuentra comprometida.

6.3.ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los ensayos de impedancia electroquímica realizados sobre las muestras en las distintas condiciones estudiadas dan lugar a los gráficos de Nyquist y Bode que se presentan en las Figuras 24 a 29. En estas figuras los puntos representan los datos experimentales y las líneas representan el ajuste utilizando el circuito equivalente presentados en la Figura 18 de la sección 4.4.4.

En las Figuras 24, 25 y 26, se realiza una comparación entre los resultados obtenidos en los ensayos realizados sin inhibidor y aquellos realizados con la dosis de inhibidor más alta estudiada.

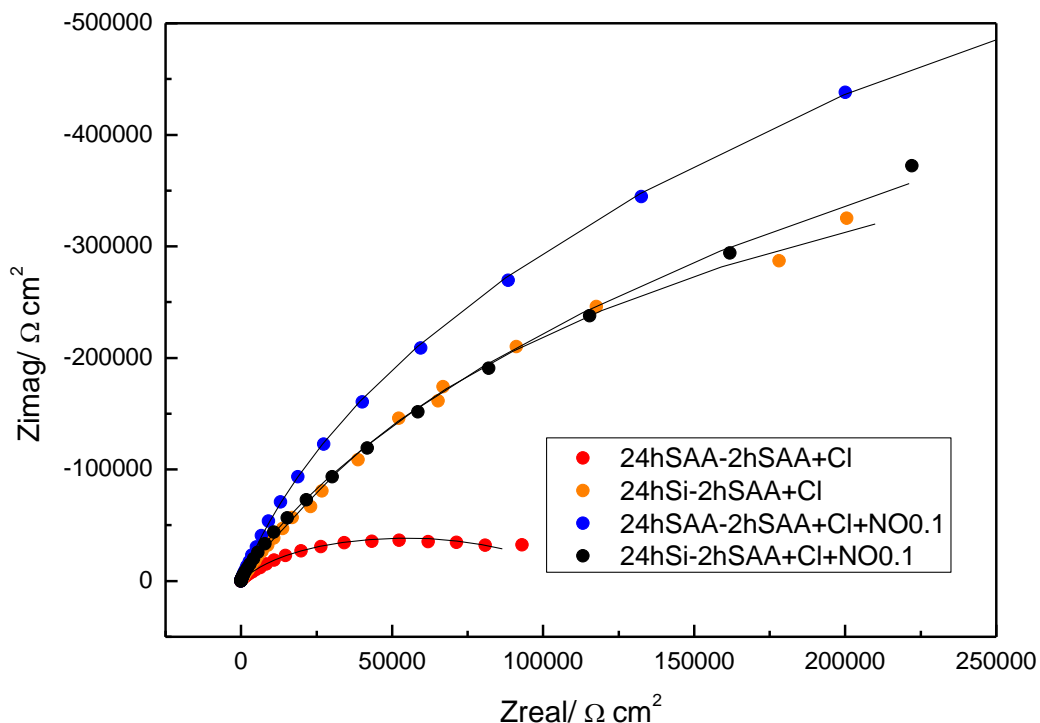


Figura 24. Diagrama de Nyquist de acero al carbono pretratado 24 h y expuesto a 2hSAA+Cl, con y sin 0.1 mol L^{-1} de inhibidor.

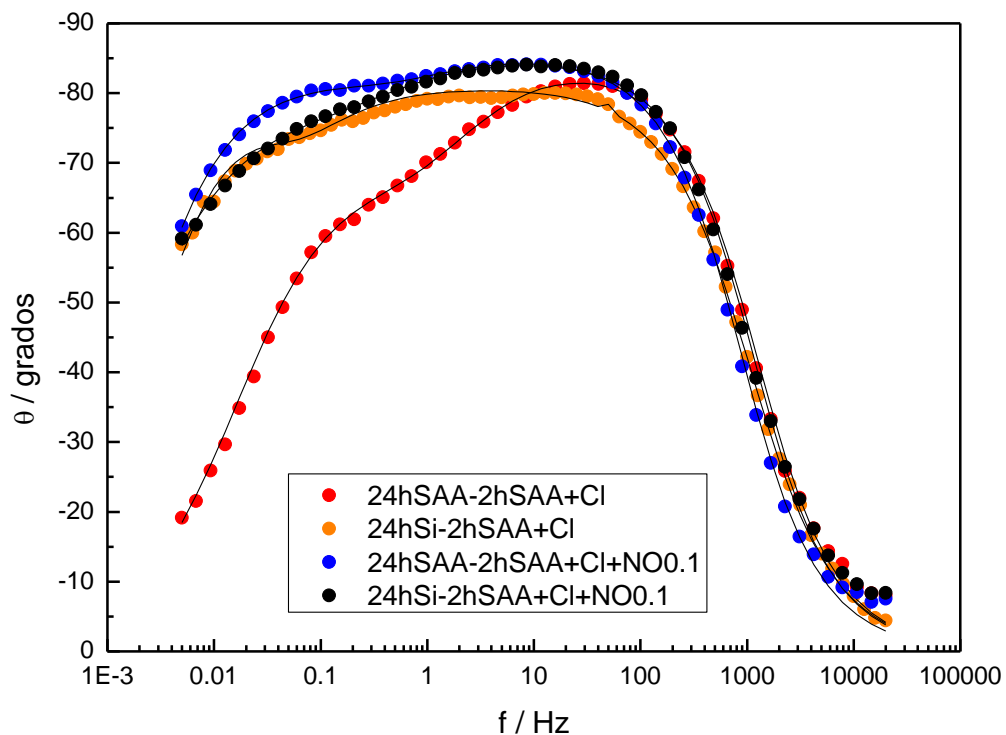


Figura 25. Diagrama de Bode de fase vs log frecuencia de acero al carbono pretratado 24 h y expuesto a 2h SAA+Cl, con y sin 0.1 mol L⁻¹ de inhibidor.

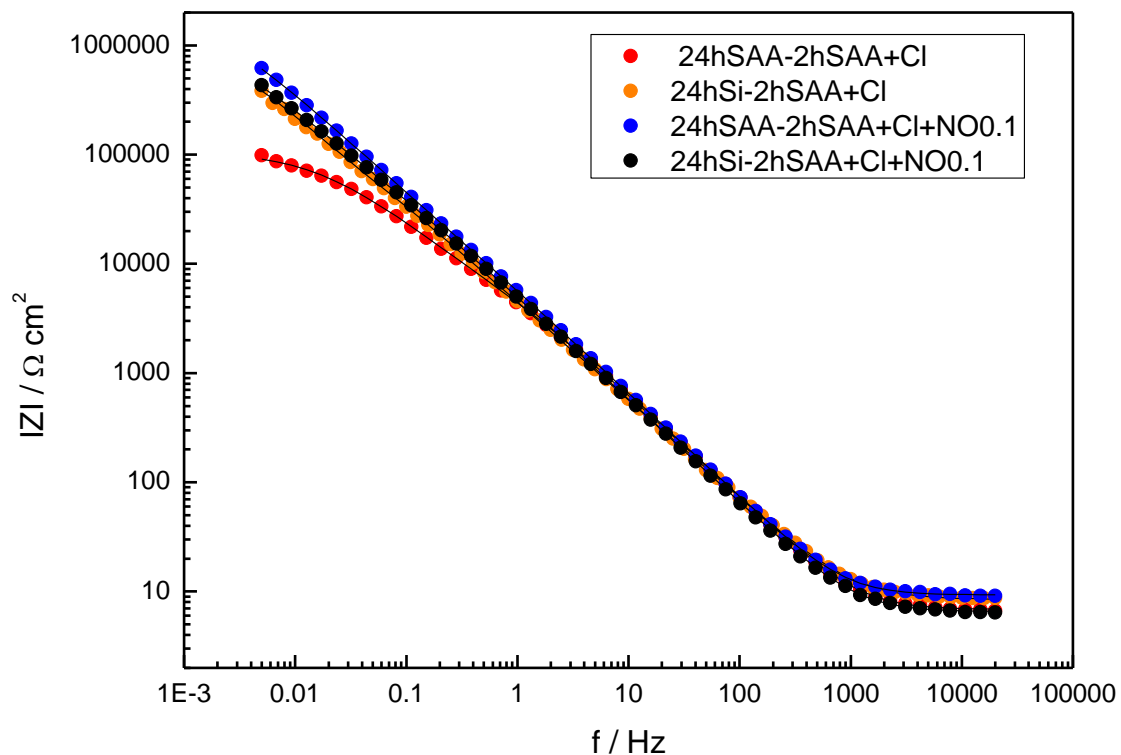


Figura 26. Diagrama de Bode de log |Z| vs log frecuencia de acero al carbono pretratado 24 h y expuesto a 2 h SAA+Cl, con y sin 0.1 mol L⁻¹ de inhibidor.

Los gráficos obtenidos permiten realizar varios análisis destacables. En los diagramas de Nyquist se observa una forma de semicírculo achatado, lo que sugiere la presencia de más de una constante de tiempo. La primera constante de tiempo se asocia a la presencia de una película pasiva, y la segunda a la disolución del metal [53] [54] [55].

En cuanto a los gráficos de Bode de fase vs log frecuencia se puede observar que el máximo de la curva es ancho. Esto hace referencia a la existencia de dos máximos superpuestos y se verifica lo observado en el diagrama de Nyquist. Esto justifica el uso de dos constantes de tiempo en el circuito equivalente, presentado en la Figura 18 de la Sección 4.4.4. Este circuito incluye dos constantes de tiempo, cada una asociada a una resistencia y una capacidad en paralelo. La primera constante de tiempo corresponde a la presencia de una película pasiva compacta, mientras que la segunda está relacionada con el proceso de disolución activa del metal. Cada constante de tiempo genera un máximo de 90° en un rango específico de frecuencias. Es por esto que el observar dos máximos superpuestos es un indicio de que la película pasiva está presente.

Cabe destacar que en la condición 24hSAA-2hSAA+Cl, se observa un máximo, pero no tan ancho como el observado para las otras condiciones presentadas en la Figura 25. Esto podría indicar, a diferencia de en las otras condiciones, que la película pasiva es muy porosa y poco protectora.

El uso de dos constantes de tiempo es típico de electrodos que contengan una capa de óxido sobre su superficie [2].

Además, se observa que, con el mayor contenido de inhibidor, el ángulo del máximo tiende a valores más cercanos a 90°, lo que refleja el carácter capacitivo de la película de óxido [56].

Por otro lado, en el diagrama de Bode presentado en la Figura 26 se cumple que en los ensayos realizados con la mayor concentración de inhibidor (0.1 mol L⁻¹), el módulo de Z alcanza valores mayores. Este valor es un indicador de la resistencia total del sistema. Valores altos de impedancia implican que la película formada en estos casos es más resistiva y protectora que la formada en ausencia de inhibidor [35].

Los parámetros más relevantes luego del ajuste con el circuito equivalente se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros optimizados que ajustan los datos de las Figuras 24, 25 y 26 al circuito equivalente propuesto en la Figura 18.

	Sin inhibidor		NO = 0.1 mol L ⁻¹	
	24hSAA-2hSAA+Cl	24hSi-2hSAA+Cl	24hSAA-2hSAA+Cl+NO	24hSi-2hSAA+Cl+NO
$R_s/\Omega\text{cm}^2$	6.8	8.4	9.3	6.5
$Q_o/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	32.3	42.6	29.9	34.8
n_o	0.93	0.90	0.95	0.95
$R_o/k\Omega\text{cm}^2$	8.6	240.0	62.7	66.2
$Q_t/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	33.8	17.9	5.3	9.5

n_t	0.69	0.99	0.76	0.67
$R_t/k\Omega\text{cm}^2$	101	670.2	1652	1398
Chi square	0.001	0.001	0.001	0.001

Se observa que en todos los casos los valores de pseudo-capacitancia (Q_0) son cercanos a $50 \mu\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^N$, valor que es característico de la existencia de una película pasiva. Sumado a esto, otro aspecto que indica comportamiento capacitivo, característico de la película pasiva, es el hecho de que los valores obtenidos de n_0 fueron cercanos a 1 [57].

Asímismo, deben ser analizados los valores de resistencia de la película pasiva (R_0) y resistencia a la transferencia de carga (R_t). Al comparar los valores de R_0 y R_t , se observa que la película pasiva formada en la condición 24hSAA-2hSAA+Cl es menos protectora que en los otros casos. [58] [2]. Esto se condice con lo observado anteriormente del diagrama de Bode presentado en la Figura 25.

Se observa que la condición 24hSi-2hSAA+Cl presenta valores de R_0 y R_t mayores que aquella en que el pretratamiento se realizó en SAA. En el caso en particular de R_t , su valor se incrementa 6 veces. Esto indicaría que el pretratamiento con silicatos influye positivamente en la densidad y espesor de la película pasiva formada. [2]

Al analizar las condiciones 24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.1 y 24hSi-2hSAA+Cl+NO0.1 se observa que presentan los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_t) más altos. Ambas superficies se encuentran pasivas, con valores semejantes de R_0 y R_t . Se ve que las diferencias con y sin pretratamiento no son significativas a tiempos cortos de exposición.

Por otro lado, se realiza la comparación de la concentración más alta y la más baja utilizadas de inhibidor, obteniendo los gráficos de Nyquist y Bode presentados en las Figuras 27, 28 y 29.

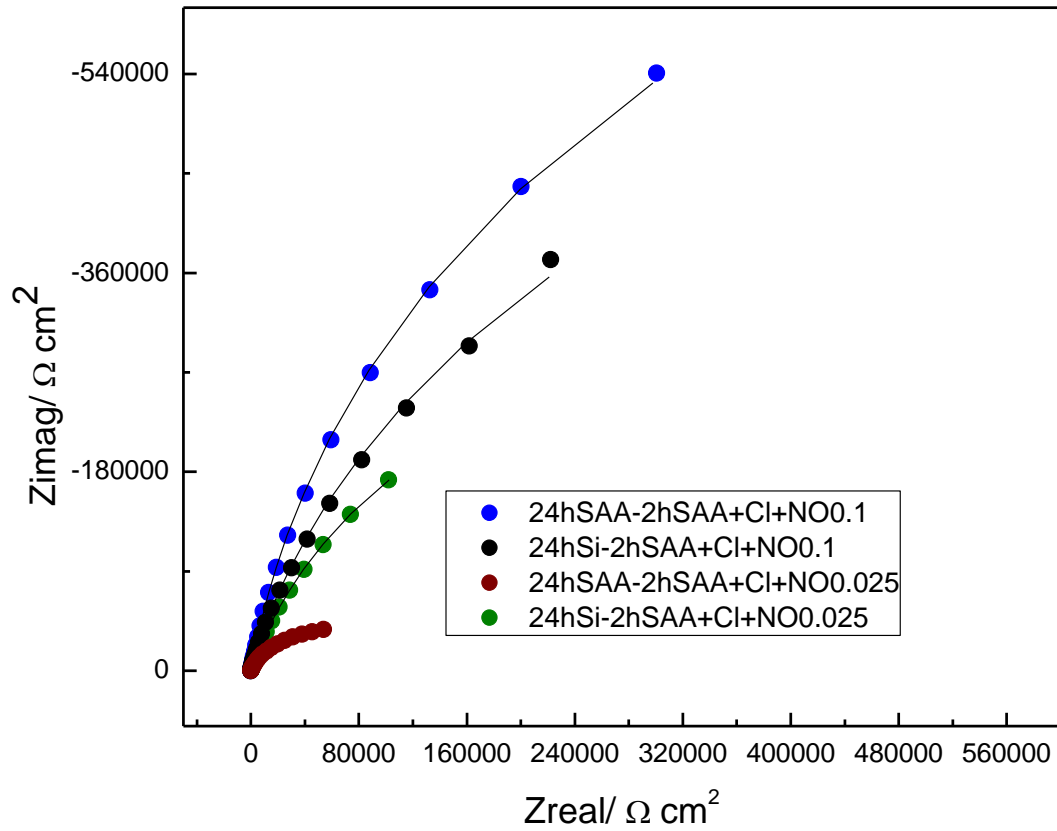


Figura 27. Diagrama de Nyquist de Z imaginario vs Z real de acero al carbono pretratado 24 h y expuesto a 2 h SAA+Cl, con 0.1 mol L⁻¹ y 0.025 mol L⁻¹ de inhibidor.

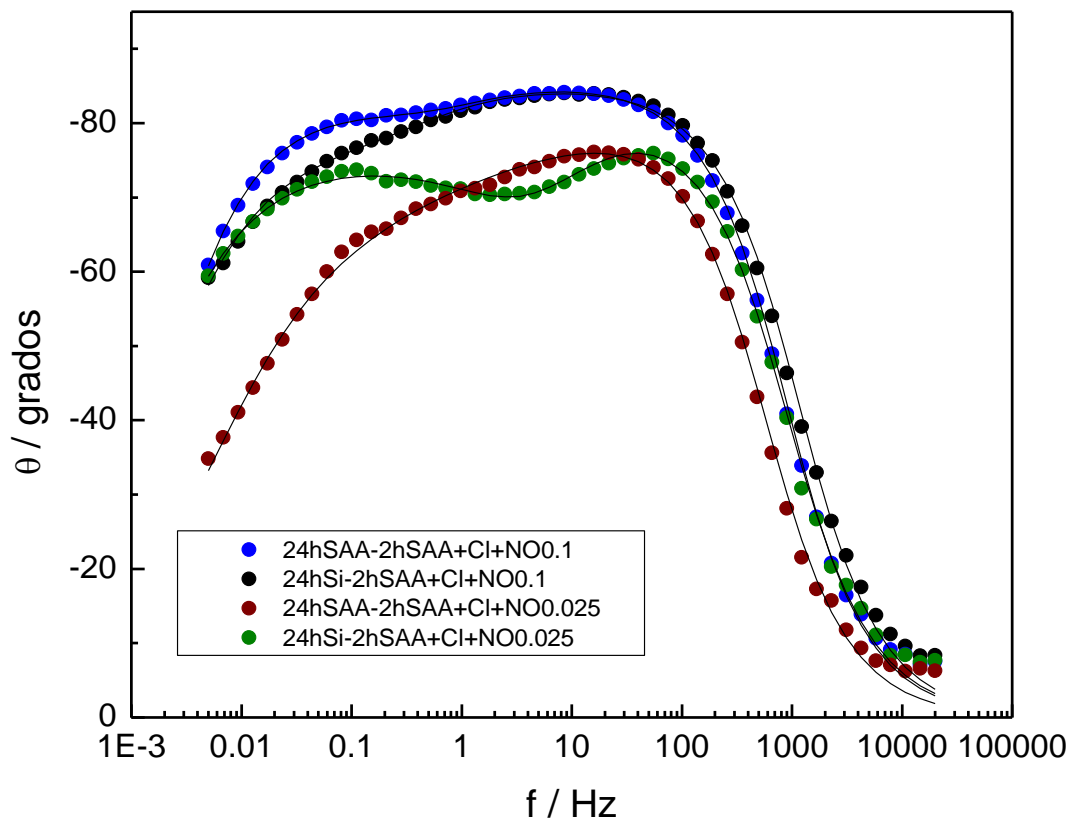


Figura 28. Diagrama de Bode de fase vs log frecuencia de acero al carbono pretratado 24 h y expuesto a 2h SAA+Cl, con 0.1 mol L^{-1} y 0.025 mol L^{-1} de inhibidor.

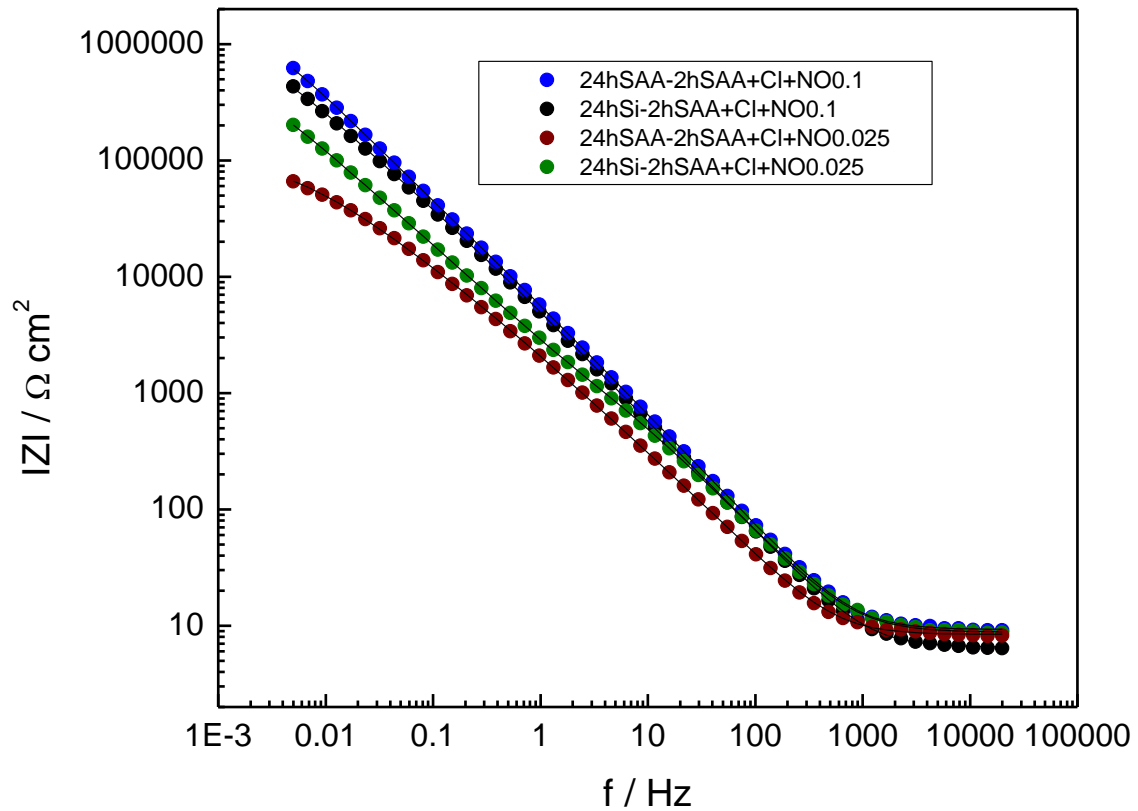


Figura 29. Diagrama de Bode de $\log |Z|$ vs log frecuencia de acero al carbono pretratado 24h y expuesto a 2h SAA+Cl, con 0.1 mol L^{-1} y 0.025 mol L^{-1} de inhibidor.

El análisis de estos gráficos se corresponde con el realizado previamente en esta misma sección de las Figuras 24, 25 y 26.

La forma de semicírculo achatado de los diagramas de Nyquist permanece en todas las condiciones, indicando la existencia de más de una constante de tiempo.

Además, el máximo del gráfico de fase en función del logaritmo de la frecuencia se mantiene ancho en todas las condiciones, lo que sugiere que se observan dos máximos superpuestos, cada uno asociado a una constante de tiempo distinta. Esto confirmaría la presencia de la película pasiva también en las condiciones 24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.025 y 24hSi-2hSAA+Cl+NO0.025.

Los valores de $|Z|$ son mayores en las condiciones con 0.1 mol L^{-1} de inhibidor que en aquellas que cuentan con 0.025 mol L^{-1} . Esto confirmaría que la película formada en el primer caso es más protectora que la obtenida con el menor contenido de nitritos en solución.

Se presentan en la Tabla 7 los parámetros más relevantes luego del ajuste con el circuito equivalente.

Tabla 7. Parámetros optimizados que ajustan los datos de las Figuras 27, 28 y 29 al circuito equivalente propuesto en la Figura 18.

	I = 0.1 mol L⁻¹		NO = 0.025 mol L⁻¹	
	24hSAA-2hSAA+Cl+I	24hSi 2hSAA+Cl+I	24h SAA 2h SAA+Cl+NO	24h Si 2h SAA+Cl+NO
R_s/Ωcm²	9.3	6.5	8.3	8.8
Q_o/μΩ⁻¹cm⁻²S^N	29.9	34.8	67.8	41.4
n_o	0.95	0.95	0.91	0.90
R_o/kΩcm²	62.7	66.2	1.76	2.2
Q_t/μΩ⁻¹cm⁻²S^N	5.3	9.5	56.8	38.9
n_t	0.76	0.67	0.60	0.76
R_t/kΩcm²	1652	1398	117.3	775.9
Chi square	0.001	0.001	0.001	0.001

Como se observó anteriormente, los valores de Q_o son cercanos a 50 μΩ⁻¹ cm⁻² S^N y los valores obtenidos de n_o son cercanos a 1. Esto indica nuevamente la presencia de un film pasivo en la superficie de todos los electrodos ensayados.

Aunque el acero se mantiene en estado pasivo en todas las condiciones, los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_t) son más bajos para las condiciones con la menor concentración de inhibidor (0.025 mol L⁻¹). Comparando ambas condiciones (24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.025 y 24hSi-2hSAA+Cl+NO0.025), el ensayo sin pretratamiento con silicatos mostró el valor más bajo de R_t, lo que sugiere que la presencia de silicatos durante el pretratamiento contribuye a mejorar la protección de la película pasiva, aun cuando se emplea la menor dosis de nitrito.

En concordancia con lo analizado anteriormente, en el ensayo realizado con la mayor proporción de inhibidor se obtienen valores mayores de R_o y R_t, y menores de Q_o junto a valores de n_o cercanos a 1, lo que implica la existencia de una película pasiva más protectora.

6.4. ENSAYO DE PICADO

Para evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada se realizaron curvas de polarización anódica tal como se describió en la sección 4.4.5. Los experimentos fueron realizados en diferentes condiciones según lo indicado en la Tabla 2 en la Sección 4.2. Para cada condición, se realizaron 3 ensayos como mínimo, mostrando el comportamiento más representativo de cada uno de ellos y valores promedio en las Tablas 8 y 9.

Las condiciones con 0.025 mol L⁻¹ de inhibidor y con 0.05 mol L⁻¹ no presentan grandes diferencias entre sí, por lo que se presentan a continuación los resultados más representativos obtenidos con las concentraciones de inhibidor extremas (0.025 mol L⁻¹ y 0.1 mol L⁻¹).

Los parámetros electroquímicos más relevantes, como la densidad de corriente de pasividad (I_{pas}), el potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de picado (E_{pic}) fueron obtenidos a partir de las curvas de polarización anódicas (Figura 30) y se presentan en la Tabla 8.

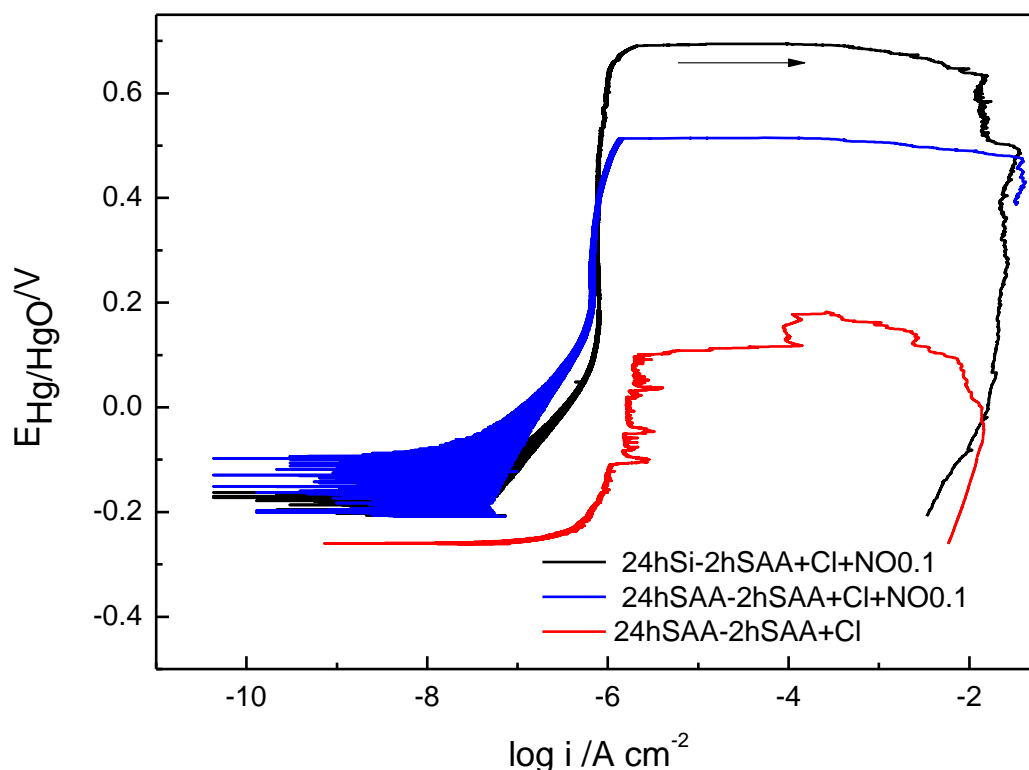


Figura 30. Curvas de picado realizadas con una concentración 0.1 mol L^{-1} de inhibidor, comparadas con el caso base sin inhibidor. (Velocidad de barrido 0.1 mV s^{-1})

Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódicas.

Pretratamiento	Ensayo 2 h SAA + Cl + NO (NO / mol L ⁻¹)	E_{corr} (mV)	E_{pic} (mV)	I_{pas} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
24 h SAA	0	-325 ± 82	34 ± 108	2.3 ± 0.8
24 h SAA	0.1	-199 ± 35	567 ± 87	0.7 ± 0.2
24 h Si	0.1	-245 ± 29	669 ± 62	0.6 ± 0.1

La curva de polarización obtenida en 24hSAA-2hSAA+Cl presenta el potencial de picado más bajo, junto con la corriente de pasividad (I_{pas}) más alta. Esto indicaría menor resistencia frente al ataque localizado de la película pasiva de la superficie del metal. Como es de esperar para la situación donde no hay presencia de nitritos ni silicatos que puedan inhibir la corrosión, estas dos características indican que es el caso más susceptible a sufrir ataque localizado.

Al incorporar la dosis más alta de inhibidor (0.1 mol L^{-1}) a la solución, se observa una gran mejora en el comportamiento del acero. Se evidencia una zona de pasividad donde la densidad de

corriente de pasivación (I_{pas}) es baja respecto a la condición blanco. También se ve un aumento de E_{corr} y E_{pic} . Sin embargo, todas las muestras presentan corrosión localizada sin un potencial de re-pasivación definido.

El pretratamiento realizado con iones silicato mejora la resistencia al picado ya que E_{pic} se ennoblesce y la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$ aumenta respecto a 24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.1. El pretratamiento de 24 horas en la solución de iones silicato muestra entonces un buen desempeño en la protección de los electrodos contra el ataque de iones cloruro, si bien tampoco hay evidencia de repasivación.

Las curvas de polarización anódicas correspondientes a la condición sin inhibidor y con la dosis más baja de inhibidor se presentan en la Figura 31.

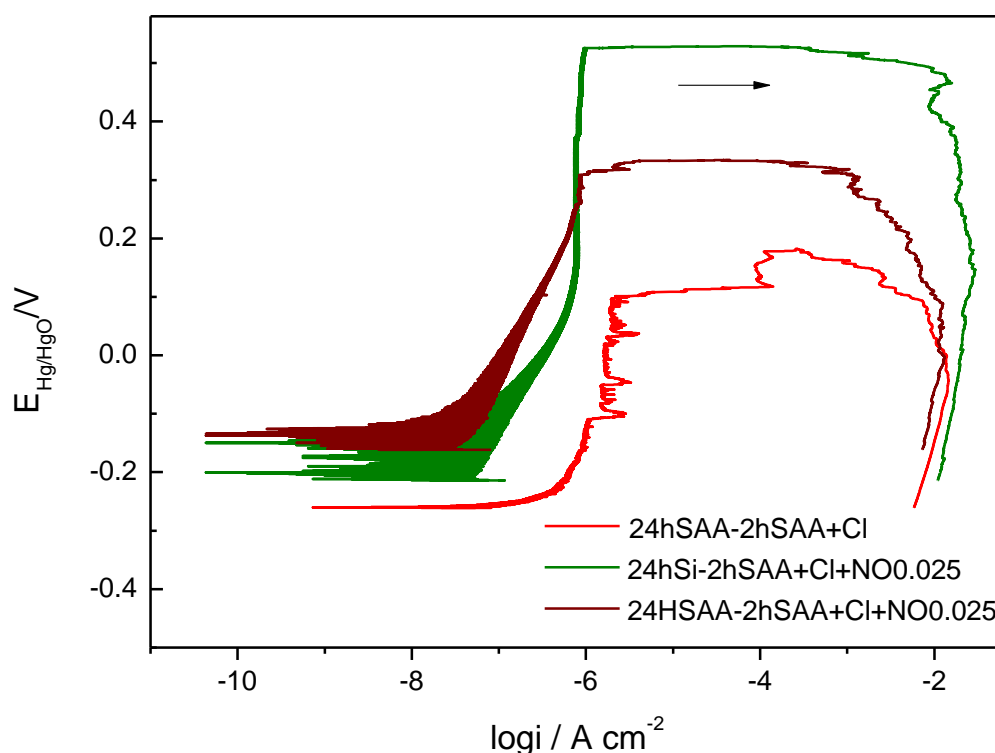


Figura 31. Curvas de picado realizadas con una concentración 0.025 mol L^{-1} de inhibidor, comparadas con el caso base sin inhibidor. (Velocidad de barrido 0.1 mV s^{-1})

La Tabla 9 detalla los parámetros electroquímicos más relevantes (E_{corr} , E_{pic} e I_{pas}) correspondientes a las condiciones 24hSAA-2hSAA+Cl, 24hSAA-2hSAA+Cl+0.025 y 24hSi-2hSAA+Cl+NO0.025.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódicas.

Pretratamiento	Ensayo 2 h SAA + Cl + NO (NO / mol L ⁻¹)	E_{corr} (mV)	E_{pic} (mV)	I_{pas} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
24 h SAA	0	-325 ± 82	34 ± 108	2.3 ± 0.8

24 h SAA	0.025	-212 ± 56	225 ± 110	0.4 ± 0.5
24 h Si	0.025	-219 ± 15	567 ± 60	0.8 ± 0.3

En este caso, en el que se estudiaron concentraciones más bajas de inhibidor (0.025 mol L^{-1}), también se evidencia un incremento en el E_{pic} y una disminución de la I_{pas} respecto a la condición blanco (24hSAA-2hSAA+Cl).

Si bien la dosis más baja de inhibidor, combinada con el pretratamiento con iones silicato produce un ennoblecimiento en el E_{pic} , su valor no es superior al registrado en 24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.1.

A medida que aumenta la concentración de iones nitrito se observa un aumento del potencial de picado (E_{pic}). La corriente de pasividad se mantiene baja con cualquiera de las dosis estudiadas.

En ninguna de las curvas obtenidas se pudo apreciar repasivación de las picaduras. Investigaciones previas, sostienen que para que ocurra repasivación es necesario trabajar con dosis más altas de nitritos (superiores a 0.2 mol L^{-1}). [2]

El aspecto macroscópico de los electrodos luego de los ensayos de picado se puede observar en la Figura 32.

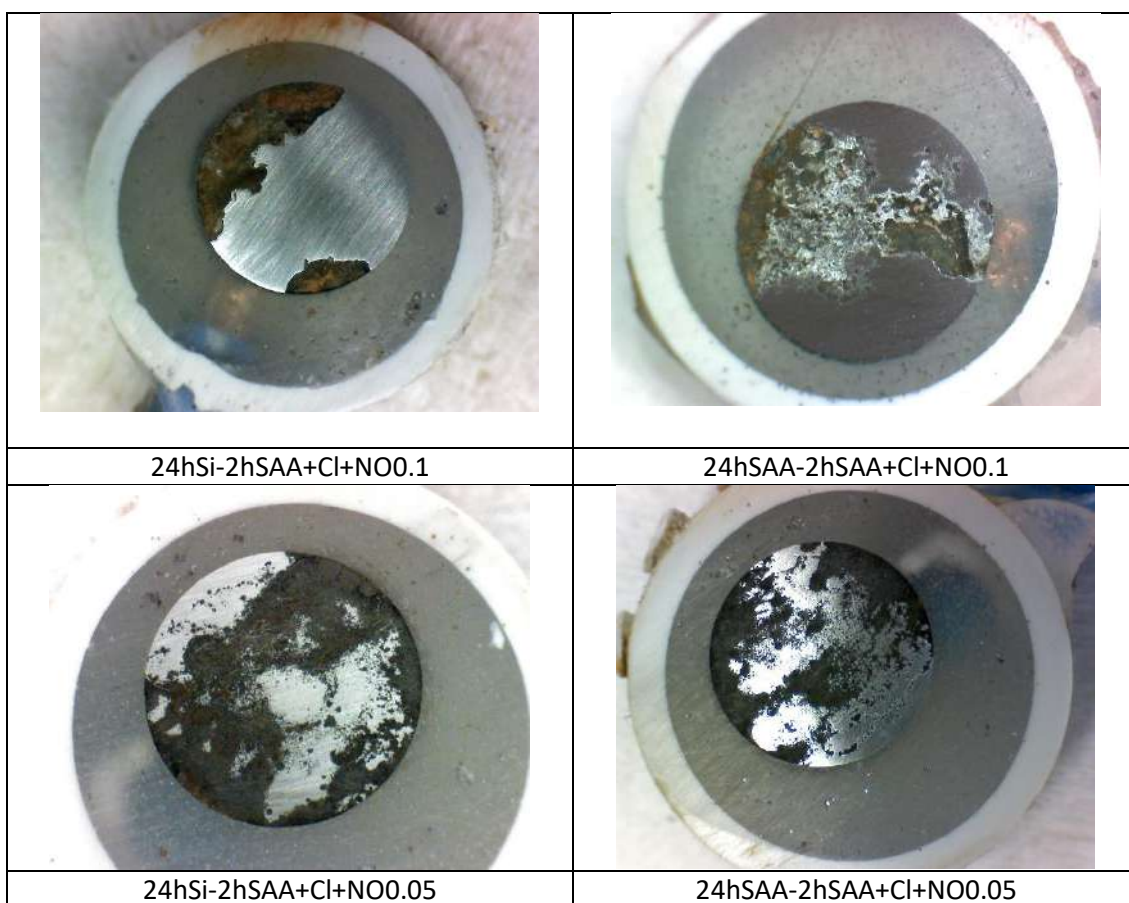
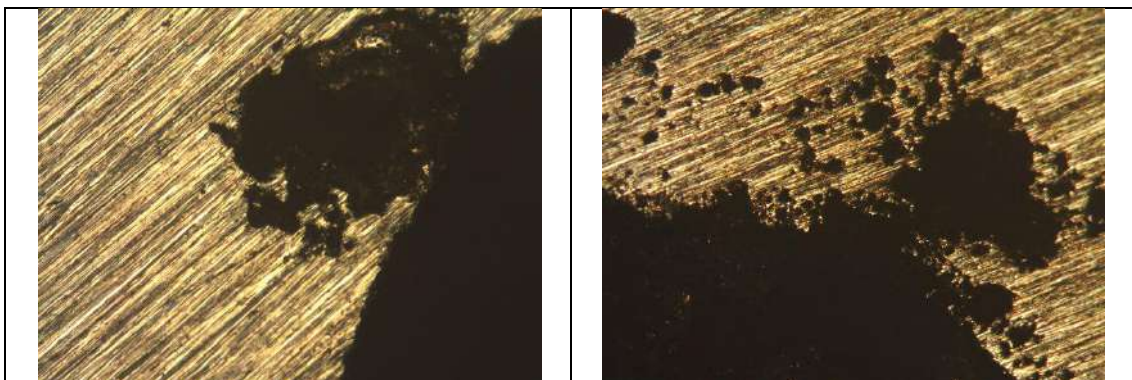




Figura 32. Aspecto macroscópico de los electrodos luego de ensayo de picado.

Se ve en las imágenes de la Figura 32 que todos los electrodos ensayados sufrieron ataque localizado. La posibilidad de que haya ocurrido corrosión por rendija (crevice) fue descartada al evaluar los electrodos realizando las correspondientes voltametrías. En general, el ataque es extenso, por lo que es difícil identificar dónde comienza.

Se presentan a continuación en la Figura 33 las micrografías más representativas de los electrodos luego de ser pretratados y sometidos a los diferentes ensayos de picado.



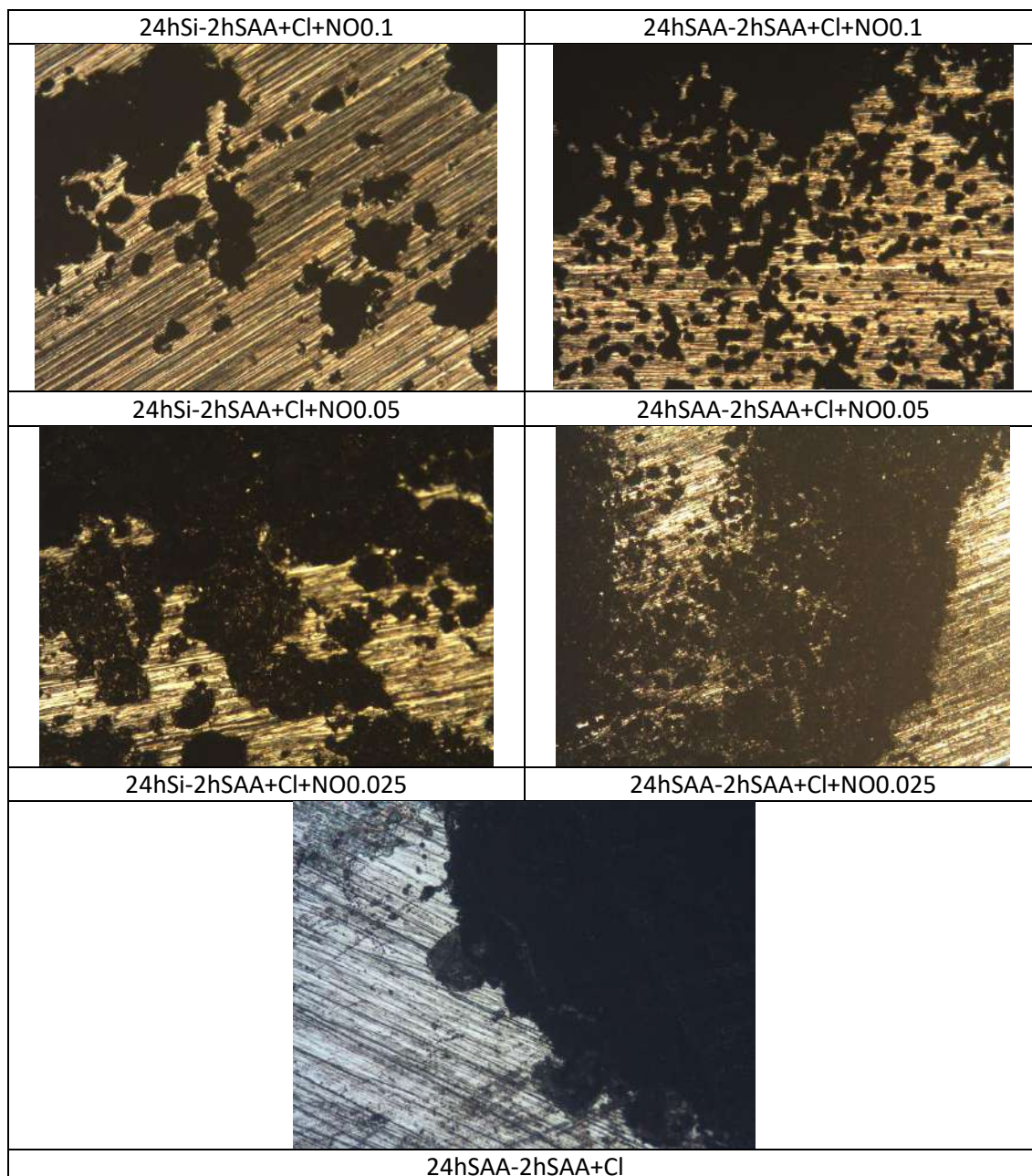


Figura 33. Micrografías de las superficies luego del ensayo de picado. (50x)

En forma general, se puede ver en la Figura 33 que la morfología de las picaduras es irregular, con pequeñas y grandes picaduras a su alrededor. En algunos casos, también se observan ramificaciones que unen algunas de ellas.

6.5. ENSAYO DE PÉRDIDA DE PESO

Si bien las curvas de polarización anódicas permiten obtener parámetros de interés realizando comparaciones con ensayos acelerados, es importante investigar el desempeño de los inhibidores a tiempo largos.

Luego de someter los cupones a su respectivo pretratamiento e inmersión durante 60 días en las soluciones de interés (según lo detallado en la sección 4.4.6), se procedió a pesarlos y fotografíarlos para analizar la morfología del ataque.

En la Tabla 10 se presentan los datos más representativos que describen el aspecto del ataque, la pérdida de masa y el porcentaje de inhibición de los ensayos realizados.

Tabla 10. Datos obtenidos a partir del ensayo de pérdida de peso en cupones expuestos 60 días.

Pretratamiento	60 días Solución de poros	Aspecto del ataque	Pérdida de masa (mg)	% Inhibición
24h SAA	SAA+Cl	Picado	158.7 ± 25.1	-
24h Si	SAA+Cl	Picado	41.2 ± 12.9	74.0
24h SAA	SAA+Cl+NO0.1	Picado	10.2 ± 4.9	93.1
24h Si	SAA+Cl+NO0.1	Sin ataque	1.2 ± 0.5	99.2
24h SAA	SAA+Cl+NO0.05	Picado	197.3 ± 25.4	-
24h Si	SAA+Cl+NO0.05	Picado	258.2 ± 15.3	-
24h SAA	SAA+Cl+NO0.025	Picado	192.5 ± 12.8	-
24h Si	SAA+Cl+NO0.025	Picado	231.6 ± 8.2	-

En la tabla 10 se presentan resultados previos del grupo para su comparación con los obtenidos en el presente proyecto final [45]. El pretratamiento con silicatos (24hSi-60dSAA+Cl) mejora la resistencia a la corrosión con un porcentaje de inhibición del 74% respecto a la condición blanco (24hSAA-60dSAA+Cl).

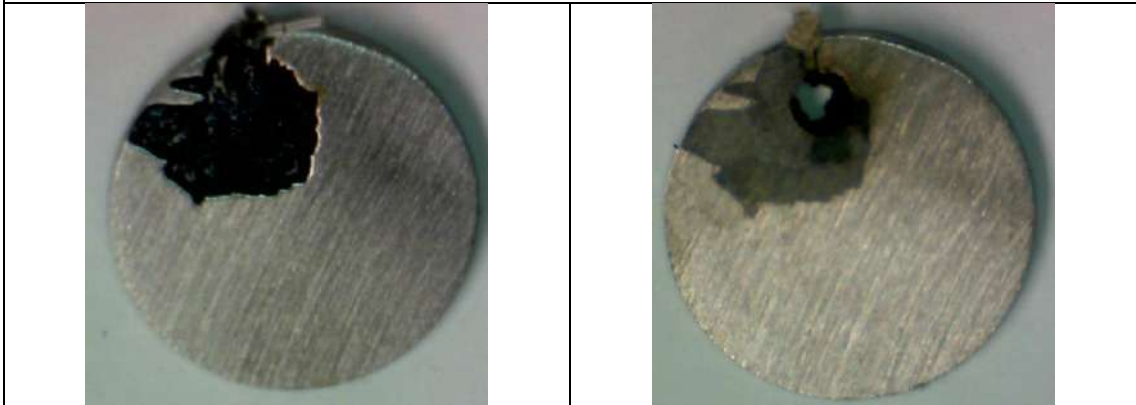
Cuando el pretratamiento es en SAA y se incorpora la dosis más alta de inhibidor a la solución, los porcentajes de inhibición aumentan, alcanzando valores cercanos al 90%. Cabe destacar que esta dosis de iones nitrito corresponde al 50% de la mínima dosis recomendada [21] [22]. Sin embargo, fue en la condición pretratada con iones silicato y con el mayor porcentaje de inhibidor donde se encontró ausencia de ataque localizado, con porcentajes de inhibición superiores al 99%.

En cuanto a los resultados con las dosis más bajas de inhibidor, muestran que el efecto protector del pretratamiento se pierde a tiempos largos. Este aspecto se repite tanto para la condición con 0.025 mol L⁻¹ de inhibidor como para la condición con 0.05 mol L⁻¹. Ambas dosificaciones resultaron insuficientes para lograr una adecuada protección. Además, la incorporación de las dosis más bajas de inhibidor dio resultados con pérdida de masa mayor que aquellos en los que no se incorporó inhibidor.

Se presentan en la Figura 34 los registros fotográficos de los cupones luego del ensayo, antes y después de la limpieza química.



24hSAA-60dSAA+Cl



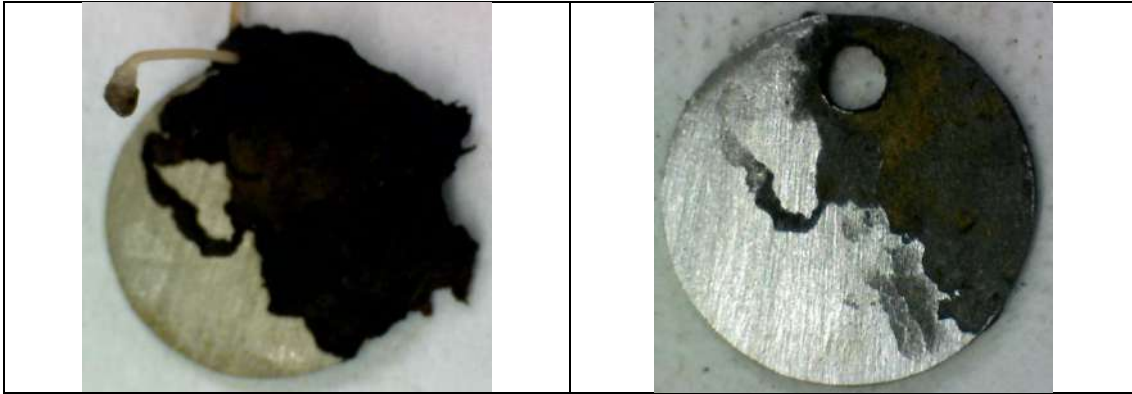
24hSi-60dSAA+Cl



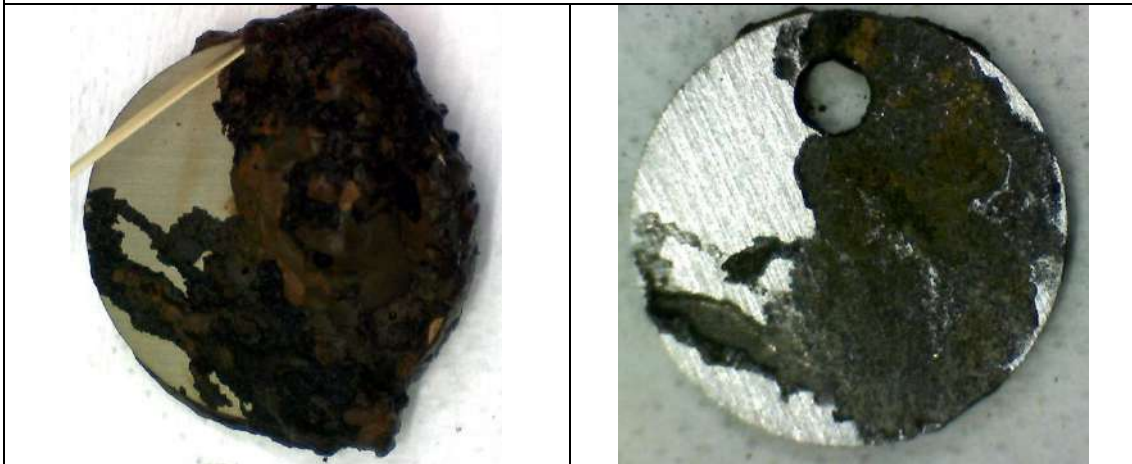
24hSAA-60dSAA+Cl+NO0.1



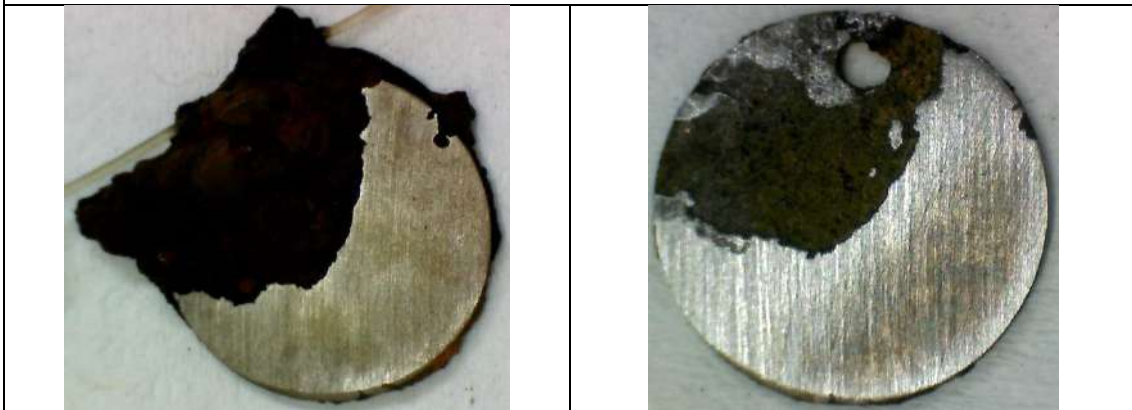
24hSi-60dSAA+Cl+NO0.1



24hSAA-60dSAA+Cl+NO0.05



24hSi-60dSAA+Cl+NO0.05



24hSAA-60dSAA+Cl+NO0.025



24hSi-60dSAA+Cl+NO0.025

Figura 34. Superficie de los cupones luego de 60 días de ensayo de pérdida de peso. Antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química.

6.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Se presentan en la Figura 35 los espectros Raman de los productos de corrosión de las condiciones 24hSAA-60dSAA+Cl (roja) y 24hSAA-60dSAA+Cl+NO0.1 (azul).

Con los datos de la Tabla 4 de la sección 4.4.7. se analizaron los resultados obtenidos.

La curva roja (24hSAA-60dSAA+Cl) establece un caso base o blanco, con el objetivo de comparar el resto de los espectros. Las bandas indican la presencia característica de α -FeOOH y/o α -Fe₂O₃ en los productos de corrosión (220; 280; 395; 595 y 1317 cm⁻¹), junto con γ -FeOOH (245 cm⁻¹) y magnetita (680 cm⁻¹). En cuanto a los productos de corrosión presentes en las superficies expuestas a 24hSAA-60dSAA+Cl+NO0.1 (azul), la señal de los productos de corrosión típicos de oxo-hidróxidos de hierro desaparece. Lo que se observa es la presencia de magnetita alrededor de 680 cm⁻¹. Entonces, la presencia de nitritos en solución impide la formación de los típicos productos de corrosión color rojizos (como α -FeOOH, α -Fe₂O₃, γ -FeOOH).

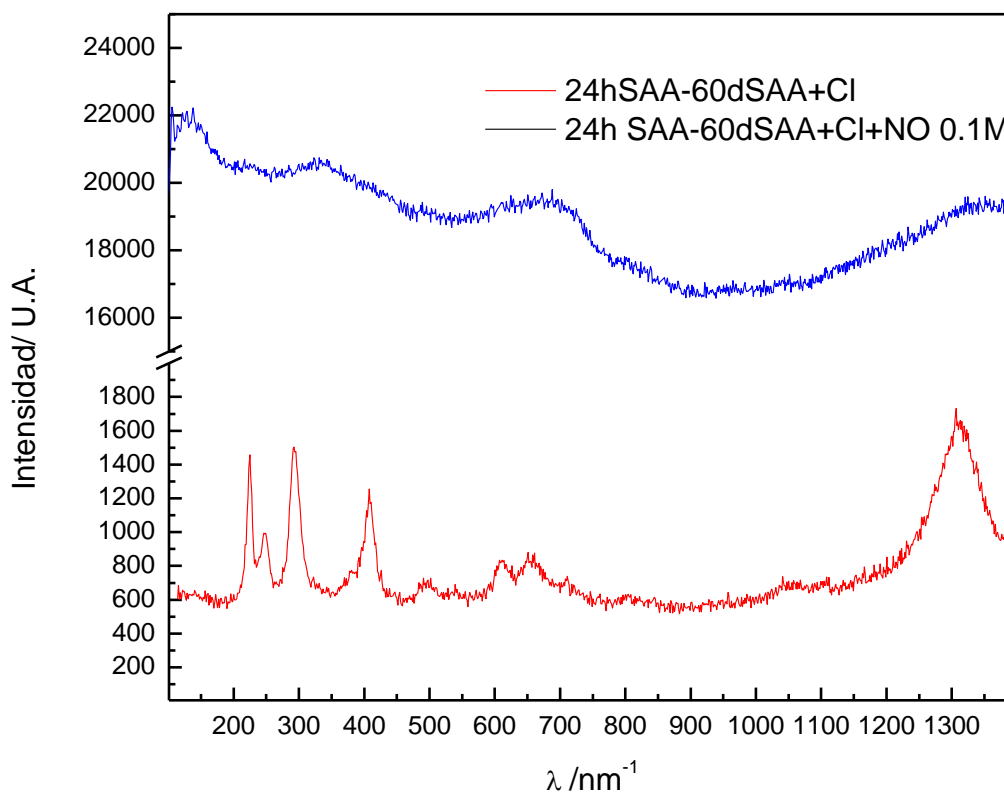


Figura 35. Análisis Raman: 24hSAA-60dSAA+Cl y 24hSAA-60dSAA+Cl+NO0.1 mol L⁻¹.

Se presentan en la Figura 36 los espectros Raman de los productos de corrosión de la condición 24hSi-60dSAA+Cl (naranja) y el espectro realizado sobre la película pasiva obtenida luego del

ensayo de pérdida de peso en la condición 24hSi-60dSAA+Cl+NO0.1 (negro), en donde no se observa la presencia de productos de corrosión. En caso del espectro naranja se observa la presencia de α -FeOOH (220; 280 y 395 cm^{-1}) y magnetita (680 cm^{-1}) [58].

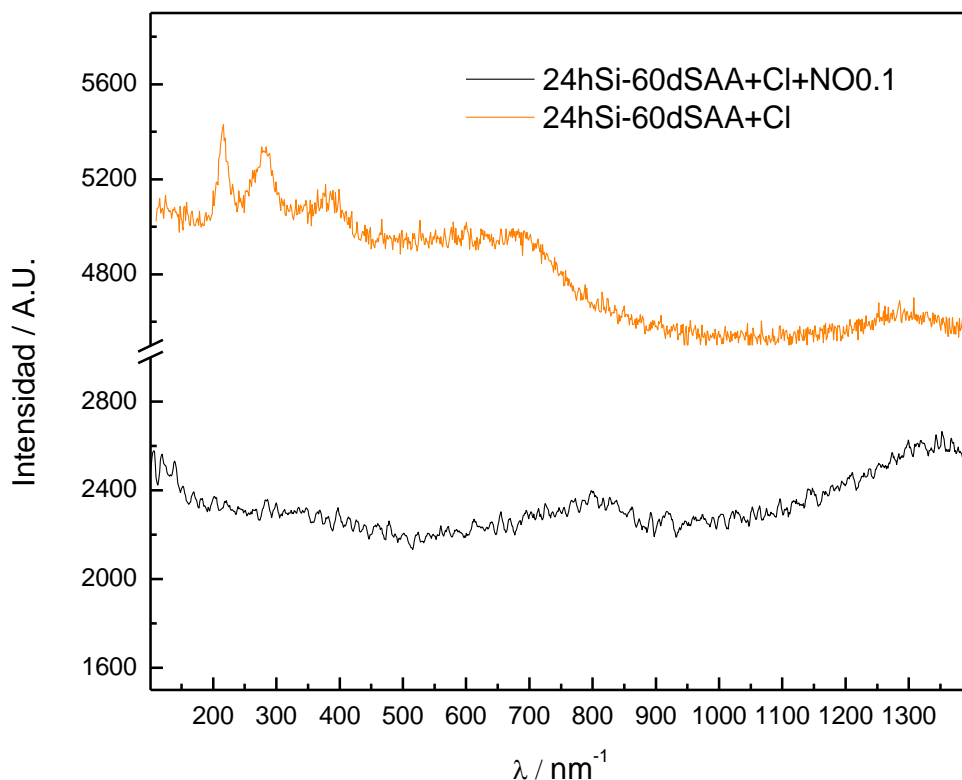


Figura 36. Análisis Raman: 24hSi-60dSAA+Cl y 24hSi-60dSAA+Cl+NO0.1 mol L⁻¹

El espectro negro de la Figura 36 corresponde al registrado sobre la película pasiva formada tras exponer el cupón a la condición 24hSi-60dSAA+Cl+NO0.1. El espectro Raman no presenta bandas definidas. Esto podría deberse a que la película pasiva es muy delgada, por lo que posee un espesor muy pequeño para ser detectado por la técnica. Como resultado, los compuestos presentes no se detectan en la espectroscopía Raman, y no se obtiene señal en este caso. Por otro lado, la ausencia de señal característica también podría deberse a que los óxidos y oxo-hidróxidos estén presentes de manera amorfa o desordenada, obstruyendo una identificación precisa [59] [60] [11].

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se ha estudiado el comportamiento del acero pretratado en condiciones que simulan la composición de los poros del hormigón de buena calidad contaminado con iones cloruro, y en presencia de iones nitrito.

Los ensayos de resistencia a la polarización indican que el acero se encuentra en estado pasivo para todas las condiciones estudiadas. La condición 24hSAA-2hSAA+Cl presenta un valor de resistencia a la polarización menor a $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ lo que indica que los iones cloruro actúan desestabilizando la película pasiva.

La condición blanco (24hSAA-2hSAA+Cl) presenta el menor valor de potencial de picado, junto con el mayor valor de corriente de pasividad. Se confirma, además, del ajuste de impedancia electroquímica con el circuito equivalente, que la película pasiva formada en esta condición es la menos protectora, por presentar los menores valores de R_0 y R_t . A tiempos largos de exposición se observa una pérdida de masa mayor a 150 mg y se verifica el ataque localizado en el ensayo de pérdida de peso.

En la espectroscopía Raman se observa que los productos de corrosión obtenidos para esta condición se corresponden con los productos corrosión rojizos típicos (oxo-hidróxidos de hierro) del hierro cuando se lo expone a un medio contaminado con iones cloruro.

El agregado de iones nitrito a la solución (SAA+Cl+NO) fue testado en diferentes concentraciones, empleando en todos los casos una dosificación al menos 50% inferior a la dosis recomendada de 0.2 mol L^{-1} .

Las condiciones con mayor concentración de inhibidor (24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.1 y 24hSi-2hSAA+Cl+NO0.1) presentan los mayores valores de potencial de picado y menores de corriente de pasividad. Q_0 adquiere valores cercanos a $50 \mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ S}^N$ y los valores de n_0 tienden a 1. Estas condiciones presentan los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_t) más altos, independientemente del pretratamiento realizado. La película pasiva formada es mucho más compacta y resistente en estos casos. Esto se condice con lo observado en el ensayo de pérdida de peso, donde se obtienen los mayores porcentajes de inhibición, superiores al 90% en ambas condiciones.

En los espectros Raman de la condición 24hSAA-60dSAA+Cl+NO0.1 no se registra la presencia de oxo-hidróxidos de hierro en los productos de corrosión. Se puede distinguir en este caso la presencia de magnetita.

Al comparar estas dos condiciones (24hSAA-2hSAA+Cl+NO0.1 y 24hSi-2hSAA+Cl+NO0.1), se ve que el pretratamiento con silicatos mejora la resistencia al ataque localizado. En la condición con pretratamiento con silicato, los potenciales de picado y de corrosión fueron superiores al caso donde la muestra se pretrató con SAA. Las corrientes de pasividad se mantienen bajas en todos los casos. Asimismo, los cupones correspondientes al ensayo 24hSi-60dSAA+Cl+NO0.1 no presentaron picado, con un porcentaje de inhibición mayor a 99%. Mientras que en aquel correspondiente al ensayo 24hSAA-60dSAA+Cl+NO0.1 se observaron picaduras con porcentajes de inhibición cercanos a 93%.

Se corrobora que la efectividad del inhibidor depende directamente de su dosificación. A medida que disminuye la concentración de iones nitrito, también lo hace el potencial de picado, lo que indica una pérdida progresiva de la capacidad protectora de la película pasiva. Los ensayos de pérdida de peso muestran que las concentraciones de 0.05 mol L^{-1} y 0.025 mol L^{-1} resultan

insuficientes para prevenir la corrosión, obteniéndose una pérdida de masa en los cupones incluso mayor que la obtenida en los ensayos sin adición del inhibidor. Esto podría deberse a que, en condiciones de dosificación insuficiente, los inhibidores anódicos generan zonas de pasividad fragmentadas o “islas de pasividad”. Como resultado, se crean áreas anódicas y catódicas bien diferenciadas que incrementan la actividad corrosiva, produciendo un efecto adverso superior al observado en ausencia de inhibidor [4] [61] [62].

Es importante destacar que el porcentaje de inhibición calculado mediante el ensayo de pérdida de peso sólo es válido en caso de ataque generalizado. 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, la ausencia de ataque localizado es el indicador de mayor relevancia.

8. ANÁLISIS ECONÓMICO

Mar del Plata, al ser una ciudad costera, presenta un ambiente con una alta concentración de agentes agresivos, como los iones cloruro, que provienen principalmente del entorno marino. Las estructuras y edificaciones ubicadas en esta ciudad están constantemente expuestas a estos agentes, lo que las hace particularmente vulnerables a los procesos de corrosión. Como se mencionó anteriormente, el acero de refuerzo es especialmente susceptible a la corrosión inducida por los iones cloruro.

Es importante destacar que durante muchos años, no solo los iones cloruro presentes en el aire constituyeron una amenaza. También lo fue la arena utilizada en la mezcla de hormigón extraída directamente de las playas, sin ningún tipo de purificación. Esta arena contenía un alto porcentaje de iones cloruro, lo que incrementaba significativamente el riesgo de corrosión en las estructuras. Esta combinación de factores (la exposición ambiental y el uso de materiales con iones cloruro) implica una susceptibilidad al proceso corrosivo en las estructuras, aún mayor.

Sumado a esto, en muchas de las edificaciones construidas en la década del '70 en Mar del Plata se empleó cloruro de calcio como acelerador del fraguado. Esto adicionaba aún más iones cloruro al hormigón. Esto está prohibido actualmente.

Uno de los efectos más relevantes de la corrosión es su alto impacto económico, derivado tanto de la reparación y mantenimiento de las estructuras afectadas como de los costos asociados a su prevención y control. Es por esto que se busca constantemente reducir los costos asociados a su mitigación. Según la NACE (Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión) en el año 2014, en Estados Unidos, los gastos relacionados con la corrosión alcanzaron los 276 mil millones de dólares. Esto es aproximadamente el 3.1 % del PBI (Producto Bruto Interno).

Considerando la importancia financiera es de suma relevancia la elección del método de protección. Se suele optar por aquellos que requieran una menor inversión, junto con una alta eficiencia. En este sentido, el uso de inhibidores de corrosión es la alternativa más atractiva, desde el punto de vista de los costos y la facilidad de aplicación [63]. Los inhibidores más usados son los formulados en base a iones nitritos. Pero como se mencionó anteriormente, estos cuentan con la desventaja de ser tóxicos.

En este trabajo se optó por el uso de iones silicato como pre-tratamiento de las barras de refuerzo para lograr así, disminuir la dosis de iones nitrito incorporada a la mezcla de hormigón. En este sentido, se considera importante realizar un breve análisis económico.

Se consultaron los costos relacionados con los compuestos estudiados. El nitrito de sodio (NaNO_2^-) tiene un valor cercano a 2 USD/kg y el silicato de sodio (Na_2SiO_3) cercano a 0.6 USD/kg.

Estos son resultados positivos, ya que además de tratarse de dos productos económicos, el empleo de silicato de sodio como pre-tratamiento, junto con una disminución de la dosis de iones nitrito, no solo implica una mejora en cuanto a la salud y la ecología, sino también una disminución en los costos asociados.

Además, el estudio de los mecanismos de acción y eficiencia de estos inhibidores traerá como consecuencia a futuro la obtención de estructuras más duraderas. Esto no solo extenderá la vida útil de las construcciones, sino que también implicará una reducción en los costos de mantenimiento y reparación.

9. CONCLUSIONES

- Para todos los ensayos estudiados en presencia de nitritos se obtuvieron valores de R_p superiores a $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, lo que indica que el acero se encuentra en estado pasivo en esas condiciones.
- El pretratamiento con silicatos ennoblece el potencial de picado en solución que simula un hormigón armado de buena calidad contaminado con iones cloruro.
- Las curvas de polarización anódicas indican que el pretratamiento con iones silicato es beneficioso en todas las concentraciones de iones nitrito evaluadas. Los potenciales de picado siempre son más nobles con el pretratamiento con iones silicato, aún para la concentración de iones nitrito más baja.
- Los ensayos de impedancia electroquímica confirman que en todos los casos se desarrolla una película pasiva muy protectora. Sin embargo, la condición que presenta el menor valor de R_t corresponde al pretratamiento sin silicatos y con el menor contenido de nitritos.
- Con concentraciones bajas de iones nitrito el efecto protector de los recubrimientos de iones silicato se pierde a tiempos largos. Esto puede deberse al desarrollo de islas de pasividad sobre la superficie del metal, lo que genera zonas anódicas y catódicas bien diferenciadas, acelerando el ataque localizado.
- En ausencia de iones nitrito, se observan los productos de corrosión típicos oxo-hidróxidos de hierro. Con el agregado de iones nitrito, y pretratamiento en SAA, los productos de corrosión están compuestos principalmente por magnetita
- A tiempos largos (60 días) se observa un porcentaje de inhibición del 99.2% para las muestras pretratadas y en presencia de la concentración más alta de iones nitrito. Cabe destacar que esta dosis de iones nitrito corresponde al 50% de la mínima dosis recomendada. Al realizar el pretratamiento con iones silicato, no se observa ataque localizado.

10. TRABAJO A FUTURO

- Estudiar la composición de la película pasiva mediante la técnica de XPS.
- Estudiar el comportamiento del inhibidor en morteros:
 - Evaluando cambios en porosidad por el agregado del inhibidor.
 - Examinando si las propiedades mecánicas se ven afectadas por el agregado del inhibidor.
 - Evaluando el método más efectivo de aplicación del inhibidor.
- Estudiar variantes en la composición del pretratamiento para lograr mayor resistencia al ataque localizado.

11. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Gaidis, J.M., Chemistry of corrosion inhibitors. *Cement & Concrete Composites*, 2004. 26(3): p. 181.
- [2]. Valcarce, M. B., & Vazquez, M. V. (2009). Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.007>
- [3]. Valcarce, M.B. and M. Vázquez, Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. *Electrochimica Acta*, 2008. 53(15): p. 5007-5015.
- [4]. Page, C.L., V.T. Ngala, and M.M. Page, Corrosion inhibitors in concrete repair systems. *Magazine of Concrete Research*, 2000. 52: p. 25.
- [5]. Davis, J. R. (2000). The effects and economic impact of corrosion. In *Corrosion: Understanding the basics*. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.cub.9781627082501>
- [6]. Capítulo 2. Cementos. In *Ese material llamado hormigón*. 2012: Argentina.
- [7]. Capítulo 4. Aguas. In *Ese material llamado hormigón*. 2012: Argentina.
- [8]. CIRSOC, R.J.R.A.d.E.d.H., INTI, Buenos Aires, CIRSOC 201-2005 (2005). 2005.
- [9]. Capítulo 7. Diseño y dosificación del hormigón. In *Ese material llamado hormigón*. 2012: Argentina.
- [10]. Jones, D. A. (1996). The Technology and evaluation of corrosion. In *Principles and prevention of corrosion*.
- [11]. Yohai, L., Vázquez, M., & Valcarce, M. (2013). Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*, 102, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.180>
- [12]. González Fernández, J.A. (1989). Capítulo 15: Degradación del hormigón. In *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*.
- [13]. R.F.M. Bakker, INITIATION PERIOD IN CORROSION OF STEEL IN CONCRETE. In P. Schiessl (ed.), *Corrosion of Steel in Concrete*, Chapman & Hall, London; New York, 1988.
- [14]. O. Tronconis de Rincón y otros., *MANUAL DE INSPECCIÓN, EVALUACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO*, CYTED, Red Temática XV.B. Durabilidad de la armadura. Rio de Janeiro, (1997).
- [15]. Jones, D. A. (1996). Electrochemical thermodynamics and electrode potential. In *Principles and prevention of corrosion*.
- [16]. Davis, J. R. (2000). Corrosion testing and monitoring. In *Corrosion: Understanding the basics*. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.cub.9781627082501>
- [17]. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana. (2021). *Guía para las especificaciones técnicas del hormigón*. Secretaría General Técnica.
- [18]. Davis, J.R., *Coatings and inhibitors*, in *Principles and prevention of corrosion*. 1996: Estados Unidos.
- [19]. Pizarro Cabrera, R. *Protección de la corrosión mediante el uso de inhibidores* 2006.
- [20]. Page, C., V. Ngala, and M.J.M.o.C.R. Page, Corrosion inhibitors in concrete repair systems. 2000. 52(1): p. 25-37
- [21]. N.S. Berke, M.C. Hicks, *Cement & Concrete Composites* 26 (2004) 191.
- [22]. L. Li, A.A. Sagues, N. Poor, *Cement & Concrete Research* 29 (3) (1999) 315.

- [23]. Sarver, E. and M. Edwards, Inhibition of copper pitting corrosion in aggressive potable waters. *International Journal of Corrosion*, 2012. 2012: p. 1-16.
- [24]. Armstrong, R.D. and S. Zhou, The corrosion inhibition of iron by silicate related materials. *Corrosion Science*, 1988. 28(12): p. 1177-1181.
- [25]. Duffek, E.F. and D.S. McKinney, New method of studying corrosion inhibition of iron with sodium silicate. 1956. 103(12): p. 645-648.
- [26]. Salasi, M., et al., The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media. *Materials Chemistry and Physics*, 2007. 104: p. 183– 190
- [27]. Thompson, J.L., et al., Characterization of silicate sealers on concrete. *Cement & Concrete Research*, 1997. 27(10): p. 1561-1567
- [28]. Franzoni, E., B. Pigino, and C. Pistolesi, Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments. *Cement & Concrete Research*, 2013. 44: p. 69–76
- [29]. Tognonvi, M.T., J.L.G. J. Soro, and S. Rossignol, Physico-chemistry of silica / Na silicate interactions during consolidation. Part 2: Effect of pH. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012. 358: p. 492–501
- [30]. Cekerevac, M.-., et al., The influence of silicate and sulphate anions on the anodic corrosion and the transpassivity of iron and silicon-rich steel in concentrated KOH solution. *Corrosion science*, 2012. 64: p. 204-212
- [31]. Ramanauskas, R., et al., The interaction of phosphate coatings on a carbon steel surface with a sodium nitrite and silicate solution. *Applied Surface Science*, 2015. 327: p. 131-139.
- [32]. Yu, X., et al., Effect of Na₂SiO₃ content on passivation and corrosion behaviour of steel in a simulated pore solution of Na₂SiO₃-activated slag. *Construction and Building Materials*, 2017. 146: p. 156-164.
- [33]. Kumaraguru, S.P., B. Veeraraghavan, and B.N. Popov, Development of an Electroless Method to Deposit Corrosion-Resistant Silicate Layers on Metallic Substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. 153(7)
- [34]. Montes, F., Frontini, M., Vázquez, M., and Valcarce, M.B., Silicate Ions as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Chloride-Contaminated Concrete Pore Simulating Solutions. *Corrosion*, 76 (12), 1147-1154, 2020
- [35]. 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>.
- [36]. Effective electrode preparation and evaluation of crevice-free steel electrodes. M.A. Frontini, M. Vázquez and M. B. Valcarce. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2024;59(8):572-576. doi:[10.1177/1478422X241264084](https://doi.org/10.1177/1478422X241264084)
- [37]. N.S. Berke, M.C. Hicks, *Cement & Concrete Composites* 26 (2004) 191.
- [38]. L. Li, A.A. Sagues, N. Poor, *Cement & Concrete Research* 29 (3) (1999) 315.
- [39]. Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 60(9), 702.
- [40]. Jones, D. A. (1996). Principles and prevention. *Corrosion*, 2, 168. (EIS 176 5.6.3 - 3.5.6)

- [41]. Zhang, F., Pan, J., & Lin, C. (2009). Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, 51(9), 2130–2138. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.044
- [42]. González Fernández, J.A., Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas. 1989. Capítulo 8.
- [43]. American Society of Testing Materials, ASTM G61-86, Philadelphia (1993)
- [44]. A.S.o.T.a. Materials. Standard test method for corrosivity of water in the absence of heat transfer (weight loss method). West Conshohocken (PA): American Society of Testing and Materials; 2015.
- [45]. Montes, F., Frontini, A., Vázquez, M, Valcarce, M. B. Silicate Ions as Corrosion Inhibitors for Construction Steel in Chloride-Contaminated Environments in Corrosion.
- [46]. JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY *J. Raman Spectrosc.* 2008; 39: 881–886 Published online 11 March 2008 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/jrs.1927 Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets
- [47]. 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. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.11.009>
- [48]. Amine Alaoui Mouayd, Alexey Koltsov, Eliane Sutter, Bernard Tribollet. Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143, pp.996-1004. ff10.1016/j.matchemphys.2013.10.037ff. fffal-00943404f
- [49]. De Catalunya Departament De Teoria Del Senyal I Comunicacions, U. P., False, & José, S. F. M. (2005, January 21). Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos. <http://hdl.handle.net/10803/6887>
- [50]. Effective electrode preparation and evaluation of crevice-free steel electrodes. M.A. Frontini, M. Vázquez and M. B. Valcarce. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2024;59(8):572-576. doi:10.1177/1478422X241264084
- [51]. Freire, L., Catarino, M., Godinho, M., Ferreira, M., Ferreira, M., Simões, A., & Montemor, M. (2012). Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. *Cement and Concrete Composites*, 34(9), 1075–1081. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.002>
- [52]. Montemor, M.F., A.M.P. Simões, and M.G.S. Ferreira, Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement and Concrete Composites*, 2003. 25(4-5): p. 491-502.
- [53]. M.B. Valcarce, C. López, M. Vázquez, J. *Electrochem. Soc.* 159 (2012) C244.
- [54]. M.B. Valcarce, M. Vázquez, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 313–321.
- [55]. M.B. Valcarce, M. Vázquez, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5007–5015.
- [56]. Flores Preciado, J. F. (2005). Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de nitruro de tántalo (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- [57]. Folquer, M. E., Ribotta, S. B., Real, S. G., & Gassa, L. M. (2002). Study of Copper dissolution and Passivation Processes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *CORROSION*, 58(3), 240–247. <https://doi.org/10.5006/1.3279875>

- [58]. Palit, A., & Pehkonen, S. O. (2000). Copper corrosion in distribution systems: evaluation of a homogeneous Cu₂O film and a natural corrosion scale as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 42(10), 1801–1822. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00024-X)
- [59]. Xu W, Daub K, Zhang X, et al. Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions. *Electrochim Acta*. 2009;54:5727–5738.
- [60]. B. Diaz, S. Joiret, M. Keddou, X.R. Novoa, M.C. Perez, H. Takenouti, Passivity of iron in red mud's water solutions, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3039.
- [61]. B. Elsener, Corrosion inhibitors for steel in concrete, State of the art report, EFC Publication 35, The Institute of Materials, Maney Publishing, London, 2001.
- [62]. J.A. Gonzalez, E. Ramirez, A. Bautista, *Cem. Concr. Res.* 28 (4) (1998) 577.
- [63]. V.S. Sastri, *Corrosion Inhibitors*, West Sussex, England, 1998.