



Películas protectoras ricas en iones silicato para mitigar la corrosión del acero de construcción.

Trabajo final de grado - Ingeniería en Materiales

Mar del Plata, Septiembre 2025.

Malena Soledad Ucci Galasso (maleuccigalassofacultad@gmail.com)

Directora: Dra. Maria Beatriz Valcarce

Co-Director: Dr. Raúl Ariel Procaccini

Departamento de Ingeniería en Materiales

UNMDP - Facultad de Ingeniería



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/).

Autorización Repositorio Institucional RINFI

Se presenta conjuntamente con la versión final del Trabajo Final

Repositorio Institucional RINFI, Facultad de Ingeniería, UNMDP

En calidad de TITULARES de los derechos de autor de la obra que se detalla a continuación, y sin infringir según mi conocimiento derechos de terceros, por la presente informo a la Facultad de Ingeniería de la UNMDP mi decisión de concederle en forma gratuita, no exclusiva y por tiempo ilimitado la autorización para:

- 1) Publicar el texto del trabajo más abajo indicado, exclusivamente en medio digital, en el sitio web de la Facultad y/o Universidad, por Internet, a título de divulgación gratuita de la producción científica generada por la Facultad, a partir de la fecha especificada.
- 2) Permitir a la Biblioteca que, sin producir cambios en el contenido, establezca los formatos de publicación en la web para su más adecuada visualización y la realización de copias digitales y migraciones de formato necesarias para la seguridad, resguardo y preservación a largo plazo de la presente obra:

Autor 1: Malena Soledad Ucci Galasso Documento: 42946443 Teléfono: 2235949404 E-mail: maleuccigalassofacultad@gmail.com	 Firma 1
Autor 2: Documento: Teléfono: E-mail:	Firma 2
Director/a: María Beatriz Valcarce Documento:21904558 Leg. 11185.....	 Firma Directora
Codirector/a: Raúl Ariel Procaccini Documento:25562106 Leg. 13628.....	 Firma Codirector/a

2. **Título obtenido:** Ingeniera en Materiales

3. **Identificación/Título de la Obra:** Películas protectoras ricas en iones silicato para mitigar la corrosión del acero de construcción.



4. AUTORIZO la publicación bajo con la licencia Creative Commons BY-NC-ND Atribución-NoComercial-Sin Obra Derivada.

5. **Nota de Embargo:** Para aquellas obras que NO pueden ser de acceso a texto completo por razones de acuerdos previos con empresas o instituciones; por razones de índole comercial u otras razones; se procederá según lo establecido en Art. 6 de la Ley 26899 de Repositorios digitales institucionales de acceso abierto:

ARTICULO 6º — En caso que las producciones científico-tecnológicas y los datos primarios estuvieran protegidos por derechos de propiedad industrial y/o acuerdos previos con terceros, los autores deberán proporcionar y autorizar el acceso público a los metadatos de dichas obras intelectuales y/o datos primarios, comprometiéndose a proporcionar acceso a los documentos y datos primarios completos a partir del vencimiento del plazo de protección de los derechos de propiedad industrial o de la extinción de los acuerdos previos antes referidos.

Asimismo, podrá excluirse la difusión de aquellos datos primarios o resultados preliminares y/o definitivos de una investigación no publicada ni patentada que deban mantenerse en confidencialidad, requiriéndose a tal fin la debida justificación institucional de los motivos que impidan su difusión. Será potestad de la institución responsable en acuerdo con el investigador o equipo de investigación, establecer la pertinencia del momento en que dicha información deberá darse a conocer. A los efectos de la presente ley se entenderá como “metadato” a toda aquella información descriptiva sobre el contexto, calidad, condición o características de un recurso, dato u objeto, que tiene la finalidad de facilitar su búsqueda, recuperación, autenticación, evaluación, preservación y/o interoperabilidad.

En razón de lo expuesto, si el Trabajo se encuentra comprendido en el caso de que su producción esté protegida por derechos de Propiedad Industrial y/o acuerdos previos con terceros que implique la confidencialidad de los mismos, el/la directora/a debe indicar a continuación motivos y fecha de finalización del embargo:

NO SE AUTORIZA la publicación antes de la fecha __/__/____ por lo siguientes motivos:

.....
.....
.....
.....
.....

Cumplido el plazo del embargo, estará accesible a texto completo según contempla la normativa vigente.



Películas protectoras ricas en iones silicato para mitigar la corrosión del acero de construcción.

Trabajo final de grado - Ingeniería en Materiales

Mar del Plata, Septiembre 2025.

Malena Soledad Ucci Galasso (maleuccigalassofacultad@gmail.com)

Directora: Dra. Maria Beatriz Valcarce

Co-Director: Dr. Raúl Ariel Procaccini

Departamento de Ingeniería en Materiales

UNMDP - Facultad de Ingeniería

Contenido

1. Introducción.....	3
2. Objetivos.....	4
2.1. Objetivo general.....	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. Antecedentes.....	4
3.1. Revisión General	4
3.2. Concreto y acero de refuerzo	5
3.3. Electroquímica de la corrosión	7
3.4. Diagrama de Pourbaix.....	8
3.5. Cinética de corrosión	9
3.6. Pasividad	11
3.7. Mecanismos de corrosión en el hormigón armado	12
3.8. Métodos de protección del acero en el hormigón armado	14
3.8.1. Nitritos	15
3.8.2. Silicatos	16
4. Materiales y métodos	19
4.1. Preparación de electrodos.....	19
4.2. Recubrimientos.....	20
4.2.1. Recubrimientos pasivantes.....	20
4.2.2. Recubrimiento por Sol-Gel.....	20
4.3. Celda de tres electrodos	21
4.4. Técnicas de evaluación electroquímica de los recubrimientos pasivantes	22
4.4.1. Voltametría cíclica.....	22
4.4.2. Medición del potencial de circuito abierto (OCP).....	23
4.4.3. Mott-Schottky	23
4.5. Evaluación electroquímica de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos pasivantes y por sol-gel	25
4.5.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	25
4.5.2. Resistencia a la polarización (Rp).....	28
4.5.3. Ensayo de picado (CP).....	29
4.6. Ensayo de pérdida de peso	30
4.7. Espectroscopia Raman	31
5. Análisis de resultados	33

5.1.	Caracterización de recubrimientos pasivantes	33
5.1.1.	Voltametría cíclica.....	33
5.1.2.	Mott-Schottky	38
5.2.	Caracterización de recubrimiento por sol-gel.....	40
5.2.1.	Tiempo de gelificación	40
5.2.2.	Aspecto del recubrimiento previo al ensayo de picado.....	40
5.3.	Evaluación electroquímica de los recubrimientos pasivantes y por sol-gel	45
5.3.1.	Ensayo de resistencia a la polarización (Rp)	45
5.3.2.	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	46
5.3.3.	Ensayo de picado (CP).....	57
5.3.4.	Aspecto del recubrimiento luego del ensayo de picado.....	62
5.4.	Ensayo de pérdida de peso	69
5.5.	Espectroscopia Raman	70
6.	Análisis económico.....	71
7.	Discusión de resultados	73
7.1.	Recubrimientos pasivantes.....	73
7.2.	Recubrimientos por Sol-gel.....	75
8.	Conclusiones	76
8.1.	Recubrimientos pasivantes.....	76
8.2.	Recubrimientos por Sol-Gel	77
9.	Trabajo futuro	77
10.	Bibliografía	78

1. Introducción

En las estructuras de hormigón armado se emplean barras de acero al carbono como refuerzo estructural. El acero está protegido contra la corrosión porque su superficie permanece en estado pasivo, ya que se encuentra en contacto con un entorno (hormigón) muy alcalino. La pasividad es un mecanismo preventivo contra la corrosión, donde se forma una película continua de óxidos, delgada y adherente, en la superficie del metal que evita el paso del oxígeno y previene un mayor deterioro. La resistencia del acero a la corrosión, depende de la integridad de la película pasiva que puede verse comprometida debido a la presencia de espacios huecos en el hormigón, conocidos como poros, que determinan la permeabilidad del material y permiten el paso de agentes agresivos. Los iones cloruro, por ejemplo, una vez que alcanzan la superficie del metal pueden promover el inicio de corrosión localizada. Aunque, la pasividad también puede verse afectada por el ingreso de CO_2 que carbonata al hormigón, alterando su pH y disolviendo la película pasiva a lo largo de toda la superficie del acero. Con el fin de minimizar estos problemas, se han desarrollado varias estrategias, como protección catódica, inhibidores de corrosión y aplicación de recubrimientos sobre la superficie del hormigón o sobre las barras de refuerzos [1].

Está demostrado que el empleo de iones nitrito como inhibidores de la corrosión es altamente efectivo. Sin embargo, este tipo de compuestos es tóxico [2,3]. Para la protección en estructuras de hormigón armado se emplean dosificaciones que están prohibidas en las regulaciones de muchos países [4]. En este contexto, adquiere relevancia el estudio de métodos de mitigación que no causen impacto negativo sobre el medio ambiente. Es por ello que otros aniones inorgánicos como ortofosfato, molibdato y silicato se presentan como opciones atractivas alternativas al uso de nitrito como agente inhibidor de la corrosión en estructuras de hormigón armado.

Los iones silicato se presentan como inhibidores de corrosión de bajo costo y amigables con el medio ambiente [5]. Dichos iones favorecen el desarrollo de una película pasiva y protectora sobre el metal [5], pero también pueden emplearse para generar recubrimientos que se aplican sobre el metal por la técnica de sol-gel [6].

El acero con los distintos recubrimientos (pasivantes o depositados por sol-gel) y expuesto a condiciones que simulan un hormigón armado de baja calidad contaminado con iones cloruro, podría mejorar la resistencia a la corrosión. Para ello, será necesario determinar cuál es el método óptimo para incorporar silicatos a los recubrimientos, que garantice la máxima estabilidad del acero en condiciones de servicio. Este tipo de recubrimientos a base de silicatos puede sumarse al empleo de inhibidores muy efectivos, pero tóxicos. Por ejemplo, la combinación de recubrimientos de bajo costo conteniendo silicatos, e iones nitrito como inhibidores de corrosión, podría permitir el empleo de dosis de nitrito inferiores a las recomendadas en estructuras de hormigón armado.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

El objetivo de este trabajo consiste evaluar el potencial efecto protector de recubrimientos a base de iones silicato sobre acero al carbono. Para ello el acero con los distintos recubrimientos será expuesto a condiciones que simulan un hormigón armado en un ambiente marino. Se buscará determinar cuál es el método óptimo para incorporar silicatos a los recubrimientos, que garantice la máxima estabilidad del acero en condiciones de servicio.

2.2. Objetivos específicos

- Desarrollar recubrimientos protectores sobre las barras de acero en soluciones ricas en iones silicato, que permitan aumentar la resistencia a la corrosión del acero en soluciones que simulan un hormigón contaminado con cloruros:
 - Por inmersión en solución rica en iones silicato pH=13
 - Por deposición del recubrimiento rico en silicatos mediante la técnica de sol-gel
- Evaluar la susceptibilidad a la corrosión mediante un conjunto de parámetros relevantes (potencial de picado, resistencia a la polarización, potencial de repasivación, etc.).
- Evaluar la composición y las propiedades electrónicas de las distintas películas protectoras que se formaran sobre acero al carbono y correlacionarlas con efecto protector.
- Analizar conjuntamente los datos obtenidos, a fin de optimizar las condiciones de uso para alcanzar la máxima protección, pero reduciendo el contenido en nitrito para cuidar el medioambiente.

3. Antecedentes

3.1. Revisión General

La corrosión es un proceso natural de desgaste que se define como una reacción química o electroquímica entre una sustancia —generalmente metálica— y el ambiente en el que se encuentra, lo que provoca el deterioro del componente afectado y la pérdida de sus propiedades. El entorno comprende cualquier medio en contacto con el material. Al estudiar este fenómeno, es fundamental entenderlo como una interacción entre el sistema y su ambiente. El comportamiento frente a la corrosión no puede analizarse de manera aislada, ya que depende directamente de las condiciones del medio. Del mismo modo, la agresividad o corrosividad del entorno solo puede evaluarse con precisión al conocer la naturaleza del elemento con el que interactúa.

La corrosión de las barras de refuerzo de acero en estructuras de hormigón puede desarrollarse de manera silenciosa y progresiva, hasta desencadenar fallas estructurales repentinas o aparentemente imprevistas. Estas fallas pueden manifestarse en colapsos parciales de autopistas, torres eléctricas, edificios, estacionamientos o puentes, generando elevados costos de reparación y representando un riesgo significativo para la seguridad de las personas [7].

3.2. Concreto y acero de refuerzo

El hormigón (también llamado concreto) es uno de los materiales más ampliamente utilizados en construcción debido a su versatilidad, durabilidad y resistencia. Se trata de un material compuesto formado por agregados (arena, roca natural, finas y gruesas) y una matriz de cemento que actúa como aglutinante, así como también un porcentaje de aire atrapado. El cemento se presenta como un polvo fino, de color gris verdoso que en contacto con agua forma una pasta que fragua y endurece debido a las reacciones químicas y procesos de hidratación [8].

El cemento más comúnmente utilizado es el tipo Portland, debido a su bajo costo relativo y a sus propiedades adecuadas para las exigencias mecánicas y ambientales a las que será sometido. El Clinker de cemento Portland es el producto obtenido mediante la cocción, hasta alcanzar una fusión parcial (clinkerización), de mezclas cuidadosamente dosificadas de materiales calizos y arcillosos. Este Clinker está compuesto principalmente por cuatro fases minerales: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), las cuales representan aproximadamente el 90 % de su contenido total y en la **Tabla 1** se muestra su fórmula química, su notación abreviada y la proporción de Clinker [9].

Tabla 1. Constituyentes principales del Clinker Portland

Compuesto	Formula química	Formula 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

Las reacciones de hidratación en el hormigón son fundamentales para su formación y resistencia. Durante esta etapa, los componentes del cemento, como el Clinker de cemento Portland, reaccionan con el agua para formar productos químicos como el silicato de calcio hidratado (C-S-H), la *etringita* y la *portlandita*. La reacción principal es la formación de silicato de calcio, que es responsable de la mayor parte de la resistencia y durabilidad del hormigón. Esta fase amorfa y gelatinosa llena los espacios vacíos entre los granos de agregado y proporciona cohesión a la mezcla. La *etringita*, por otro lado, contribuye a la resistencia inicial del hormigón, mientras que la *portlandita* es un subproducto de la hidratación que contribuye a la alcalinidad del hormigón.

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

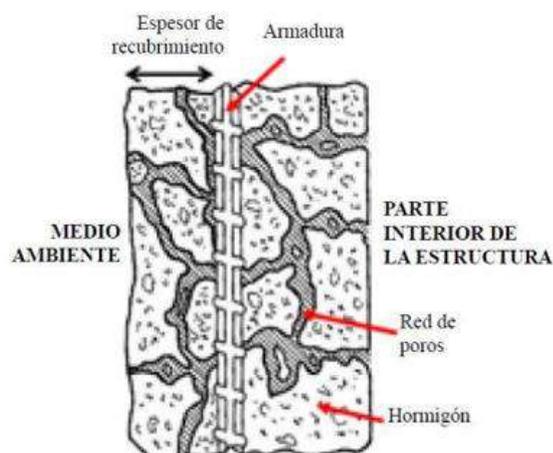


Figura 1. Red de poros en una estructura de hormigón armado

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} , OH^- , Na^+ , K^+ y SO_4^{-2} [10].

En el ámbito nacional, los requisitos de durabilidad a cumplir por el hormigón (en función del tipo de exposición de la estructura), establecen que la relación máxima de agua/cemento (a/c) para un hormigón armado es de entre 0.4 a 0.5 [11].

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 menor 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 [12].

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. Este tipo de hormigón no se utilizan refuerzos por el alto riesgo de oxidación que eso 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.

El hormigón armado (HHA) es un material de amplio uso ingenieril, que consta de la asociación de dos componentes de características mecánicas bien diferenciadas, el hormigón y las barras de refuerzo de acero al carbono. El hormigón, posee una excelente resistencia a esfuerzos de compresión y presenta una notoria debilidad para soportar esfuerzos de tracción. El acero, por el contrario, resiste por igual esfuerzos de tracción y compresión. Esta sinergia permite obtener estructuras más resistentes y duraderas, los esfuerzos de tracción quedan canalizados en el conjunto de barras que componen la armadura, lo que lo convierte en una opción ideal para soportar grandes cargas [13].

Como se mencionó anteriormente, el cemento al mezclarse con agua genera un medio altamente alcalino, con valores de pH entre 12 y 14. En este entorno, el acero permanece en estado pasivo gracias a la formación de una delgada capa de óxidos estables en su superficie, que actúa como barrera protectora e impide su corrosión. Esta condición es clave, ya que, 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. La pasividad puede verse comprometida en condiciones donde factores externos alteran el pH del hormigón o introducen elementos corrosivos.

3.3. Electroquímica de la corrosión

La mayoría de las reacciones de corrosión son de tipo electroquímico y se conocen como reacciones de oxidación-reducción (Redox). En estos procesos se produce un intercambio de electrones que, en el caso de la corrosión, tiene lugar en sitios específicos: la oxidación ocurre en los ánodos y la reducción en los cátodos. Dado que los metales y aleaciones son buenos conductores de electrones y los electrolitos acuosos contienen iones, las reacciones que se producen son, por naturaleza, electroquímicas. Este fenómeno se conoce como corrosión húmeda [14].

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 conocido como potencial de corrosión (E_{corr}). Al E_{corr} la corriente neta (i_{neta}) resultante es cero, como se presenta en la **Ecuación 1**. La corriente anódica es proporcional a la velocidad con la que el metal se oxida, o corriente de corrosión (i_{corr}) (**Ecuación 2**).

$$i_{neta} = i_{anodica} + i_{catodica} = 0 \quad \text{Ecuación 1}$$

Por lo tanto:

$$|i_{anodica}| = |i_{catodica}| = i_{corr} \quad \text{Ecuación 2}$$

El flujo de electrones depende de la diferencia de energía que existe entre el cátodo y el ánodo. Esta cantidad de energía puede medirse como una diferencia de potencial con un voltímetro, el E_{corr} es entonces un indicativo de la actividad electroquímica del refuerzo. Sin embargo, para conocer la velocidad a la que se corroe el metal es necesario estudiar la cinética del sistema concreto-metal.

3.4. Diagrama de Pourbaix

Se trata de un diagrama de potencial vs pH que puede pensarse como un mapa que muestra condiciones de poder oxidante de la solución (potencial) y su acidez o alcalinidad (pH) para varias fases posibles que son estables en un sistema 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 formadas con anterioridad podrían seguir presentes debido a su lenta descomposición. En términos generales, la termodinámica y los diagramas de Pourbaix derivados de la misma, no dan información sobre las velocidades de las reacciones que describen [15].

En la **Figura 2** se presenta un ejemplo de un diagrama de Pourbaix típico del hierro, donde se diferencian las regiones de corrosión, pasividad e inmunidad.

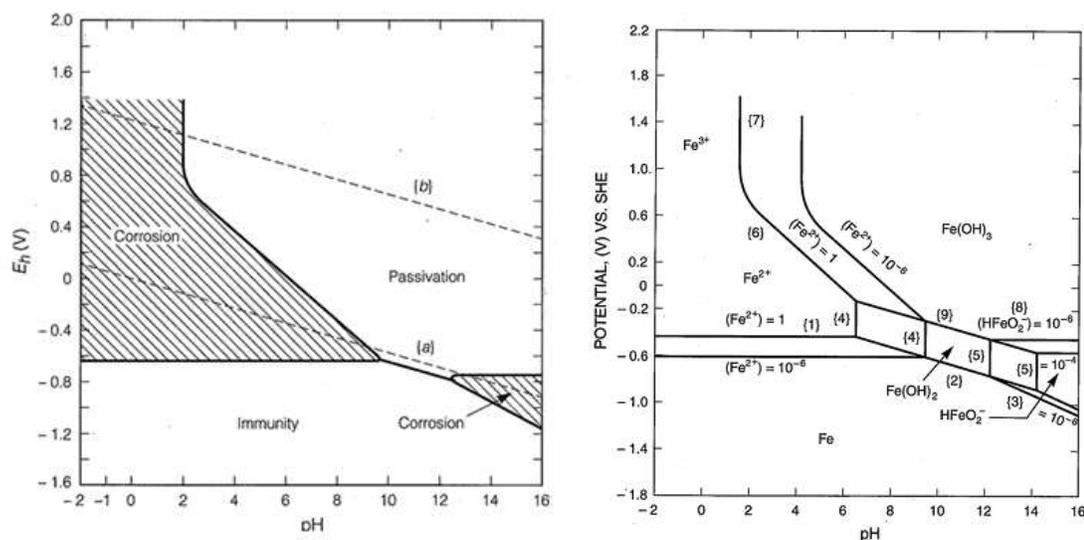


Figura 2. Diagrama de Pourbaix típico del hierro.

La zona de corrosión corresponde a las condiciones en las que el metal se disuelve activamente. La región de inmunidad indica que el metal no sufre corrosión, ya que la especie estable es su forma reducida. Por último, la zona de pasividad representa un estado en el que se forman oxo-hidróxidos sobre la superficie, generando una capa protectora que disminuye la velocidad de corrosión.

En el caso del hormigón, el refuerzo de acero suele encontrarse pasivo, debido al ambiente altamente alcalino en el que se encuentra.

3.5. Cinética de corrosión

La cinética determina la velocidad de los procesos químicos responsables de la corrosión. Las reacciones electroquímicas liberan o consumen electrones, es por esto que la medición del flujo de electrones en una interfaz reactiva es proporcional a la medida de la velocidad de reacción. El flujo de electrones se mide como la corriente (I), sin embargo, la velocidad de corrosión es más bien proporcional a la densidad de corriente ($i=I/\text{Área}$) porque la misma corriente concentrada en un área más pequeña resulta en una mayor velocidad de corrosión [15]. 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, logrando que se polarice. El desplazamiento se da en el potencial y sigue la **Ecuación 3** :

$$E = E_{\text{corr}} + \eta$$

Ecuación 3

Dónde: E es el potencial, E_{corr} el potencial de corrosión y η el sobre potencial, que indica cuan 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 3** se presenta un ejemplo de las ramas anódica y catódica de las mencionadas curvas de polarización.

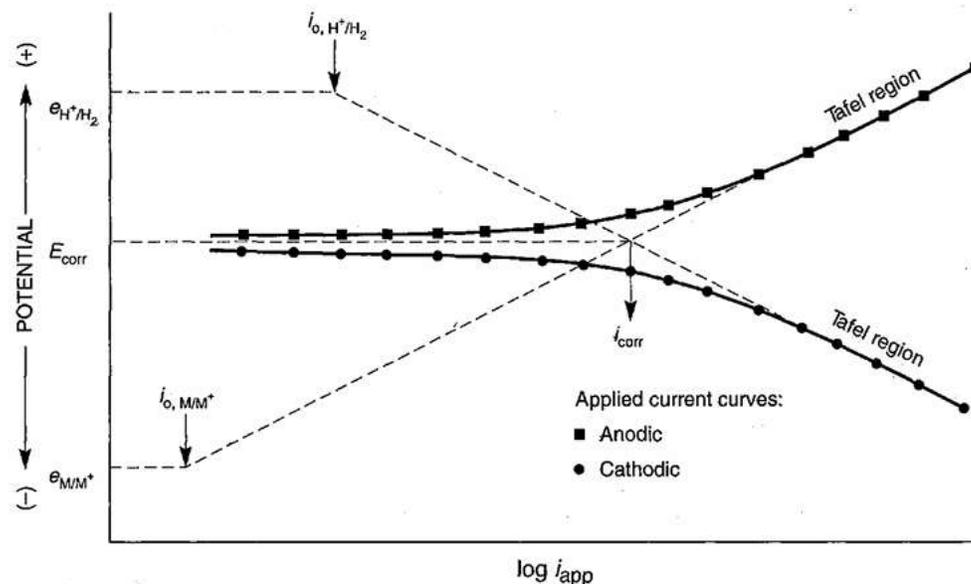


Figura 3. Esquema de curvas de polarización, rama anódica y catódica.

La zona lineal en escala logarítmica de las curvas de polarización se conoce como la “Región de Tafel”, en ella se aproxima una recta a partir de la cual se obtienen las pendientes de Tafel, β_A para la rama anódica y β_C para la rama catódica. Con ellas se puede describir la variación del flujo de corriente con el sobre potencial aplicado (**Ecuación 4** y **Ecuación 5**).

$$\eta_A = \beta_A \log\left(\frac{i_a}{i_{\text{corr}}}\right) \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\eta_C = \beta_C \log\left(\frac{i_c}{i_{\text{corr}}}\right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Las curvas de polarización que se utilizan son experimentales y se obtienen al aplicar un sobre-potencial anódico o catódico sobre un metal que se encuentra al E_{corr} . De la intersección de las curvas al E_{corr} se obtiene i_{corr} , como se muestra en la **Figura 3**.

Para que las curvas obtenidas puedan ser utilizadas deben cumplirse las siguientes 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.

3.6. Pasividad

La pasividad es la reducción de reactividad química de un metal o aleación bajo ciertas circunstancias. En algunos casos, la formación de una película pasiva protectora ocurre de manera natural en contacto con el aire y puede proveer una reducción substancial en la corrosión de estos materiales. La formación de las películas pasivas suele darse en condiciones oxidantes. El diagrama de Pourbaix para la mayoría de los metales muestra uno o más óxidos estables a potenciales nobles en soluciones oxidantes. Por ejemplo, el diagrama del hierro muestra que los óxidos Fe_2O_3 (Hematita) y Fe_3O_4 (Magnetita) son estables en rangos amplios de potencial y pH (**Figura 2**). La velocidad de corrosión disminuye de manera significativa una vez que la película pasiva comienza a formarse, a pesar de no haber evidencia visible en la superficie.

Un incremento en el poder oxidante del medio puede favorecer la estabilidad de la película pasiva. No obstante, cuando dicha capacidad se eleva en exceso, la capa protectora pierde su integridad y la velocidad de corrosión se incrementa. Este fenómeno se denomina transpasividad. En la **Figura 4** se muestra el comportamiento de un metal pasivo respecto a un aumento en el poder oxidante del electrolito [14].

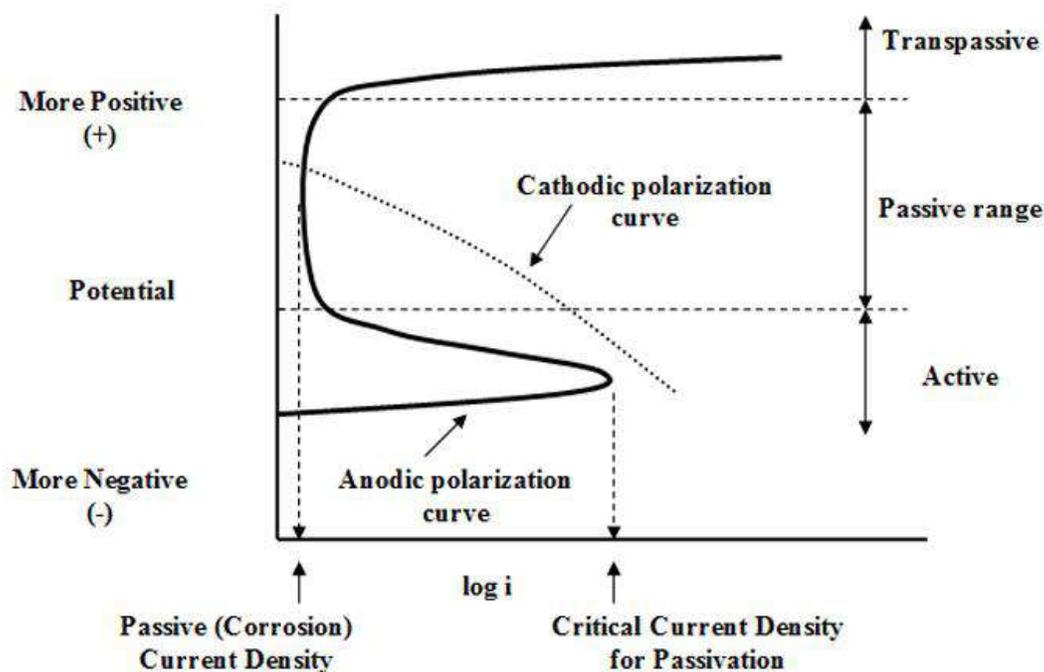


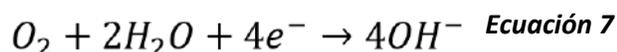
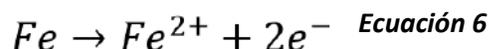
Figura 4. Curva de polarización anódica teórica. Comportamiento activo-pasivo.

3.7. Mecanismos de corrosión en el hormigón armado

La falla de una estructura de concreto puede ocurrir inesperadamente y de forma temprana. La corrosión de refuerzos de acero es la principal causa del deterioro de estructuras de hormigón armado. Por esta razón es de gran importancia estudiar los posibles mecanismos de degradación presentes.

El deterioro 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.

La corrosión del acero en el hormigón es un proceso electroquímico en el cual, el electrolito es la humedad presente. Las reacciones involucradas son: la oxidación del hierro, dando lugar al proceso anódico (**Ecuación 6**) y la reducción del oxígeno presente sobre las armaduras, dando lugar al proceso catódico. Es importante resaltar que, sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad, la corrosión no es posible.



En las condiciones de pH existentes en un hormigón sano (entre 12.6 y 14), y en presencia de una cierta cantidad de oxígeno, el acero se encuentra recubierto de una película de óxidos transparente, compacta y continua que lo protege de la corrosión. Esto ocurre siempre que el hormigón sea de buena calidad, no este fisurado y no cambien sus propiedades fisicoquímicas por agresiones externas. Bajo ciertas condiciones, la película protectora se destruye originando procesos corrosivos cuyas características dependen del agente causante.

La corrosión generalizada del refuerzo, se produce por un descenso en la alcalinidad del hormigón que puede ocurrir por el contacto con aguas blandas, que al contacto con el mismo extraen a las especies responsables del mantenimiento de su pH, o por la reacción de compuestos de carácter alcalino de la fase acuosa del hormigón con los componentes ácidos de la atmósfera, más comúnmente con el CO₂ (carbonatación). Al disminuir el pH hasta valores por debajo de 9, la película pasiva deja de ser estable pasando a ser termodinámicamente posible la disolución activa del hierro. Los productos de corrosión tienen un volumen más que 6 veces mayor que el del hierro del que provienen, por lo cual ejercen presión sobre la cubierta del hormigón hasta provocar fisuras, descascamientos y delaminaciones.

Por otro lado, la corrosión localizada es un tipo de ataque que se produce en zonas muy pequeñas, en algunos casos difíciles de detectar. Para el caso del hormigón, hay varios agentes desencadenantes de la corrosión localizada, pero los más habituales son los iones que generan la ruptura de la película pasiva. La situación más agresiva y la responsable del mayor número de casos de corrosión localizada en el hormigón armado es debida a la presencia de cloruros. Estos iones tienen la propiedad de destruir en forma puntual la capa pasiva, lo que provoca un tipo de corrosión denominado picado. Los cloruros pueden estar en el hormigón, porque se añaden con sus componentes (aditivos, agua, etc.), o bien porque penetran desde el exterior a través de la red de poros. Esta última situación es la que se da en ambientes marinos o cuando se utilizan sales de deshielo en carreteras o puentes en climas fríos. El límite inferior de contenido de cloruros, por debajo del cual no existe la posibilidad de la aparición de picado depende de varios factores

como ser el tipo de cemento, relación agua/cemento, contenido de humedad, etc., pero un valor medio generalmente aceptado es de 0,4% en relación al peso de cemento. En todos los casos una vez que se inicia el fenómeno de picado, este no se puede detener y comienzan a acumularse productos de corrosión que expanden al hormigón fisurándolo [16].

En la **Figura 5**, se muestra un esquema de los procesos corrosivos que se dan en el hormigón armado.

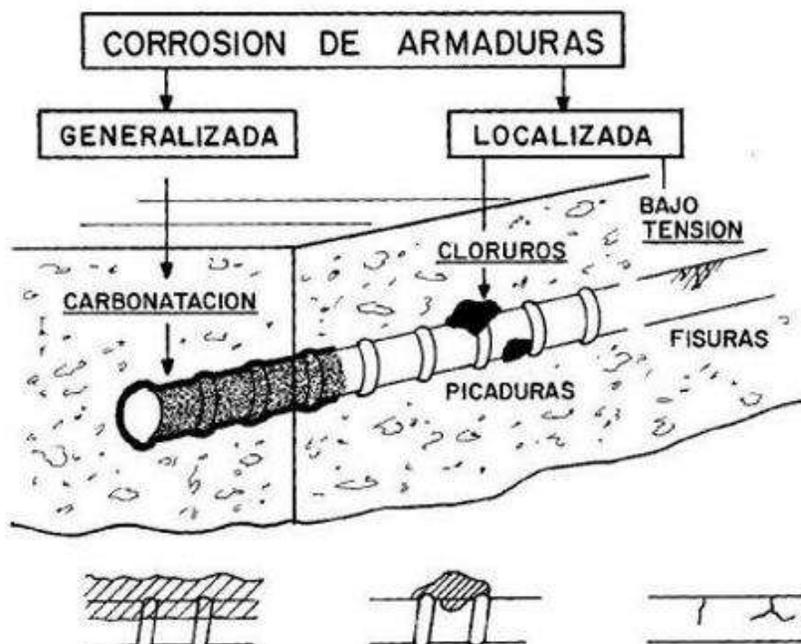
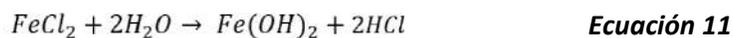
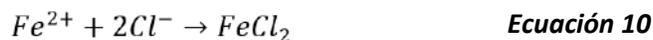
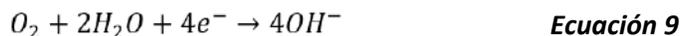


Figura 5. Procesos corrosivos que pueden ocurrir en armaduras de acero en el hormigón.

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



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

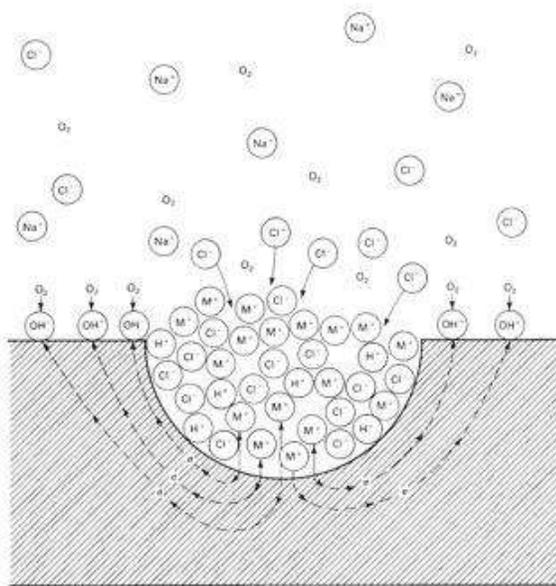


Figura 6. Proceso auto-catalítico que ocurre en las picaduras.

Una vez que la picadura se vuelve estable, penetra en el metal a un ritmo cada vez mayor mediante un proceso auto-catalítico (**Figura 6**). La disolución, en este caso, es rápida dentro de la picadura y produce un exceso de cargas positivas en el área, por lo que se genera migración de iones cloruro. En la picadura hay una alta concentración de iones ferrosos y, como resultado de la hidrólisis, disminuye el pH lo cual estimula la disolución de la película pasiva, así la picadura actúa como un ánodo activo. El proceso se acelera con el tiempo y es auto-propagante. La reducción catódica de oxígeno se da en superficies adyacentes. Por lo tanto, las picaduras aisladas protegen catódicamente la superficie metálica circundante [17, 18].

3.8. Métodos de protección del acero en el hormigón armado

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

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

En el presente trabajo se evalúa la utilización de recubrimientos a base de silicatos e inhibidores de corrosión, específicamente iones silicato y nitritos.

3.8.1. Nitritos

Los iones nitritos son inhibidores anódicos conocidos por ser excelentes inhibidores de corrosión. 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.

Estos inhibidores 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 [4]. La dosis recomendada es de 0.2 mol L^{-1} [19,20].

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

3.8.2. Silicatos

Los recubrimientos son ampliamente utilizados para disminuir la disolución de metales en ambientes agresivos. Los iones silicatos ya han sido empleados como inhibidores de la corrosión de cobre y sus aleaciones [21], y de acero [22] en medios ligeramente alcalinos, pero su efectividad en medios de alta alcalinidad necesita ser estudiada en más detalle.

Los silicatos se vuelven atractivos por ser inocuos, rentables y muy abundantes en la naturaleza. Se encontraron importantes reducciones en la velocidad de corrosión, que se atribuye a un delgado film de sílica “auto curable” que pasiva el acero. La habilidad de los recubrimientos basados en silicatos de auto reparar el daño localizado causado por factores externos, es una propiedad atractiva y particularmente vital en los recubrimientos diseñados para proteger un material de construcción contra la corrosión [23].

Previamente se ha logrado la deposición de films de silicato a partir de varios métodos, incluyendo la formación por sol-gel. La sílice (SiO_2) se disuelve en agua para formar la especie monomérica $\text{Si}(\text{OH})_4$, la cantidad en que se presenta depende del pH y la temperatura de la solución. A pH ácidos, se acelera la hidrólisis y se forman especies poco ramificadas que producen un retraso en la gelificación. Mientras que, en medios básicos se favorece la reacción de condensación que lleva a la formación de especies muy ramificadas logrando rápidamente la formación del gel [24]. También se ha demostrado que, a una temperatura de 75°C , la concentración de $\text{Si}(\text{OH})_4$ aumenta al disminuir el pH de la solución y por debajo de $\text{pH}=10$ crece exponencialmente, hasta que excede el límite de solubilidad y se convierte en un gel. Estudios previos realizados por Iler [6] indican que en soluciones a temperaturas por encima de 50°C se favorece la formación de sílica y se cataliza la reacción de deposición. El monómero $\text{Si}(\text{OH})_4$ condensa en cualquier superficie sólida y su reacción es catalizada por la presencia de grupos OH^- sobre la superficie del sustrato, en la que dos grupos silanol del ácido silícico condensan para formar grupos siloxano con eliminación de agua [6,25].

a) Recubrimientos pasivantes formados en presencia de iones silicatos que mitigan la corrosión

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 [26], y de acero [22, 27].

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 [16]. 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.

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 $[\text{SiO}_3^{2-}]/[\text{Cl}^-]=1$ [25]. 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} 24h a potencial de circuito abierto. En estas condiciones el acero al

carbono se pasiva, generando una película protectora [28]. 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.

En el hormigón, los iones silicato, pueden reaccionar con la *portlandita* de la matriz del cemento generando hidratos de silicato de calcio e hidróxido de sodio [29, 30]. Esto ocurre según la siguiente reacción:

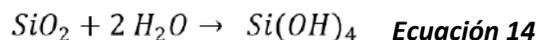


Como resultado, mejora las propiedades del cemento, al disminuir la permeabilidad y aumentar la resistencia mecánica, lo que se traduce en un aumento de la durabilidad del material. De esta manera, los iones silicato podrían presentar un doble efecto, por un lado, generar una barrera física al ingreso de iones agresivos, y por otra parte actuar como inhibidores de la corrosión. Sin embargo, la **Ecuación 13** también nos indica que el silicato reduce el contenido de *portlandita* ($Ca(OH)_2$) en el cemento. La interacción de silicatos solubles con la pasta de cemento es compleja [31], 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.

b) Recubrimientos por sol-gel a partir de soluciones ricas en iones silicato que mitigan la corrosión

Por otro lado, en este trabajo también se explora la posibilidad de usar recubrimientos hechos a base de silicatos utilizando la técnica de sol-gel. El proceso de sol-gel puede describirse como la creación de una red de óxidos tradicionalmente inorgánicos a partir de reacciones de hidrólisis y condensación de precursores moleculares en un medio líquido. En general la formación del sol-gel se da en cuatro etapas: (a) hidrólisis, (b) condensación y polimerización de los monómeros para formar cadenas o partículas, (c) crecimiento de las partículas, y (d) aglomeración de las estructuras poliméricas seguidas por la formación de redes que se extienden a través del medio líquido, formando un gel [32].

La sílice (SiO_2) al disolverse en agua forma una especie monómera ($Si(OH)_4$), según la reacción de hidrólisis (**Ecuación 14**). La cantidad de SiO_2 que hidroliza depende del pH y la temperatura de la solución de silicato [24,6,25]. El equilibrio entre SiO_2 y el monómero de silicato se muestra a continuación:



Según Iler, la especie $Si(OH)_4$ condensa en cualquier superficie sólida que contenga grupos OH^- con los que pueda reaccionar [33]. En el presente estudio el sustrato de acero al carbono es sumergido en una solución alcalina de silicato ($Si\ 0.3\ mol\ L^{-1}$) de pH 13, previo al recubrimiento. Con la superficie hidroxilada, el $Si(OH)_4$ forma un silicato de hierro que luego condensa y reacciona con más $Si(OH)_4$, formando así el recubrimiento (**Figura 7**)[6].

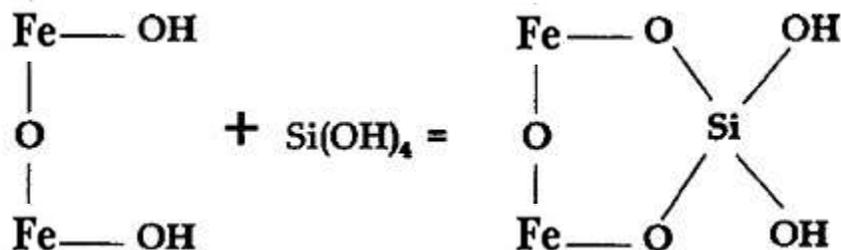


Figura 7. Reacción Si(OH)_4 con la superficie hidroxilada.

El mecanismo para la deposición molecular de SiO_2 a partir de Si(OH)_4 es una reacción de condensación catalizada por la presencia de grupos OH^- (**Figura 8**).



Figura 8. Reacción de condensación.

La formación de una red de silicatos a partir de entrecruzamientos depende de varios parámetros, entre ellos el pH de la solución. En la **Figura 9**, se observa que la concentración de Si(OH)_4 disminuye hacia pH alcalinos, la concentración de esta especie es crucial para la formación de una capa impermeable.

El proceso de gelificación a pH ácidos, se acelera la hidrólisis formando especies poco ramificadas que llevan a la formación de polímeros más lineares, este fenómeno hace que se retrase la gelificación y sea una vía ideal para obtener películas delgadas. Mientras que, en medios básicos se favorece la reacción de condensación, que lleva a la formación de especies muy ramificadas logrando rápidamente la formación del gel, se dice entonces que el gel se forma de manera monolítica [24, 34].

La temperatura es otro parámetro clave en la cinética de gelificación, las reacciones de polimerización son exotérmicas y el calor generado acelera la reacción, haciendo que el sol gelifique más rápido. Por este motivo, se recomienda utilizar un baño de hielo a fin de retrasar el inicio de la gelificación lo más posible, ya que una vez que comienza esta etapa la solución se convierte rápidamente en un semisólido.

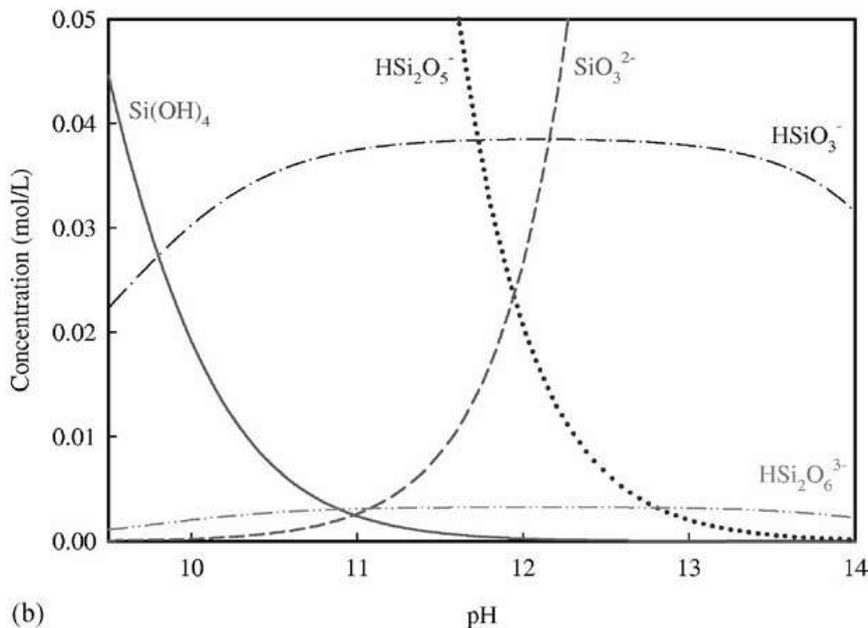


Figura 9. Gráfico evolución de SiO_2 en función del pH y la concentración.

Estos recubrimientos a base de silicatos obtenidos por pasivación o por sol-gel, 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.

4. Materiales y métodos

4.1. Preparación de electrodos

Los electrodos fueron contruidos a partir de discos de acero al carbono de construcción, que representan las barras de refuerzo en el interior de una estructura de hormigón armado, con un área expuesta de 0.554 cm^2 . Cuya composición típica es (en %m/m): Mn 0.635%, C 0.299%, Si 0.258%, Cu 0.227%, otras impurezas 0.245% y Fe 96.336%. Se realizó una pre-pasivación de las rodajas por inmersión en ácido nítrico concentrado durante 1 hora y posterior secado con alcohol 98 grados. Luego, se lijó una de las caras para colocar un contacto eléctrico. Las rodajas se incluyeron en moldes cilíndricos de policloruro de vinilo (PVC) utilizando resina epoxi, de manera tal que el contacto eléctrico quede en la matriz de resina y una de las caras de la rodaja expuesta. Una vez curada la resina, los electrodos fueron pulidos con papel lija hasta un grano 1000. El objetivo de la pre-pasivación es que se mejore la adherencia entre el metal y la resina y de esta forma evitar el *crevice* (que la solución de ensayo penetre en la unión entre la resina y el acero) [35]. En la **Figura 10** se muestra un esquema del electrodo utilizado.



Figura 10. Esquema del electrodo de trabajo.

4.2. Recubrimientos

Sobre el acero pulido se desarrollaron distintos tipos de recubrimientos.

4.2.1. Recubrimientos pasivantes

El acero al carbono se pasiva naturalmente a $\text{pH}=13$. Se emplearon tres tipos de pasivados a potencial de circuito abierto (OCP) durante 24 horas:

- Pasivado P-Si0.3: solución de metasilicato de sodio ($5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{SiO}_3$) con una concentración 0.3 molL^{-1} de Na_2SiO_3 , logrando un $\text{pH}=13$ y $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1$.
- Pasivado P-Si1: solución de metasilicato de sodio ($5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{SiO}_3$) con una concentración 1 molL^{-1} de Na_2SiO_3 , logrando un $\text{pH}=13$ y $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1$.
- Pasivado P-SAA: solución altamente alcalina (SAA) con una concentración 0.02 molL^{-1} de NaOH , 0.001 molL^{-1} de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 0.08 molL^{-1} de KOH , logrando un $\text{pH} = 13$. Esta solución simula los poros presentes en el hormigón de buena calidad.

4.2.2. Recubrimiento por Sol-Gel

Para partir de una superficie hidroxilada se realizó el **pasivado P-Si0.3**, previo al recubrimiento por sol-gel, a fin de favorecer la posterior adhesión del recubrimiento a la superficie metálica.

Para obtener el recubrimiento por sol-gel se ajustó el pH de la solución de metasilicato de sodio ($5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{SiO}_3$) 0.3 molL^{-1} con ácido nítrico concentrado (HNO_3) a pH 11, 8 o 5. Al bajar el pH se favorece la presencia del monómero $\text{Si}(\text{OH})_4$ que aumenta la viscosidad de la solución y a partir de la condensación, permite formar los recubrimientos con la técnica de *dip coating*. Luego, se sumergió el electrodo utilizando un brazo mecánico con una velocidad de bajada de 100 cm/min , se lo dejó en inmersión 1 o 15 minutos y se retiró con una velocidad de 20 cm/min . También se empleó un baño de hielo con el objeto de retrasar el proceso de gelificación y obtener películas más delgadas. Para mejorar la resistencia a la corrosión, se aplicaron recubrimientos de una o dos capas. Se evaluaron diferentes condiciones experimentales: sistemas con y sin adición de iones nitrito como inhibidor de corrosión (en concentraciones de 0.3 mol L^{-1} y 0.1 mol L^{-1}), y un sistema con incorporación adicional de Ludox AS-40

(suspensión coloidal de SiO₂ al 40% m/m) en la segunda capa, alcanzando una concentración final de 1.7% v/v en la solución de recubrimiento. El objetivo de emplear Ludox es incorporar partículas de sílice que bloqueen los poros en el recubrimiento y, de esta manera, aumentar su densidad y homogeneidad.

Las condiciones evaluadas se detallan a continuación en la **Tabla 2**:

Tabla 2. Condiciones en recubrimientos por Sol-Gel.

pH	Tiempo de inmersión (min) <i>Dip Coating</i>	Nº Capas	NO ₂ ⁻	Ludox AS-40	Condición
11	1	1	-	-	SGpH11-1-1C
	15	1	-	-	SGpH11-15-1C
8	1	1	-	-	SGpH8-1-1C
	15	1	-	-	SGpH8-15-1C
5	1	1	-	-	SGpH5-1-1C
	1	2	0.3 molL ⁻¹	-	SGpH5-1-2C-0.3NO
	1	2	0.1 molL ⁻¹	1.7% v/v	SGpH5-1-2C-0.1NO+L

El recubrimiento SGpH5-1-2C-0.1NO+L se realizó sobre electrodos y sobre portamuestras de vidrio para evaluar la integridad de la película sobre ambos materiales.

Para los sistemas bicapa, las muestras se secaron en horno a 60°C durante 1 hora después de la aplicación de cada capa. En el caso de los recubrimientos monocapa, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico de secado a 60°C durante 2 horas tras la deposición del recubrimiento.

4.3. Celda de tres electrodos

Para llevar a cabo los ensayos electroquímicos se utilizó una celda convencional de 3 electrodos, con los que se evaluó el comportamiento del acero al carbono bajo las distintas condiciones. Se usó como referencia un electrodo Hg/HgO con solución KOH [0.1 molL⁻¹] (E = 0.123 V vs SHE) y un electrodo de platino (Pt) de área suficientemente grande como contra-electrodo. Los potenciales resultantes de los ensayos se expresan respecto del electrodo de referencia. En la **Figura 11** se muestra un esquema que representa la celda electroquímica utilizada.

Donde:

- ET: Electrodo de trabajo
- ER: Electrodo de referencia
- CE: Contra-electrodo

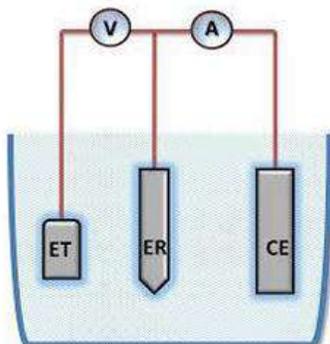


Figura 11. Modelo de celda electroquímica de tres electrodos

4.4. Técnicas de evaluación electroquímica de los recubrimientos pasivantes

Los ensayos electroquímicos fueron realizados con los equipos Voltalab PGZ 100 y Palm Sense 4.

4.4.1. Voltametría cíclica

Es una de las técnicas electroquímicas más versátiles para el estudio de especies electro activas. Los voltagramas son representaciones de la corriente frente al potencial, que son característicos y dan información de las propiedades electroquímicas individuales de los sistemas redox [36]. Se puede observar el comportamiento de un sistema a medida que se modifica el potencial externo aplicado. Su utilidad recae en la posibilidad de estudiar la composición de las especies que se forman cuando el sistema se oxida o se reduce, a lo largo de diferentes ciclos. Para esta técnica se utiliza el equipo Voltalab PGZ 100 [6].

Esta técnica permite evaluar en primera instancia si los electrodos armados son aptos para trabajar, es decir, si no presentaban *crevice*. Además, se verifica que cada electrodo tenga la misma composición, ya que la presencia de inhomogeneidades en la composición pueden hacer variar el comportamiento electroquímico [37].

Para llevar a cabo el ensayo primero se burbujea N_2 durante 15 minutos para eliminar el O_2 y evitar su reducción durante el barrido catódico. Una vez conectada la celda se realiza un acondicionamiento del electrodo durante 5 minutos a -1.1 V, con el fin de eliminar restos de óxidos y partir de una superficie reproducible. A ese mismo potencial comienza el barrido anódico que va hasta 0.5 V, y que luego se revierte volviendo al potencial de inicio. La velocidad de barrido fue de 10 mV/s, se realizó un ciclo por ensayo en todos los electrodos utilizando como electrolito solución altamente alcalina (SAA), que simula los poros de un hormigón de buena calidad. También se llevaron a cabo ensayos de 10 ciclos utilizando como electrolito, además de SAA, soluciones de silicatos con concentraciones 0.3 mol L^{-1} y 1 mol L^{-1} .

4.4.2. Medición del potencial de circuito abierto (OCP)

Antes de cada ensayo electroquímico se midió el potencial de corrosión del electrodo con su recubrimiento (pasivante o por sol-gel) durante dos horas. El electrolito utilizado fue SAA con 0.3 molL^{-1} de NaCl (que se denominará SAA+Cl), se midió el potencial de corrosión en un circuito abierto (OCP) que es el potencial libre del metal cuando no se aplica una polarización externa. Esta medición se repitió entre los ensayos de resistencia a la polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización, midiendo el OCP durante 5 minutos, para observar si se presenta algún cambio a lo largo de los ensayos.

4.4.3. Mott-Schottky

El ensayo de Mott-Schottky es una herramienta utilizada para evaluar las propiedades de la interfaz electrodo-solución en materiales semiconductores. Se basa en la medición de la capacidad de la interfaz en función del potencial aplicado.

En el caso de una película pasiva en contacto con un electrolito, se presenta un comportamiento semejante a un semiconductor. Para que ambas fases (la película pasiva y el electrolito) se encuentren en equilibrio, sus potenciales electroquímicos deben ser iguales. El potencial de la solución es determinado por el potencial redox de la solución electrolítica y el potencial redox del semiconductor está determinado por el nivel de Fermi. Si el potencial de la solución y el nivel de Fermi no coinciden energéticamente, ocurre un movimiento de cargas entre el semiconductor y la solución con el fin de lograr el equilibrio. El exceso de carga, que ahora se encuentra sobre el semiconductor no se presenta en la superficie como lo estaría para un electrodo metálico, sino que se extiende hacia el interior de la película pasiva a una distancia significativa (100 - 10.000 Å). Esta región se denomina región de carga espacial y tiene un campo eléctrico asociado. Por lo tanto, hay dos capas dobles a considerar en la interfase óxido-electrolito: la doble capa interfacial (electrodo/solución) y la capa de carga espacial. Para un semiconductor de tipo n, donde la mayoría de los portadores son electrones, el nivel de Fermi es generalmente más alto que el potencial del electrolito y en consecuencia los electrones se transfieren del electrodo a la solución, por lo que hay una carga positiva asociada a la región de carga espacial. Mientras que para un semiconductor tipo p, donde la mayoría de sus portadores son huecos, el nivel de Fermi suele encontrarse por debajo del potencial redox del electrolito por lo que los electrones se transfieren de la solución al electrodo, esto genera una carga negativa en la región de carga espacial. Dado que estas capacitancias están en serie, la capacitancia total es la suma de ambas capacidades, pero como la capacitancia de la carga espacial es mucho menor, la contribución de la capa interfacial es despreciable. En consecuencia, el valor de la capacitancia calculado se asume como el valor de la capacitancia de carga espacial.

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

Las curvas de Mott-Schottky se obtienen al graficar $1/C^2$ (donde C es la capacitancia) en función del potencial aplicado (E). La relación entre ambos parámetros para un semiconductor, está dada por la ecuación de Mott-Schottky (**Ecuación 15**):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_d} \left[E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right] \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde:

- ε es la constante dieléctrica del semiconductor.
- ε_0 es la permitividad del vacío. [8.85×10^{-12} F/m]
- E_{fb} es el potencial de banda plana.
- e es la carga del electrón.
- T es la temperatura absoluta.
- k es la constante de Boltzmann [8.62×10^{-5} eV K^{-1}].
- N_d es la densidad de portadores (aceptores en tipo p, donantes en tipo n)

El circuito equivalente utilizado en este modelo es una combinación en serie de un resistor y una capacitancia. Este último parámetro se calcula a partir del componente imaginario de la impedancia (Z'') utilizando la relación $Z'' = \frac{1}{2\pi f C}$. El modelo es adecuado siempre que la frecuencia sea lo suficientemente alta (del orden de kHz) [38].

La pendiente de la curva obtenida brinda información sobre la densidad de portadores presentes en el semiconductor. Una pendiente positiva indica que se trata de un material tipo n, mientras que una negativa denota un material tipo p. Con el fin de conseguir este valor se grafican los datos experimentales, obteniéndose gráficos como los de la **Figura 12**.

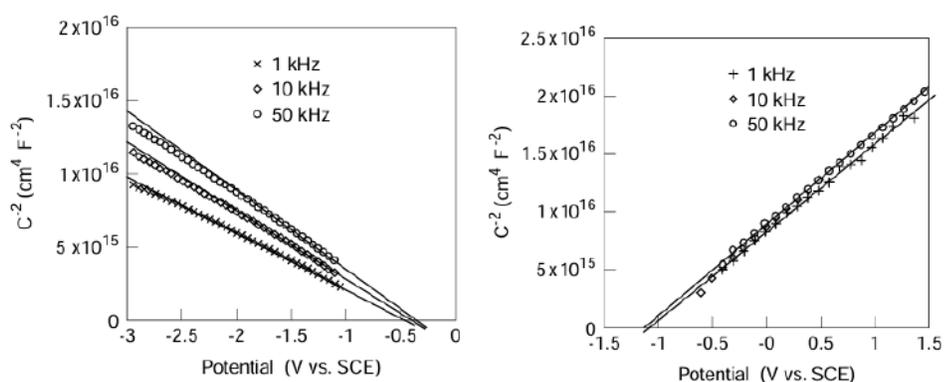


Figura 12. (a) Gráfico de Mott-Schottky para semiconductores tipo p. (b) Gráfico de Mott-Schottky para semiconductores tipo n [38].

Se calcula N_D a partir de la **Ecuación 16**, donde m es la pendiente de la recta $1/C^2$ vs E a una frecuencia fija:

$$Nd = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 m} [\text{cm}^{-3}]$$

Ecuación 16

Se definen los valores:

Permitividad del vacío : $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14} \frac{F}{cm}$

Carga de un electrón: $e = 1.602 \times 10^{-19} C$

En el presente trabajo se realiza el análisis considerando la permitividad del material semiconductor $\epsilon = 12$. Como se desconoce la verdadera permitividad de la película que se forma, los valores de N_D que se calculan son estimaciones.

En este contexto, N_D representa el número de donores del material y es un parámetro clave que indica la presencia de defectos en la película. En presencia de cloruros, un valor elevado de N_D sugiere una mayor cantidad de defectos, lo que se traduce en una menor resistencia de la película pasiva al ataque localizado [39]. En estudios de corrosión, N_D se utiliza para evaluar las características protectoras de las capas pasivas en metales y aleaciones, proporcionando información crucial sobre su estabilidad y resistencia frente a la corrosión.

Esta técnica se utilizó para evaluar los recubrimientos pasivantes, las muestras se pretrataron 24 horas al OCP en los pasivados P-Si0.3, P-Si1 y P-SAA. Las mediciones se realizaron en un intervalo de potenciales de -0.5 V a 0.5 V con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , a una frecuencia fija de 1000 Hz donde pueden observarse los procesos que ocurren en la película pasiva. Como electrolito se empleó la misma solución con la que se realizó la pasivación de los electrodos respectivamente.

4.5. Evaluación electroquímica de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos pasivantes y por sol-gel

4.5.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

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

La señal obtenida tiene dos partes, una real y la otra imaginaria, que dependen de las condiciones del sistema electroquímico, ya que mide su respuesta en función de una perturbación aplicada externamente. La forma general en la que se relaciona el potencial aplicado (E) y la corriente obtenida (I) con el valor de la impedancia, se encuentra representada en la siguiente ecuación.

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde E se mide en volts, I en amperes y Z en ohms (Ω). Siendo ϕ el ángulo de fase entre el potencial y la corriente obtenida.

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

$$Z(\omega) = Z' + Z'' i, \text{ donde } i = \sqrt{-1} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad \text{Ecuación 19}$$

$$Z'' = |Z| \text{sen} \phi \quad \text{Ecuación 20}$$

El módulo de la impedancia que indica su magnitud escalar es, $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ (Ecuación 21).

En el caso de un elemento resistivo, la impedancia presenta solo componente real debido a que el ángulo de fase entre la corriente y el potencial es cero. Por lo tanto, $Z_R=R$.

Para un capacitor, la impedancia no tiene componente real y su componente imaginaria es función de la capacidad y de la frecuencia. La corriente del 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 altas Z tiende a cero y el capacitor actúa como un cortocircuito. Mientras que a bajas tiende a infinito y el capacitor actúa como un circuito abierto [40].

Los metales y aleaciones que sufren procesos de corrosión suelen tener varios tipos de inhomogeneidades y son modelados, generalmente, usando elementos resistivos y elementos de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) en el circuito equivalente, en lugar de representarse como capacitores. Para ellos la impedancia se define como:

$$Z_{\text{CPE}} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde Q es una constante con dimensiones $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$; y n una constante cuyos valores se encuentran 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 si $n=0.5$ y $\theta=45^\circ$, la cual explica la difusión, adsorción o desorción de sustancias en la interfase metal/recubrimiento [5,41].

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 y 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 13**. Se representa un circuito equivalente de Randles típico.

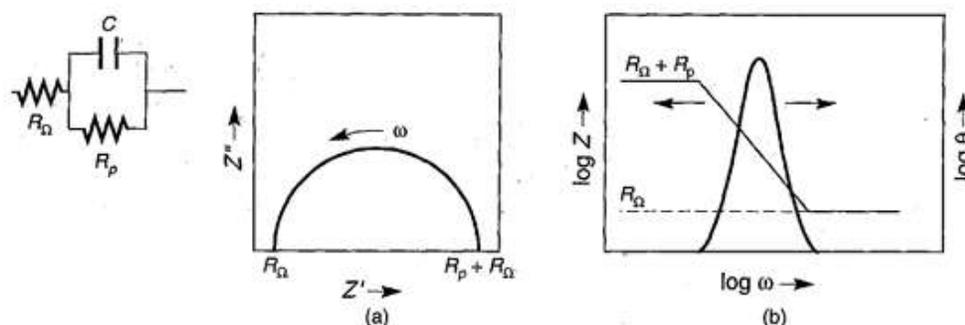


Figura 13. Circuito equivalente de Randles típico con su diagrama de Nyquist (a) y de Bode (b).

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, 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 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 de Bode, pero es de mucha utilidad. Es muy sensible a los cambios y además, se pueden reconocer los parámetros de circuitos más comunes directamente del gráfico. En la región de altas frecuencias (hacia la izquierda) se puede obtener el valor de la resistencia de la solución. Por otro lado, en la región de bajas frecuencias (hacia la derecha) se puede extraer el valor de la resistencia a la polarización. Cuanto mayor es este último valor, menor es la velocidad de corrosión. Se puede obtener importante información sobre el mecanismo por la respuesta en frecuencias del electrodo que se corroee.

Los resultados obtenidos fueron analizados utilizando el modelo de “capa de óxido porosa” (**Figura 14**), como circuito equivalente. Este circuito es utilizado comúnmente para estudiar metales y aleaciones recubiertas con óxidos.

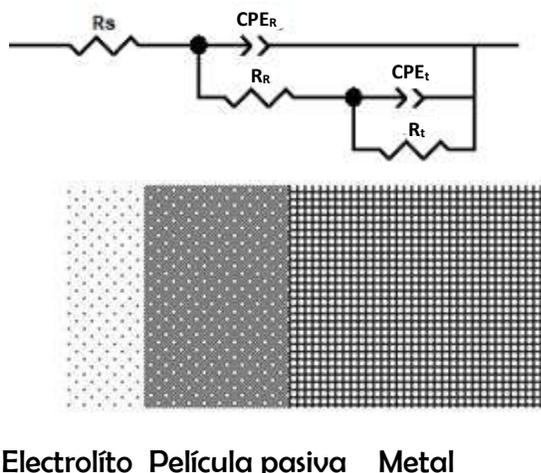


Figura 14. Circuito equivalente que modela la película pasiva en la superficie del metal.

Donde:

- R_s representa la resistencia de la solución
- R_R y Q_R la resistencia y la impedancia de la película de óxido, respectivamente.
- R_t y Q_t la resistencia y la impedancia de la transferencia de carga en el metal, respectivamente.

Los datos fueron ajustados al circuito utilizando el programa Zview.

Los ensayos de EIS fueron realizados luego de 2 h con el electrodo sumergido en SAA+Cl en un potencial de circuito abierto. El rango de frecuencias utilizadas para este ensayo fue de 20000 Hz a 0.005 Hz, con una amplitud de ± 10 mV. Se utilizó el potencióstato Palm Sense 4, con el software PS Trace 5.9.

4.5.2. Resistencia a la polarización (R_p)

La resistencia de polarización (R_p) de un metal que se corroe se define según la ley de Ohm como la pendiente de un potencial (E) frente a la densidad de corriente ($\log i$) en el potencial de corrosión (E_{corr}). Con el valor de la pendiente, se puede medir la velocidad de corrosión. La correlación entre ambas está dada por la **Ecuación 23**

El gráfico de potencial vs densidad de corriente es aproximadamente lineal en una región de ± 15 mV del potencial de corrosión. Tanto las reacciones anódicas como las reacciones anódicas y catódicas se producen en las proximidades del potencial de corrosión, son exponenciales y dependen exponencialmente del potencial aplicado. Esto hace que en un pequeño intervalo de potencial se obtenga una relación aproximadamente lineal. Se trata de una técnica rápida y fiable [42].

$$Rp = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{i_{corr}} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde:

- β_a y β_c son pendientes de Tafel catódica y anódica.
- i_{corr} es la corriente de corrosión.

El ensayo fue llevado a cabo en solución de SAA+Cl luego de 2 horas de exposición al OCP, a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s [43].

4.5.3. Ensayo de picado (CP)

El picado o *pitting* es una forma de ataque localizado de una superficie metálica donde áreas pequeñas se corroen preferencialmente, llevando a la formación de cavidades o picaduras (*pits*). Los metales que forman películas pasivas son más susceptibles a esta forma de corrosión dada por la rotura localizada de la película pasiva como el aluminio, el acero inoxidable, o en este caso, el acero de construcción en un ambiente alcalino.

En entornos marinos los iones cloruro (Cl^-) pueden migrar a través de la red de poros en el hormigón y comprometer la estabilidad de la película pasiva que protege a los refuerzos de acero, la presencia de iones Cl^- es una de las causas más comunes de corrosión en hormigón [25]. Al competir con los iones oxhidrilos (OH^-) por la adsorción en la superficie del óxido, el cloruro aumenta la disolución localizada de la película pasiva que favorece el inicio de la picadura. La misma competencia se da sobre la superficie del metal tendiendo a bloquear la repasivación de las picaduras una vez formadas. Los productos que se forman cubren las picaduras en la etapa inicial, lo que genera una acidificación local que promueve el desarrollo del ataque [44].

El ensayo de picado consiste en obtener la curva de polarización anódica, en la que es posible determinar dos parámetros importantes. El primero es el potencial de picado (E_{pic} o E_{np}). Una vez superado E_{pic} la película pasiva se rompe y se inicia la formación de picaduras. El segundo es el potencial de repasivación (E_{rep} o E_{pr}). Este último se refiere al límite de potencial por debajo del cual el metal permanece pasivo en cualquier circunstancia, marcando la frontera entre la pasividad estable e inestable. Cabe destacar que a potenciales que se encuentren entre estos dos valores, no se formarán nuevas picaduras, pero si se desarrollarán las existentes. Por otro lado, un tercer parámetro a destacar es la corriente de pasivación (i_{pas}). Este valor de densidad de corriente se encuentra entre E_{corr} y E_{pic} (zonas 1 y 2 de la **Figura 15**) y corresponde a la región de pasividad [45]. En la **Figura 15**, se presenta una curva típica donde se presentan E_{pic} y E_{rep} .

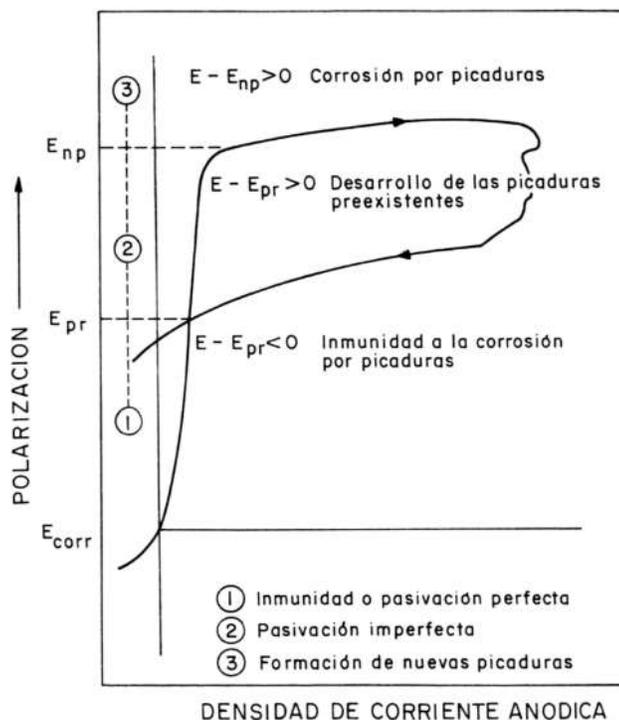


Figura 15. Ensayo de picado típico [45].

Luego de 2 horas al OCP se aplicó una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, de acuerdo con la norma ASTM G61-86 [46], hasta llegar a una densidad de corriente de $40 \mu\text{A cm}^{-2}$, donde se invirtió el barrido hasta alcanzar E_{corr} nuevamente. Dicha limitación en la densidad de corriente se impone con el fin de que el ataque sobre la superficie sea el mismo y poder medir un potencial de repasivación comparable entre todos los ensayos.

4.6. Ensayo de pérdida de peso

En este estudio se evalúa la resistencia a la corrosión durante largos períodos de exposición. La inmersión prolongada permite contemplar la morfología del ataque resultante. No se realizó la estimación de la corriente de corrosión con la ecuación de Faraday ya que es aplicable únicamente a corrosión generalizada. Cuando se desarrolla ataque localizado del tipo picado, la velocidad con la que el metal se disuelve no es igual en toda la superficie del metal. Por lo tanto, usar el dato de pérdida de peso total del cupón conduce a una subestimación de la corriente de corrosión, que puede ser muchísimo mayor en el interior de la picadura.

Con la siguiente ecuación se calcula el índice de inhibición:

$$\%inh = \left(1 - \left(\frac{mci}{msi} \right) \right) * 100 \quad \text{Ecuación 24}$$

msi= masa del cupón sin inhibidor

mci=masa del cupón con inhibidor

Se finalizó la terminación superficial de los cupones con una lija de granulometría 120, se secaron con etanol, y luego se registró su masa. En total se estudiaron tres cupones previamente acondicionados como se comentó antes, por cada condición a evaluar. Al concluir los 60 días de ensayo se extrajeron los cupones. Luego se realizó un registro fotográfico y se hizo una limpieza química. Los cupones se limpiaron mediante inmersión en HCl 1 mol L⁻¹ y luego se neutralizaron con una solución saturada de Na₂CO₃, para finalmente enjuagarlos con etanol, secarlos, pesarlos y volver a fotografiarlos.

4.7. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica, no destructiva, de la rama de la espectroscopia vibracional que proporciona información química y estructural del material o compuesto analizado permitiendo su identificación.

En este proceso se incide sobre la muestra cuyas características se desean determinar con un haz de luz monocromático (única longitud de onda) de frecuencia ν_0 . En la interacción entre un fotón y una molécula, el primero promueve a la segunda a un estado de energía virtual que resulta inestable y hace que la molécula se relaje rápidamente. Lo más común es que la molécula al volver a su estado energético original, emite un fotón con la misma energía recibida. Este proceso se denomina dispersión elástica o dispersión Rayleigh. Sin embargo, puede ocurrir que la molécula al relajarse cambie su estado energético estable a uno diferente del inicial, emitiendo en consecuencia un fotón de energía distinta al incidente. La variación energética del fotón se ve reflejada en un cambio medible en su longitud de onda, y es lo que se conoce como dispersión inelástica o dispersión Raman.

Existen dos tipos de dispersiones inelásticas denominadas “*Stokes*” y “*anti-Stokes*”. La primera se observa cuando la molécula se promueve a un estado de energía mayor que el de base por una absorción de energía, por lo que el fotón emitido tiene una energía menor al incidente y su longitud de onda se alarga. Por otro lado, el “*anti-Stokes*” se observa cuando una molécula originalmente ocupaba un estado de energía elevado y luego de interactuar con el fotón, cae a uno menor, transfiriendo energía al fotón emitido, lo que acorta su longitud de onda. En la **Figura 16**, se muestran esquemáticamente los cambios energéticos [47].

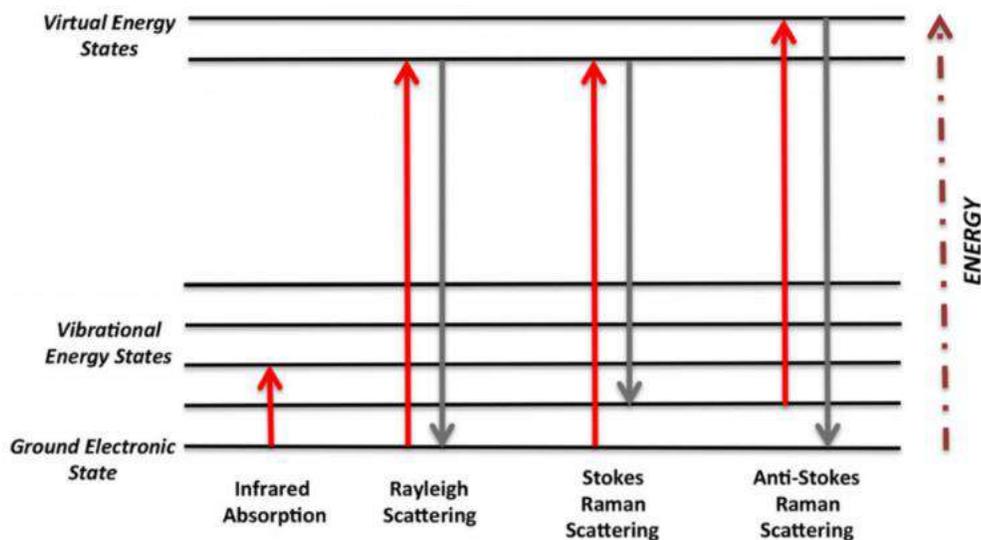


Figura 16. Diagrama energético en el que se ilustran las transiciones que ocurren durante la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes.

En principio a temperatura ambiente es más probable termodinámicamente que una molécula resida en un estado de menor energía y, por lo tanto, la dispersión de “Stokes” es más común que la “anti-Stokes”. Los llamados “estados de energía virtual” ocurren por la distorsión de la nube de electrones alrededor del núcleo de la molécula, inducido por la interacción con el láser. Este fenómeno se conoce como polarización y está directamente relacionado con la intensidad de la espectroscopia, grandes cambios en la polarización producen picos de mayor intensidad. Dentro de una molécula, puede haber más de una vibración que dé lugar a una dispersión Raman suficiente [47].

El efecto Raman consiste entonces en una serie de frecuencias discretas, que son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales le corresponderá un valor determinado de energía molecular que permitirá su identificación.

Por medio de esta técnica se determinó la composición de los productos de corrosión formados durante el ensayo de pérdida de peso. En la **Tabla 3** se detallan las posiciones características de las bandas Raman para los compuestos de interés.

Tabla 3 Valores de espectro Raman para compuestos a base de hierro y silicio [48 – 50].

Compuesto	Banda (cm ⁻¹)
α-FeOOH	220; 280; 395; 595
γ-FeOOH	245
δ-FeOOH	400; 670

α -Fe ₂ O ₃	484; 1315
γ - Fe ₂ O ₃	360; 500; 710; 1450
Fe ₃ O ₄	680
Ortosilicato SiO ₄ ⁻⁴	810 - 850
Disilicato Si ₂ O ₇	700; 800
Metasilicato Si = SiO ₃ =	600; 960
Laminas Si \equiv Si ₂ O ₅ =	500 – 600; 690; 1050 -1100
Sílice, Cuarzo Si \equiv SiO ₂	450; 800; 1050 -1250

5. Análisis de resultados

5.1. Caracterización de recubrimientos pasivantes

5.1.1. Voltametría cíclica

En la **Figura 17** se presenta la voltametría cíclica típica de acero al carbono en solución SAA. Se observan cuatro picos en el barrido anódico, que pueden asociarse a diferentes procesos en la formación de la película pasiva. El pico a -0.97 V (Ia) se atribuye a la oxidación de hidrógeno atómico, el siguiente a -0.8 V (IIa) se puede asignar a la oxidación de hierro a especies Fe(II) /Fe(III) y eventualmente Fe₃O₄. El tercer pico a -0.66 V (IIIa) se adjudica a la formación de Fe(OH)₃ y/o α - o δ -FeOOH y posteriormente a -0.28 V (IVa), su oxidación a Fe(OH)₃ o γ -FeOOH. Al revertir el barrido, aparecen dos picos catódicos. El primero a -0.73 V (Ic) puede atribuirse a la reducción de especies de Fe(III), y el segundo a -0.93 V (IIc) se asigna a la reducción de especies Fe(II) [51].

Se realizaron voltametrías cíclicas con todos los electrodos de trabajo para corroborar que estén bien construidos (sin *crevice*), y controlar que el acero comercial utilizado no presente grandes variaciones en su composición. La mayoría de los resultados obtenidos se asemejan al gráfico rojo de la **Figura 17** aunque algunos electrodos presentaron un comportamiento similar al gráfico azul. En el voltagrama azul, se observa una inclinación en curva obtenida, que indica un comportamiento resistivo, donde la corriente y el potencial siguen la Ley de Ohm, lo que denota la presencia de *crevice*.

El *crevice* ocurre por la infiltración de solución en espacios estrechos, en este caso en particular se da en imperfecciones en la interfaz metal-resina [42]. Este resultado lleva al descarte del electrodo, debido a que en los posteriores ensayos el área que se encuentra en contacto con la solución debe ser conocida, y se deben evitar zonas en donde el electrolito quede ocluido.

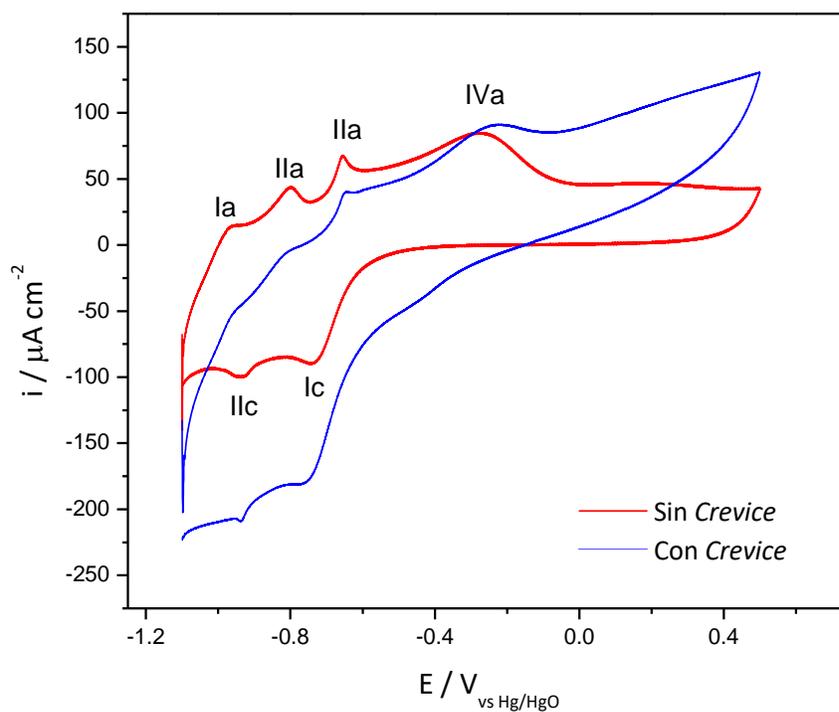


Figura 17. Voltametría cíclica de acero al carbono en SAA con y sin crevice. Velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

Para estudiar el comportamiento del acero en las distintas soluciones pasivantes, se realizaron voltametrías cíclicas. En la **Figura 18** se presenta el primer ciclo de voltametrías del acero al carbono en las soluciones SAA, Si 1 mol L^{-1} y Si 0.3 mol L^{-1} . Se observa que en las tres condiciones el acero se pasiva, aunque las corrientes en la región de pasividad (entre 0 y 0.5 V) son menores en presencia de silicatos. Se observan diferencias en la intensidad y posición de los picos en los voltagramas. En presencia de silicatos hay un único pico anódico a -0.8 V, que es más intenso en la solución Si 1 mol L^{-1} .

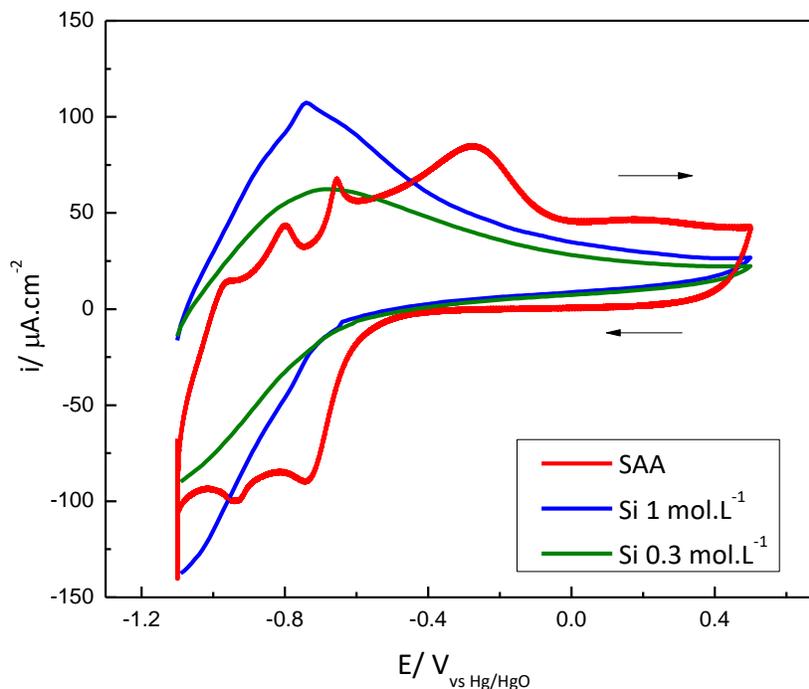


Figura 18. Primer ciclo de los voltagramas realizados para cada condición. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} .

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

En la **Figura 19** se puede ver la evolución de la condición SAA. Como ya se mencionó previamente, en SAA el acero se pasiva. Es importante destacar que el primer ciclo en una voltametría cíclica es diferente a los ciclos restantes porque se parte de una superficie recién pulida y catódicamente pre-reducida [35]. A medida que crece el número de ciclos el pico anódico (IIIa), asociado a la oxidación de Fe(II) a Fe(III), crece. Lo mismo ocurre con el pico catódico en donde se reduce de Fe(III) a Fe(II). Esto se debe a que la reducción durante el barrido catódico de la película pasiva formada durante el barrido anódico no es total, y se acumula magnetita con cada ciclo [51].

La densidad de corriente en la región de pasividad disminuye con el número de ciclos, esto indica que se favorece la formación de una capa de óxidos más compacta y protectora hasta alcanzar un valor de $14.2 \mu\text{A cm}^{-2}$.

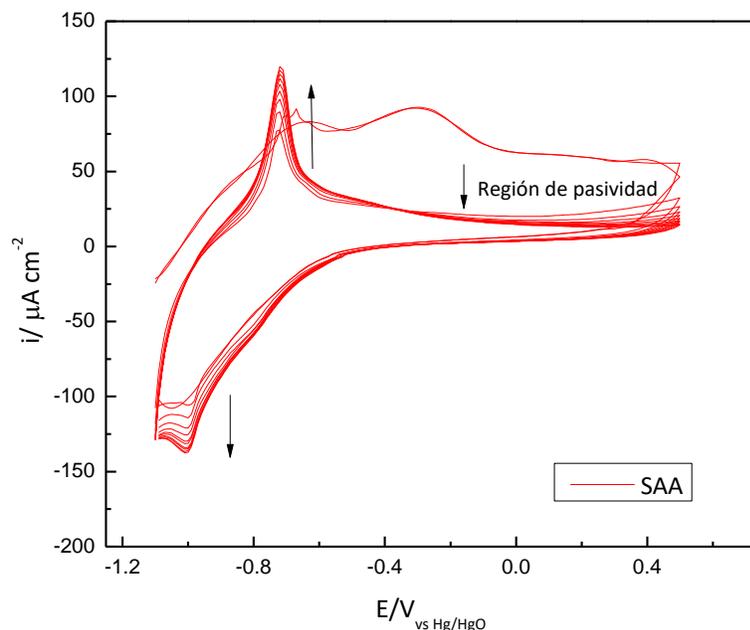


Figura 19. 10 ciclos del voltagrama para acero al carbono en SAA. Velocidad de barrido: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las flechas indican el sentido de aumento del número de ciclos.

Al analizar el electrodo en la condición de $\text{Si } 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ (**Figura 20**), no se observa ningún incremento significativo en intensidad de los picos en función del número de ciclos. Esto indica que la película pasiva formada durante el barrido anódico, se reduce por completo durante el barrido catódico. La intensidad de corriente en la región de pasividad, luego de 10 ciclos alcanza un valor de $11.5 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, lo que indica la formación de una película protectora en presencia de los iones silicato. Las variaciones en el comportamiento respecto a SAA (**Figura 19**) sugieren diferencias en la composición de la película pasiva. Se ha demostrado que en presencia de iones silicato la película pasiva incorpora silicatos en su composición y se enriquece en Fe (II), a diferencia de la película pasiva que se desarrolla en SAA que es más rica en iones Fe (III). Esta película pasiva con iones silicato, es más resistente al ataque localizado cuando es expuesta a una solución que simula hormigón de buena calidad contaminado con cloruros [5].

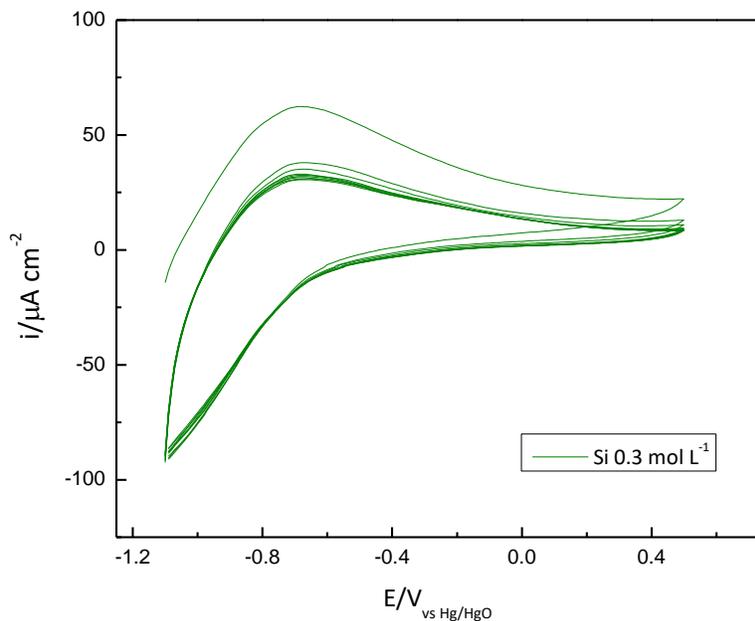


Figura 20. 10 ciclos del voltograma para acero al carbono en Si 0.3 mol L⁻¹. Velocidad de barrido: 10 mV.S⁻¹.

En la **Figura 21** se presentan los resultados de los 10 ciclos de voltametrías para la condición Si 1 mol L⁻¹. El análisis es similar a la condición en Si 0.3 mol L⁻¹. La corriente en la región de pasividad, alcanza un valor de 12.6 $\mu\text{A cm}^{-2}$, que indica la presencia de la película protectora.

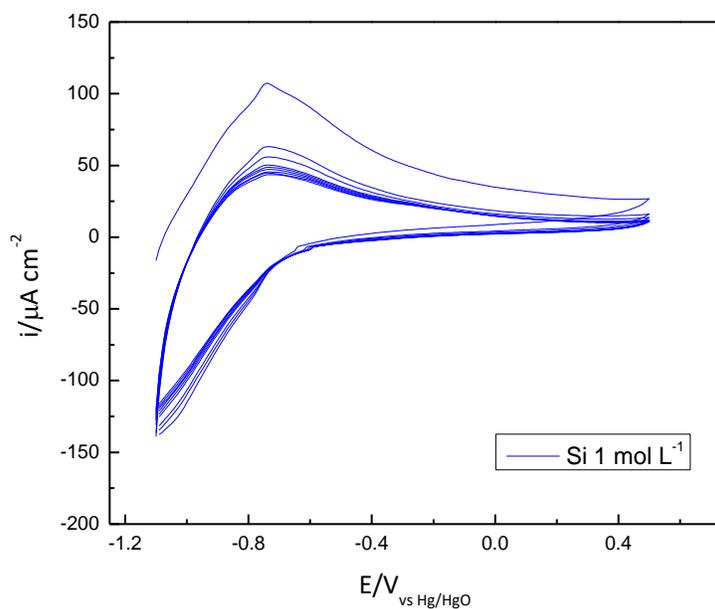


Figura 21. 10 ciclos del voltograma para acero al carbono en Si 1 mol L⁻¹. Velocidad de barrido: 10 mV.S⁻¹

En la **Figura 22** se presenta el décimo ciclo de cada condición evaluada para su comparación. En SAA como ya se explicó, se observa un incremento en la intensidad del pico IIIa, lo que se asocia a la acumulación de magnetita. En las condiciones Si 0.3 mol L⁻¹ y Si 1 mol L⁻¹ no se observa este incremento, lo que podría indicar cambios en la composición de la película pasiva debido a los iones en solución. Las voltametrías cíclicas indican que, en presencia de silicatos, el acero se pasiva y las corrientes en la región de pasividad son similares a la medida en SAA, lo que se interpreta como el desarrollo de una película pasiva protectora. Sin embargo, Si 1M presenta un pico anódico a -0.8 V más intenso que Si 0.3 mol L⁻¹, esto podría asociarse a un proceso de pasivación más dificultoso en la medida que la concentración de iones silicato aumenta. Según Ceverak et al. la adsorción de iones silicato es máxima a pH 9, lo que retarda la disolución del metal por bloqueo físico. Sin embargo, si la concentración de silicatos aumenta, puede observarse el efecto contrario. Los silicatos en alta concentración pueden reaccionar con compuestos de hierro poco solubles y favorecer la formación de compuesto solubles de hierro retardando el proceso de pasivación [16].

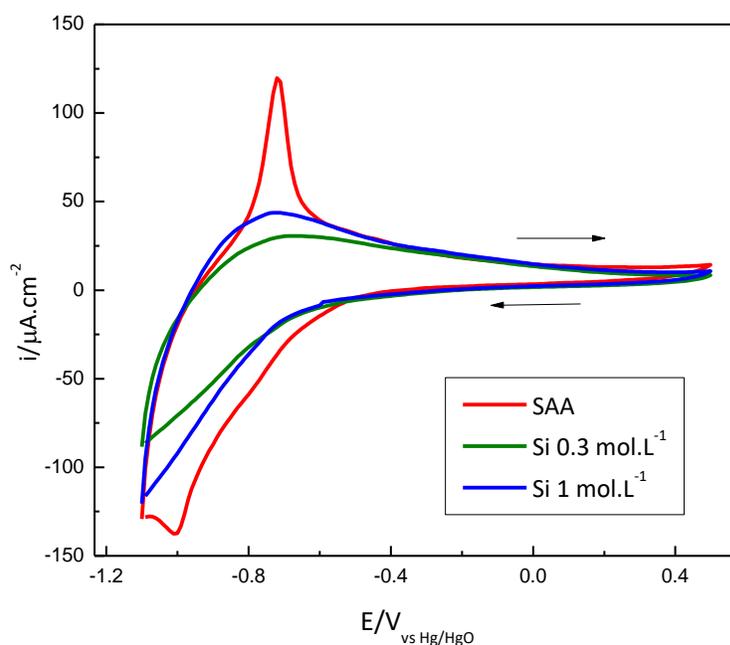


Figura 22. Décimo ciclo de los voltagramas realizados para cada condición. Velocidad de barrido: 10 mV.s⁻¹.

5.1.2. Mott-Schottky

El ensayo de Mott-Schottky se utilizó para caracterizar la película pasiva formada en las condiciones P-SAA, P-Si0.3 y P-Si1. El análisis permite obtener información sobre el comportamiento semiconductor de la interfaz entre el electrodo y la solución. En cada caso, se empleó como electrolito la misma solución con la que se había realizado la pasivación de los electrodos durante 24 horas (SAA, Si 0.3 mol·L⁻¹ y Si 1 mol·L⁻¹, respectivamente).

Se generaron gráficos de la inversa de la capacitancia al cuadrado ($1/C^2$) en función del potencial aplicado (E). A partir de estos datos, es posible calcular la pendiente, cuyo signo indica el tipo de portador

mayoritario en el semiconductor. En todas las condiciones evaluadas se registraron pendientes lineales y positivas, en la zona de potencial 0.1 V a 0.4 V, lo que indica que el portador mayoritario es de tipo n.

En la **Figura 23** se presentan los resultados del ensayo. En los gráficos se distinguen dos regiones, lo que se interpreta como la presencia de dos niveles de donores en la región de carga espacial, que sugiere una capa pasiva con estructura doble. A potenciales superiores a 0.1 V, tanto el nivel superficial como el interno contribuyen a la capacitancia del electrodo [39]. Por esta razón, la pendiente obtenida en el rango de 0.1 V a 0.4 V permite estimar el número total de donores por centímetro cúbico (Nd).

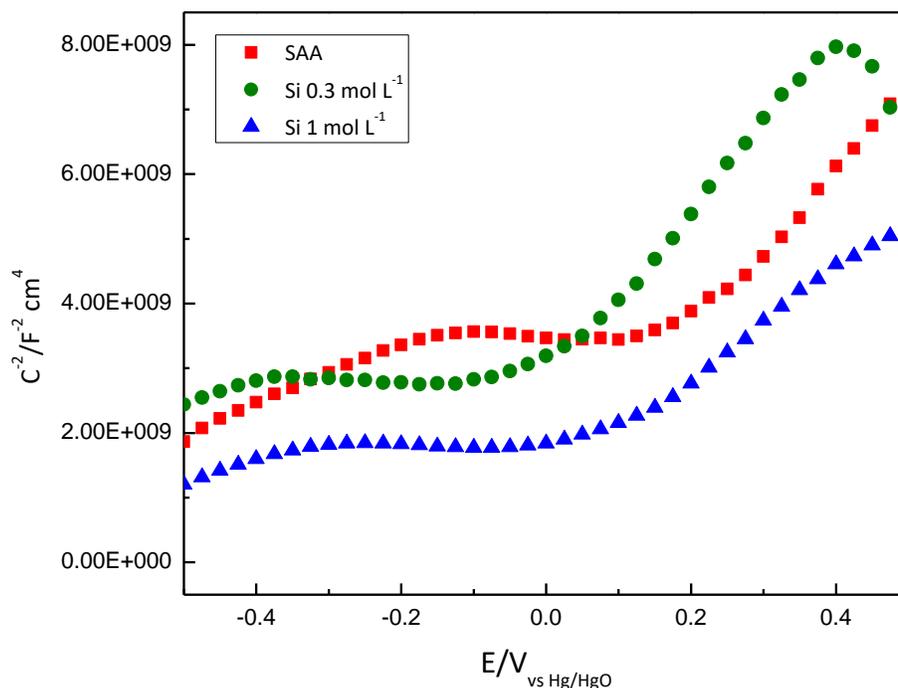


Figura 23. Ensayo Mott-Schottky para acero al carbono luego de 24 horas de pretratamiento.

A partir de los valores de las pendientes extraídas del gráfico, se calculó el Nd para cada condición estudiada. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Resultados ensayo Mott-Schottky

Condición	Nd [$\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$]
P-SAA	18.3 ± 2.1
P-Si0.3	9.8 ± 9.6
P-Si1	14.7 ± 1.8

Se observa que la condición P-SiO.3 presenta el valor de Nd menor lo que se asocia a una película pasiva más ordenada y con menor número de defectos [39].

5.2. Caracterización de recubrimiento por sol-gel

Como primera etapa se determinaron los tiempos de gelificación a distintos pH. Luego se llevó a cabo la evaluación de la morfología del recubrimiento depositado sobre el metal mediante observación macroscópica y microscópica.

5.2.1. Tiempo de gelificación

En la **Tabla 5** se presentan los resultados de los tiempos promedio de gelificación de la solución de silicatos a distintos pH. Estas medidas son importantes porque determinan la ventana de tiempo que se tiene para llevar a cabo el recubrimiento por *dip coating*, ya que una vez que comienza la gelificación, el proceso se da en forma monolítica, y no es posible la formación del recubrimiento.

Tabla 5. *Tiempos de gelificación.*

pH	Tiempo de gelificación
11	15 min
8	25 min
5	24 h

Como se explicó en la sección 3.8.1, al disminuir el pH de la solución las reacciones de polimerización son más lentas y al adicionar un baño de hielo se logró retrasar el inicio de la gelificación a fin de poder recubrir el electrodo correctamente.

5.2.2. Aspecto del recubrimiento previo al ensayo de picado.

En esta sección, se muestran imágenes del aspecto del recubrimiento, a nivel macroscópico y microscópico para las condiciones evaluadas con la técnica de sol-gel sobre el metal y después del tratamiento térmico.

En la **Figura 24** se presenta una macrografía para la condición SGpH11-15-1C, donde se evidencia un recubrimiento con distribución no homogénea, presentando un patrón de franjas donde se alternan áreas con distinto grado de espesor del recubrimiento.



Figura 24. Macrografía sobre sustrato metálico para la condición SGpH11-15-1C.

Mientras que la condición SGpH11-1-1C en la imagen macroscópica (**Figura 25 A**) muestra una superficie homogénea que aparenta un recubrimiento integro. Sin embargo, al analizar la muestra al microscopio (**Figura 25 B**) se observa que el recubrimiento presenta una distribución no homogénea con zonas claras y oscuras, con una aparente segregación de fases o escaso mojado superficial.

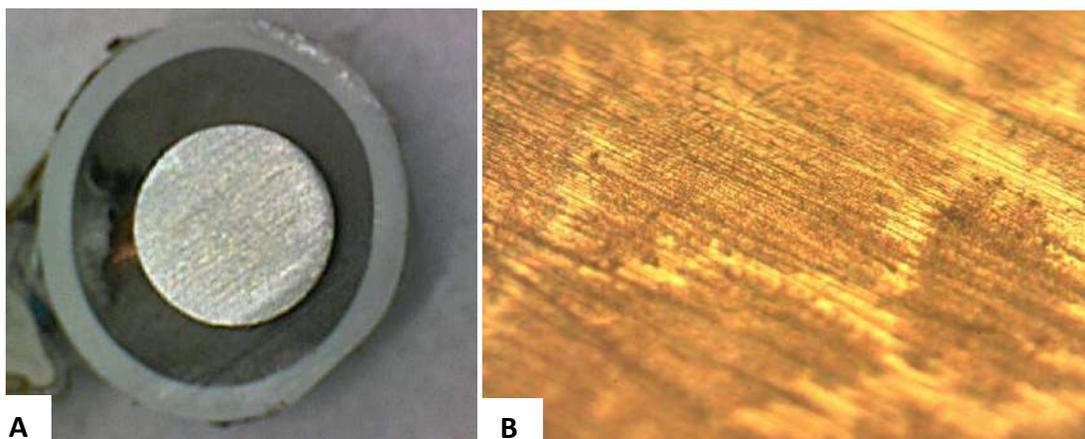


Figura 25. SGpH11-1-1C sobre sustrato metálico. Macrografía (A). Micrografía con aumento 200x (B).

En la **Figura 26** se presenta una macrografía del recubrimiento conseguido para la condición SGpH8-15-1C sobre sustrato metálico. Se observa que el recubrimiento presenta fracturas evidentes a lo largo de la superficie. Las grietas permiten identificar zonas de fractura del recubrimiento donde se observa la formación de óxidos, lo cual indica que la integridad del recubrimiento se vio comprometida.



Figura 26. Macrografía sobre sustrato metálico para la condición SGpH8-15-1C.

Bajo la condición SGpH8-1-1C, en la imagen macroscópica (**Figura 27 A**) se aprecian sobre el recubrimiento manchas amarillentas. Al observar la película formada sobre el sustrato metálico en el microscopio óptico (**Figura 27 B**) se advierte una distribución no homogénea del recubrimiento.

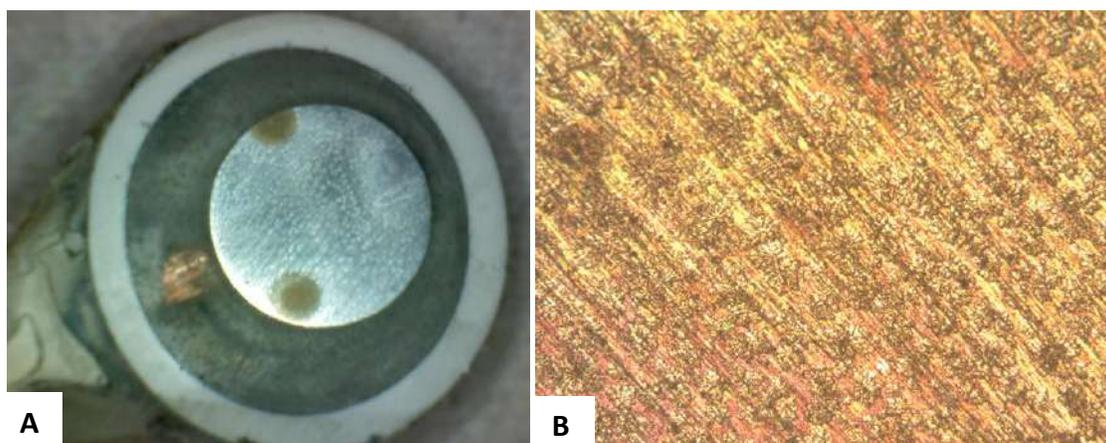


Figura 27. SGpH8-1-1C sobre sustrato metálico. Macrografía (A). Micrografía con aumento 50x (B).

En la **Figura 28** se muestran las imágenes capturadas para la condición SGpH5-1-1C, en donde se observa un recubrimiento aparentemente uniforme de color amarillo (**Figura 28 A**). Sin embargo, al mirar la muestra al microscopio (**Figura 28 B**) se aprecia que, en coincidencia con los casos anteriores, la micrografía revela heterogeneidades en la distribución del recubrimiento. La coloración amarilla se atribuye a la oxidación del sustrato metálico al sumergir en el sol a pH 5.

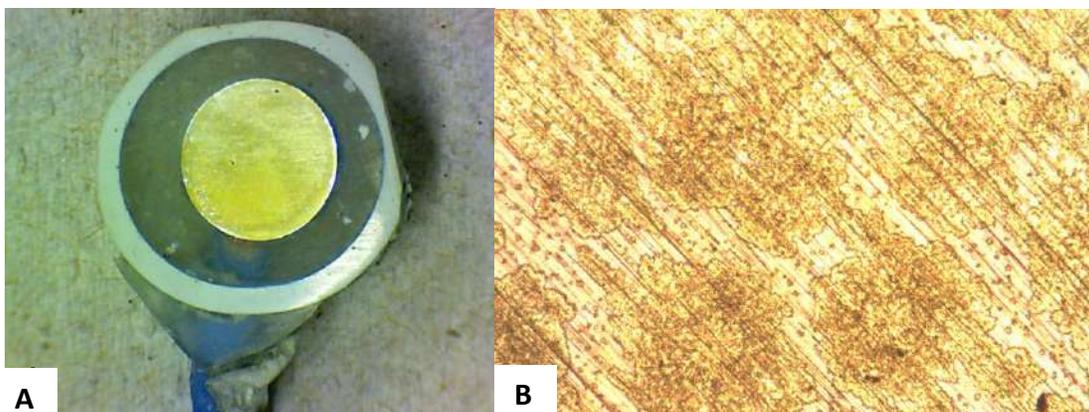


Figura 28. SGpH5-1-1C sobre sustrato metálico. Macrografía (A). Micrografía en aumento 100x (B).

Las siguientes imágenes macroscópicas corresponden a la condición SGpH5-1-2C-0.3NO, que fue evaluada antes y después de un enjuague con agua destilada. La **Figura 29 A** fue tomada antes del enjuague, en ella se aprecia un recubrimiento discontinuo junto con la presencia de un precipitado blanco sobre la superficie. El precipitado blanco es NaNO_2 que resulta expulsado (por un fenómeno de saturación en la solubilidad) del recubrimiento durante el tratamiento térmico.

En la **Figura 29 B** se muestra la misma condición sobre otro electrodo luego del enjuagado, donde el precipitado ya no está presente. Lo que sugiere que el inhibidor no está impregnado en el recubrimiento y es removido durante el lavado con agua.

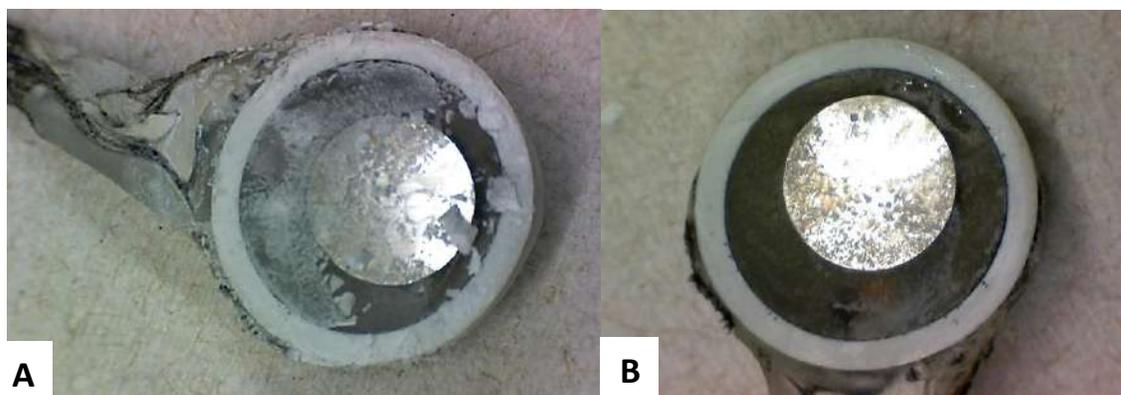


Figura 29. SGpH5-1-2C-0.3NO sobre sustrato metálico. Sin enjuagar (A). Enjuagado (B).

En la **Figura 30** se presentan micrografías ópticas del recubrimiento correspondiente a la condición SGpH5-1-2C-0.3NO a distintos niveles de aumento. Al igual que en la imagen macroscópica, se evidencia un recubrimiento discontinuo. Además, se identifica la presencia de una estructura ramificada que indica la segregación del inhibidor del recubrimiento.

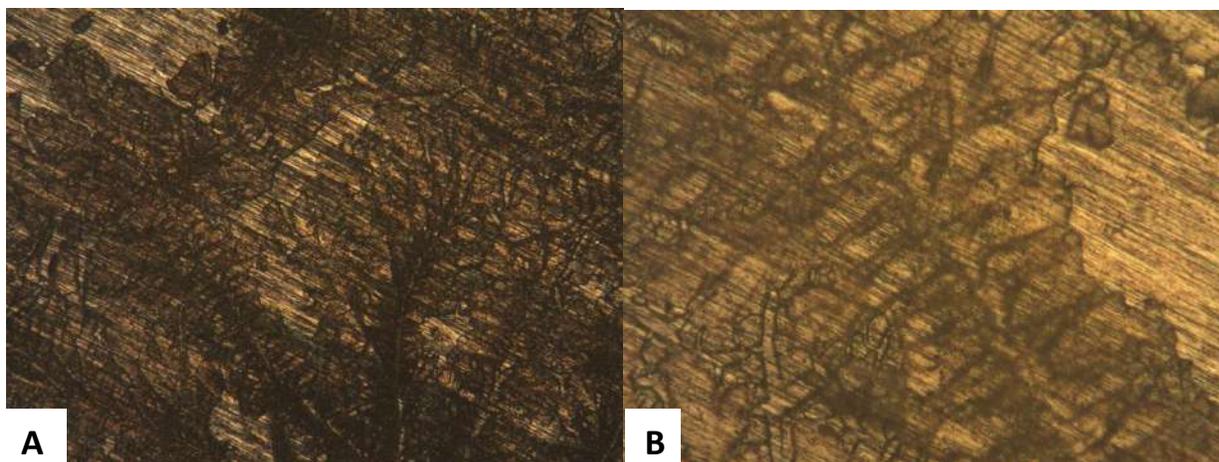


Figura 30. Micrografía SGpH5-1-2C-0.3NO. En aumentos 50x (A) y 200x (B).

En la **Figura 31** la condición evaluada es SGpH5-1-2C-0.1NO+L, en este caso el recubrimiento fue depositado sobre un sustrato de vidrio para evaluar por microscopía óptica la morfología del recubrimiento. Se presentan micrografías ópticas antes y después de enjuagar la muestra, (A) y (B) respectivamente. En ambas imágenes se observa un recubrimiento integro donde las ramificaciones se atribuyen a la segregación del inhibidor durante el tratamiento térmico. Se aprecia que la integridad y la adherencia del recubrimiento es buena a través de una rayadura efectuada en forma manual con un instrumento punzante. Tras el enjuague de la muestra, no se observan grandes cambios a nivel microestructural.

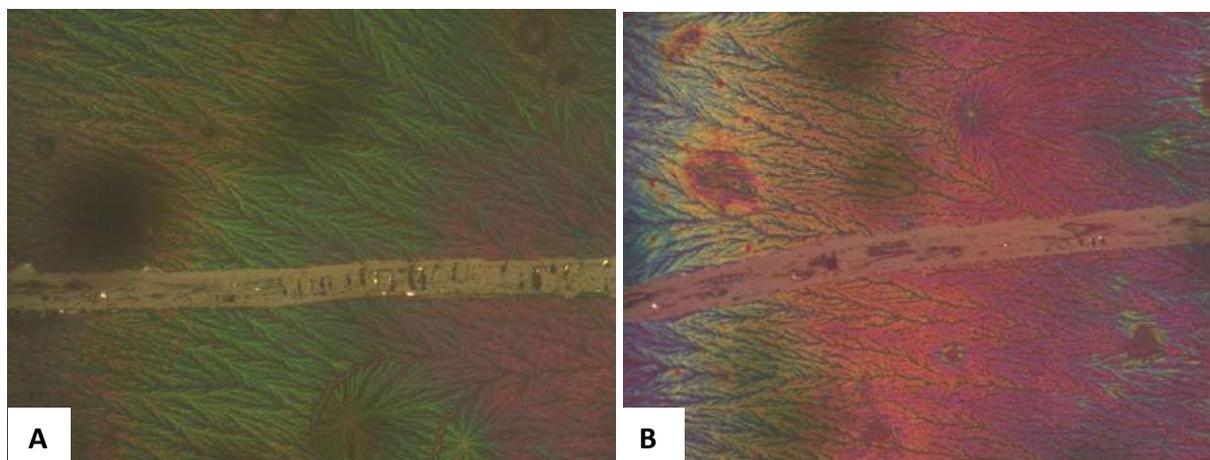


Figura 31. Micrografía sobre vidrio de la condición SGpH5-1-2C-0.1NO+L en aumento 50x sin enjuagar (A) y enjuagado (B).

Por último, se muestra la condición SGpH5-1-2C-0.1NO+L sobre el sustrato metálico en la macrografía de la **Figura 32 A**. Luego del tratamiento térmico se registra la aparición de un polvo blanco atribuido a la segregación del inhibidor, y presencia de óxido. Esto sugiere que el recubrimiento no es homogéneo, permite el paso del oxígeno y, en consecuencia, la oxidación de la superficie metálica. La **Figura 32 B** presenta en mayor detalle el recubrimiento obtenido, en donde la superficie presenta zonas oscuras en

forma de aglomerados con una distribución heterogénea y discontinua sobre la superficie. Esta morfología sugiere una deposición no uniforme del recubrimiento.

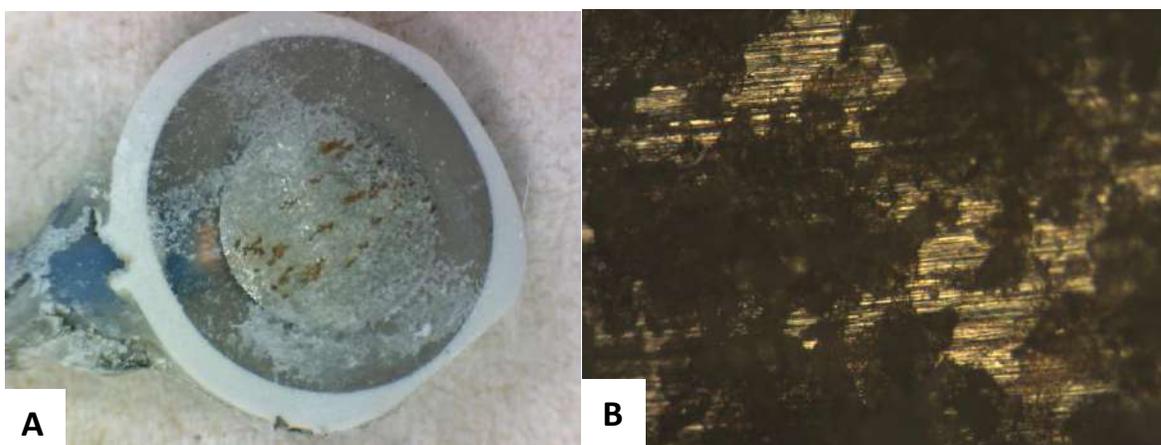


Figura 32. SGpH5-1-2C-0.1NO+L sobre sustrato metálico. Macrografía (A). Micrografía en aumento 100x(B).

5.3. Evaluación electroquímica de los recubrimientos pasivantes y por sol-gel

Se evaluó la resistencia a la corrosión de las películas pasivas y de los recubrimientos obtenidos por sol-gel a partir de ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización (R_p), impedancias (EIS) y polarización anódica (CP). En todos los casos, el electrolito utilizado fue SAA+Cl y los ensayos se realizaron luego de 2 horas de exposición en potencial de circuito abierto (OCP).

5.3.1. Ensayo de resistencia a la polarización (R_p)

El ensayo de R_p se llevó a cabo para todas las condiciones desarrolladas anteriormente, en presencia de iones cloruro y se realizaron tres repeticiones experimentales para cada una. Los resultados se presentan en la **Tabla 6**.

Según lo establecido en la bibliografía se puede decir que aquellos valores de $R_p \geq 100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ son típicos del estado pasivo, en tanto que aquellos resultados menores a $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ están relacionados a un estado activo del acero [52,53].

Para la condición de pretratamiento 24 horas en SAA, el resultado de R_p es de $66 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$, lo que indica que la pasividad se encuentra comprometida por la presencia de iones cloruro.

Tabla 6. Resultados de ensayos de resistencia a la polarización de recubrimientos pasivantes y por sol-gel.

Condición	$R_p / \text{K}\Omega \text{ cm}^2$	Estado
P-Si0.3	> 100	Pasivo
P-Si1	> 100	Pasivo

P-SAA	66 ± 11	Transición pasivo-activo
SGpH11-1-1C	> 100	Pasivo
SGpH11-15-1C	> 100	Pasivo
SGpH8-1-1C	> 100	Pasivo
SGpH5-1-1C	> 100	Pasivo
SGpH5-1-2C-0.3NO	> 100	Pasivo
SGpH5-1-2C-0.3NO (Enjuagado)	> 100	Pasivo
SGpH5-1-2C-0.1NO+L	> 100	Pasivo

5.3.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Se realizaron ensayos de EIS sobre los electrodos con los recubrimientos aplicados, tanto los pasivantes como los obtenidos por sol-gel. La evaluación se realizó en solución SAA+Cl, luego de 2 horas de exposición para cada muestra. Desde la **Figura 33** hasta la **Figura 44** se muestran los gráficos de Nyquist y Bode obtenidos experimentalmente, representados con puntos, junto con los ajustes realizados con el circuito equivalente de la **Figura 14** en la sección 4.5.1, representados con líneas.

De la **Figura 33** a la **Figura 35** se muestran los resultados para los recubrimientos pasivantes.

En el diagrama de Nyquist (**Figura 33**), para todas las condiciones se observa una forma de semicírculo achatado 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 [54].

La **Figura 34** muestra el diagrama de Bode, que representa el ángulo de fase en función de la frecuencia. En las condiciones P-Si0.3 y P-Si1 se observa un máximo ancho cercano a los 90°. Esto sugiere la presencia de dos máximos superpuestos y confirma la presencia de dos constantes de tiempo. Este comportamiento es característico de superficies metálicas recubiertas por capas de óxidos pasivantes [5]. En el caso de P-SAA, los dos máximos se distinguen con mayor claridad. El comportamiento a frecuencias intermedias se asocia a la película superficial, en este caso todas las condiciones alcanzan valores de fase cercanos a los 90° lo que indica un buen comportamiento capacitivo. Mientras que, la respuesta a frecuencias bajas se asocia a la resistencia de transferencia de carga.

En la **Figura 35** se presenta el gráfico de Bode doble logarítmico del módulo de impedancia ($|Z|$) en función de la frecuencia. En coincidencia con el gráfico anterior, en presencia de silicatos se aprecia un mayor valor del módulo de Z total en comparación con la condición P-SAA. El valor de $|Z|$ es un indicador de la resistencia total del sistema, valores altos de impedancia implican que la película formada es más resistente y protectora [5].

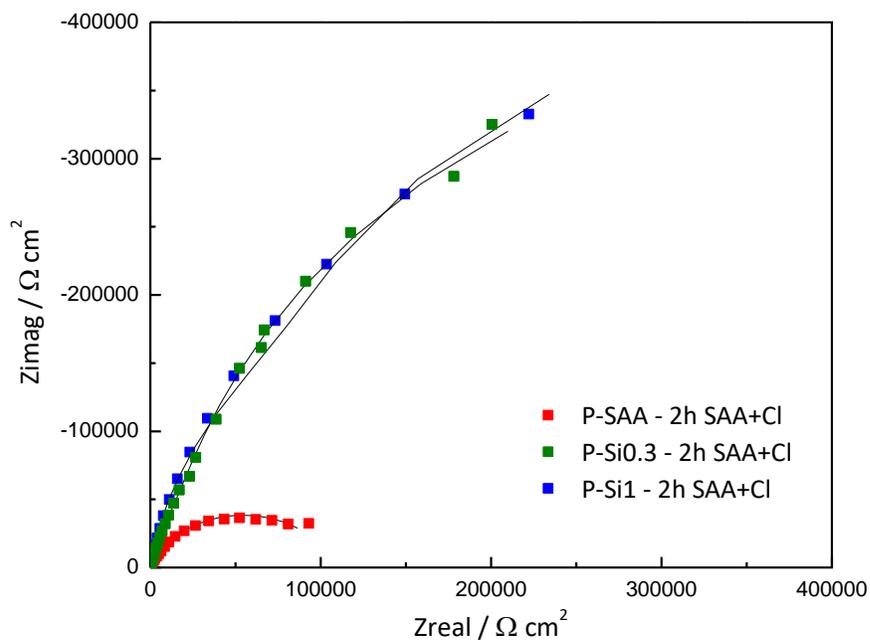


Figura 33. Diagrama de Nyquist de acero al carbono pretratado 24h y expuesto 2h a SAA+Cl.

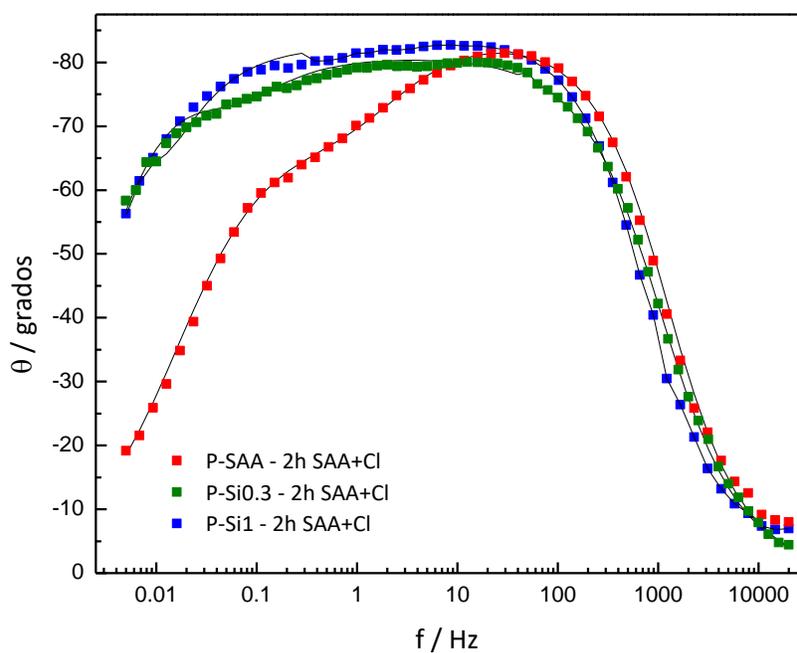


Figura 34. Diagrama de Bode de fase vs log frecuencia de acero al carbono pretratado 24h y expuesto 2h a SAA+Cl.

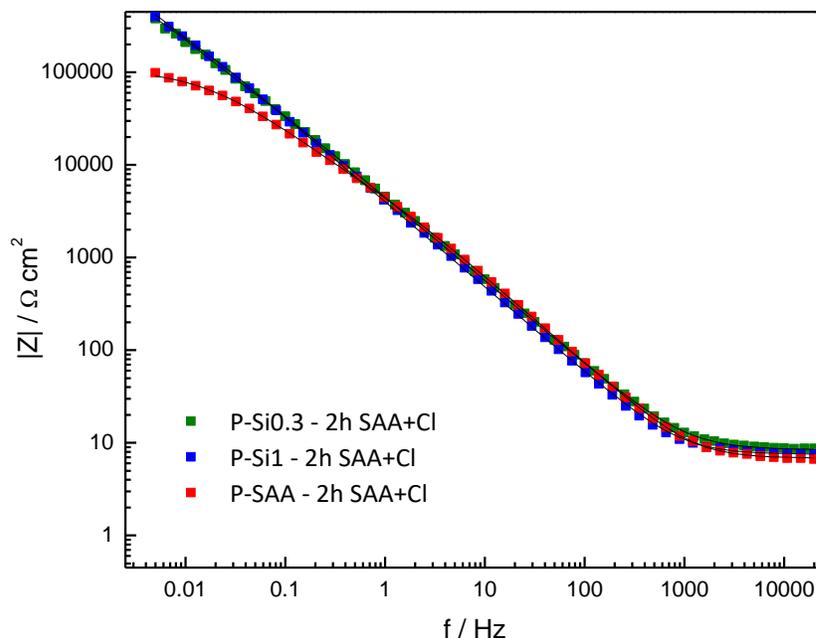


Figura 35. Diagrama de Bode de $\log |Z|$ vs \log frecuencia de acero al carbono pretratado 24h y expuesto a 2h SAA+Cl.

Los parámetros más relevantes luego del ajuste con el circuito equivalente se presentan en la **Tabla 7**. En todos los casos los valores de pseudo-capacitancia (Q_R) son cercanos a $50 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$, que es un valor característico de la existencia de una película pasiva. Además, se obtuvieron valores de n_R cercanos a 1 lo que denota que el proceso posee una respuesta capacitiva propia de una película protectora [55].

También, deben analizarse los valores de resistencia de la película pasiva (R_R) y la resistencia de transferencia de carga (R_t). Se observa que los valores de R_t y R_R en presencia de silicatos son considerablemente más altos que aquellos medidos para P-SAA. Esto indica que los recubrimientos formados en estas condiciones presentan buenas propiedades de barrera e indican una mayor resistencia a la corrosión [56]. El valor de R_R es máximo para la condición P-Si0.3, que puede deberse a la presencia de una película pasiva menos porosa.

Tabla 7. Parámetros optimizados que ajustan los datos de la **Figura 33**, **Figura 34** y **Figura 35** al circuito equivalente de la **Figura 14**.

	P-SAA 2h SAA+Cl	P-Si0.3 2h SAA+Cl	P-Si1 2h SAA+Cl
$R_s/\Omega\text{cm}^2$	6.8	8.4	6.5
$Q_R/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	32.3	42.6	46.9
n_R	0.93	0.90	0.92
$R_R/k\Omega\text{cm}^2$	8.6	240.0	70.3

$Q_t/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	33.8	17.9	8.3
n_t	0.69	0.99	0.66
$R_t/k\Omega\text{cm}^2$	101	670	688
Chi square	0.001	0.001	0.001

A continuación, de la **Figura 36** a la **Figura 44** muestran los resultados obtenidos para los recubrimientos por sol-gel.

En la **Figura 36**, **Figura 37** y **Figura 38** se presentan los gráficos obtenidos para las condiciones SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C.

El diagrama de Nyquist de la **Figura 36**, presenta la forma de semicírculo achatado lo que sugiere la presencia de más de una constante de tiempo para todas las condiciones evaluadas.

En el primer diagrama de Bode (**Figura 37**), se grafica la fase en función de la frecuencia y se observa nuevamente un máximo ancho para las condiciones SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C lo que indica la presencia de un recubrimiento protector. Al comparar ambos recubrimientos por sol-gel, el comportamiento es más capacitivo para SGpH11-15-1C donde se obtuvo un valor de fase mayor en la región de frecuencias intermedias.

Los valores obtenidos de $|Z|$ que se muestran en la **Figura 38**, son mayores para los recubrimientos formados a pH 11 que para la película obtenida en SAA. La condición SGpH11-15-1C exhibe los valores más elevados del módulo de impedancia $|Z|$. Como se estableció anteriormente, este parámetro se asocia a la resistencia global del sistema.

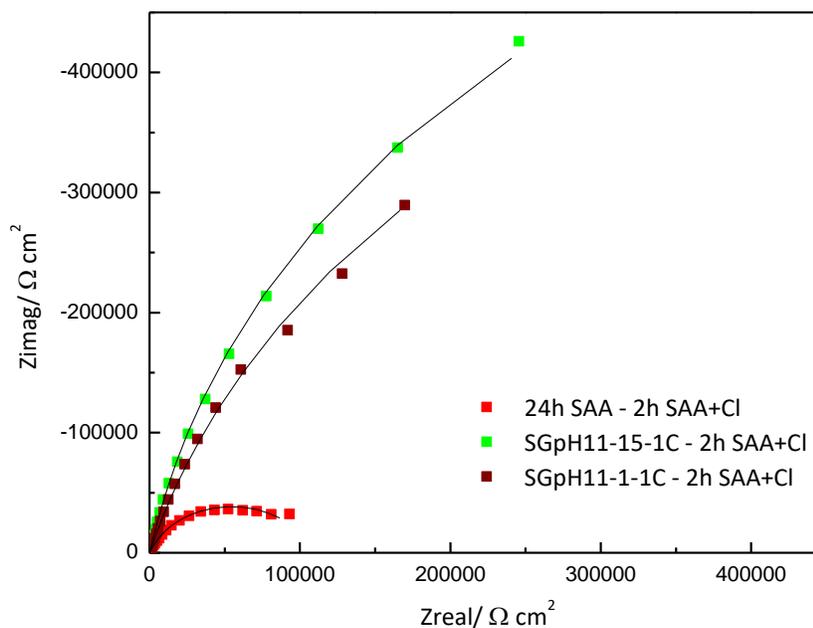


Figura 36. Diagrama de Nyquist de acero al carbono de las condiciones SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C y expuesto 2h a SAA+Cl.

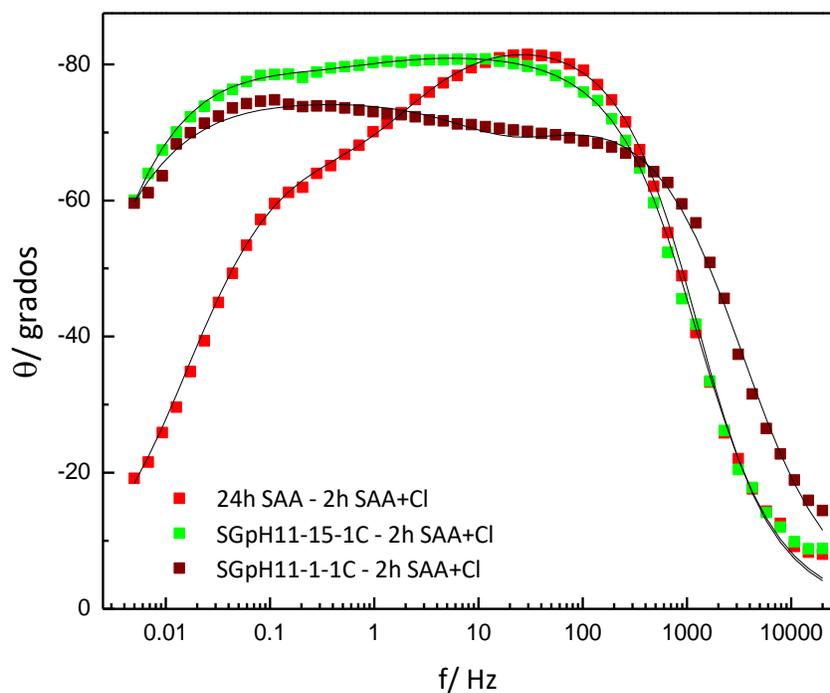


Figura 37. Diagrama de Bode fase vs log de frecuencia de acero al carbono de las condiciones SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C y expuesto 2h a SAA+Cl.

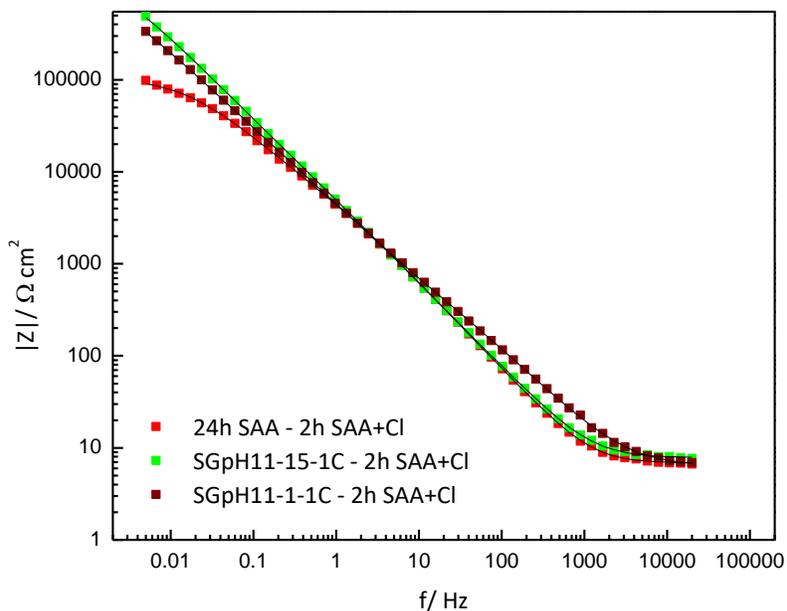


Figura 38. Diagrama de Bode log $|Z|$ vs log de frecuencia de acero al carbono de las condiciones SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C y expuesto 2h a SAA+Cl.

En la **Tabla 8** se presentan los parámetros más relevantes obtenidos luego del ajuste al circuito equivalente. En todos los casos se obtuvieron valores de pseudo-capacitancia (Q_R) del orden de $50 \mu\Omega^{-1}$

$\text{cm}^{-2}\text{S}^{\text{N}}$ y valores de n_R cercanos a 0.9, indicando la presencia de una película protectora [55]. Para las condiciones SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C este valor se asocia a la presencia de recubrimientos y la presencia de una película pasiva para P-SAA. Para recubrimientos protectores, un elevado valor de Q_R puede indicar una alta permeabilidad ya que si el agua penetra tiene un alto valor de permitividad ($\epsilon = 80$), o un bajo espesor, ya que es inversamente proporcional al valor de la capacitancia (**Ecuación 25**).

$$\text{Capacitancia} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\text{espesor}} \quad \text{Ecuación 25}$$

Los parámetros R_R y R_t representan la resistencia de la película pasiva y la resistencia a la transferencia de carga, respectivamente. Los valores de R_t para SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C fueron mayores a $1000 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, mientras que para la condición P-SAA fue 10 veces menor. Este resultado indica que las películas generadas en las condiciones SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C poseen mejores propiedades de barrera contra la corrosión generalizada. En conjunto, estos resultados permiten concluir que ambos recubrimientos obtenidos por sol-gel son efectivos en reducir la velocidad de corrosión generalizada.

Tabla 8. Parámetros optimizados que ajustan los datos de la **Figura 36**, **Figura 37** y **Figura 38** al circuito equivalente de la **Figura 14**.

	P-SAA - 2hSAA+Cl	SGpH11-15-1C - 2hSAA+Cl	SGpH11-1-1C - 2hSAA+Cl
$R_s/\Omega\text{cm}^2$	6.8	7.8	6.3
$Q_R/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^{\text{N}}$	32.3	37.5	37.0
n_R	0.93	0.91	0.84
$R_R/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	8.6	124	1.7
$Q_t/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^{\text{N}}$	33.8	3.9	11.4
n_t	0.69	0.77	0.81
$R_t/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	101	1228	1210
Chi square	0.001	0.001	0.001

En la **Figura 39**, **Figura 40** y **Figura 41** se presentan los gráficos de impedancia obtenidos para las condiciones SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C.

El gráfico de Nyquist (**Figura 39**) presenta al igual que en las condiciones evaluadas anteriormente, una forma de semicírculo achatado que indica la presencia de más de una constante de tiempo.

En la **Figura 40** se reportan los gráficos de Bode obtenidos al representar los valores de fase en función de la frecuencia. Para las condiciones SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C se observa un máximo ancho a frecuencias intermedias, con valores de fase cercanos a 90° , lo que indica un comportamiento capacitivo. Este efecto está relacionado con la presencia de un recubrimiento protector. Ambas condiciones no presentan diferencias significativas en sus comportamientos.

Los valores $|Z|$ (**Figura 41**) correspondientes a las condiciones con recubrimientos por sol-gel son superiores a los observados para P-SAA, lo que indica un mejor desempeño como barrera frente al medio agresivo. Las condiciones SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C presentan módulos de impedancia similares, que sugieren que ambos recubrimientos poseen propiedades protectoras comparables.

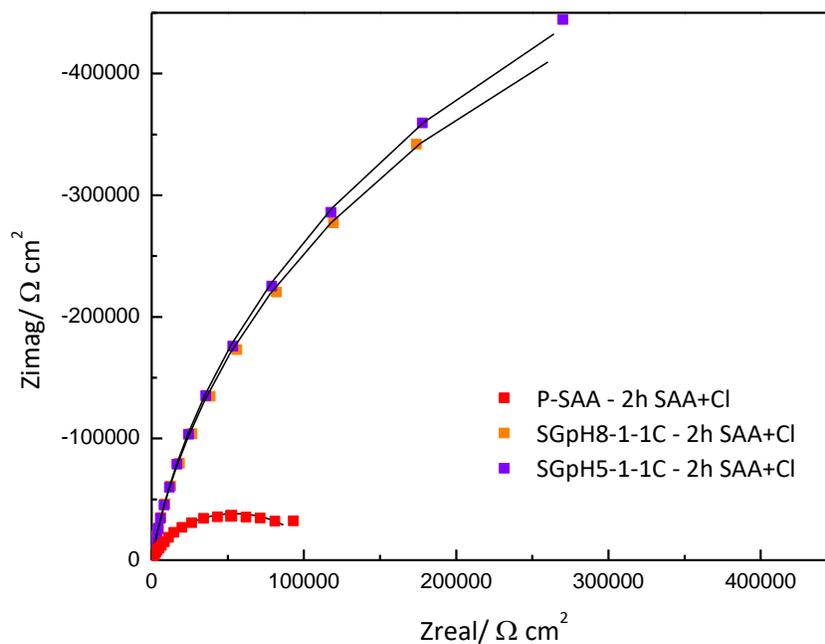


Figura 39. Diagrama de Nyquist de acero al carbono de las condiciones SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C y expuesto 2h a SAA+Cl.

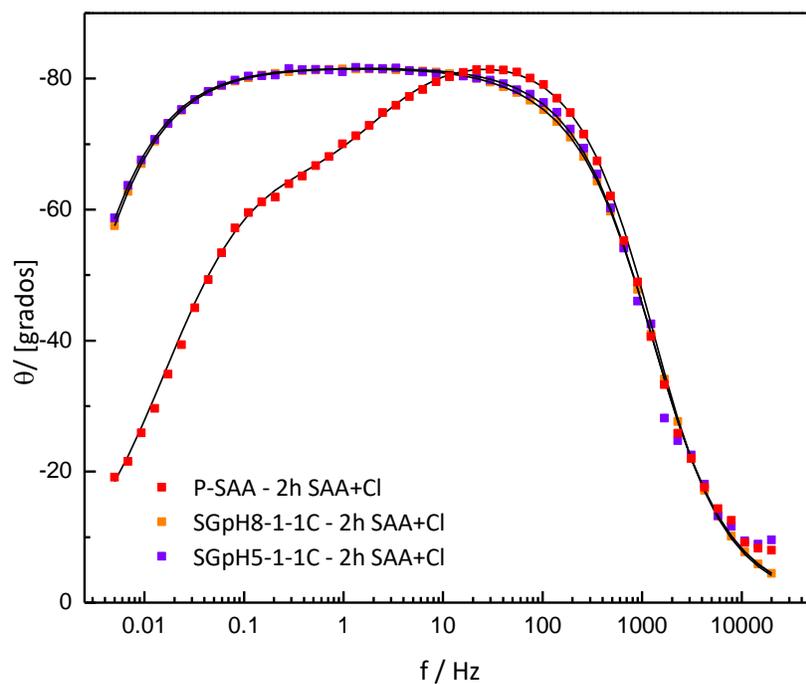


Figura 40. Diagrama de Bode fase vs log frecuencia de acero al carbono de las condiciones SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C y expuesto 2h a SAA+Cl.

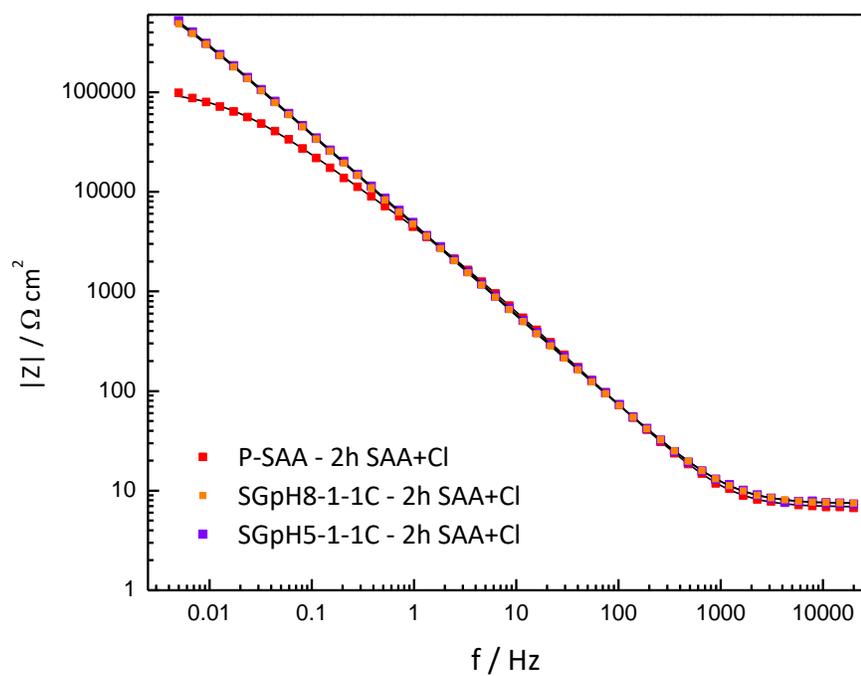


Figura 41. Diagrama de Bode log $|Z|$ vs log frecuencia de acero al carbono de las condiciones SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C y expuesto 2h a SAA+Cl.

En la **Tabla 9** se presentan los parámetros relevantes obtenidos luego de ajustar al circuito equivalente. En todos los casos el valor de la pseudo-capacitancia (Q_R) es del orden de $50 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$ con valores de n_R cercanos a 0.9, lo que indica la existencia de una película protectora [55]. Nuevamente, para el caso de SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C se trata de un recubrimiento protector, mientras que en P-SAA se ha desarrollado un recubrimiento pasivante. El valor de resistencia de transferencia de carga (R_t) para las condiciones SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C superó los $1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, lo que señala que los recubrimientos formados por sol-gel presentan buenas propiedades de barrera como protección contra la corrosión generalizada.

Tabla 9. Parámetros optimizados que ajustan los datos de la **Figura 39**, **Figura 40** y **Figura 41** al circuito equivalente de la **Figura 14**.

	P-SAA - 2hSAA+Cl	SGpH8-1-1C – 2hSAA+Cl	SGpH5-1-1C- 2hSAA+Cl
$R_s/\Omega\text{cm}^2$	6.8	7.3	7.4
$Q_R/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	32.3	39.1	39.4
n_R	0.93	0.90	0.91
$R_R/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	8.6	1.8	1.5
$Q_t/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	33.8	1.36	0.14
n_t	0.69	0.88	0.89
$R_t/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	101	1170	1270
Chi square	0.001	0.001	0.001

En la **Figura 42**, **Figura 43** y **Figura 44** representan los gráficos obtenidos para las condiciones SGpH5-1-2C-0.3NO , SGpH5-1-2C-0.3NO+Lavado y SGpH5-1-2C-0.1NO+L.

El diagrama de Nyquist, presentado en la **Figura 42**, demuestra que en todas las condiciones se obtiene una forma de semicírculo achatado.

En la **Figura 43**, se observa que todas las condiciones evaluadas presentan máximos anchos que involucran la superposición de dos constantes de tiempo. A frecuencias intermedias todas las condiciones recubiertas por sol-gel presentan valores de fase cercanos a los 90° .

En la **Figura 44**, se muestra el gráfico de Bode de módulo de la impedancia ($|Z|$) en función de la frecuencia. Los recubrimientos por sol-gel mostraron valores de $|Z|$ superiores a los de P-SAA. La condición SGpH5-1-2C-0.3NO presentó el mayor $|Z|$, reflejando un comportamiento más protector contra la corrosión generalizada. Mientras que, SGpH5-1-2C-0.3NO+Lavado y SGpH5-1-2C-0.1NO+L presentaron un comportamiento similar.

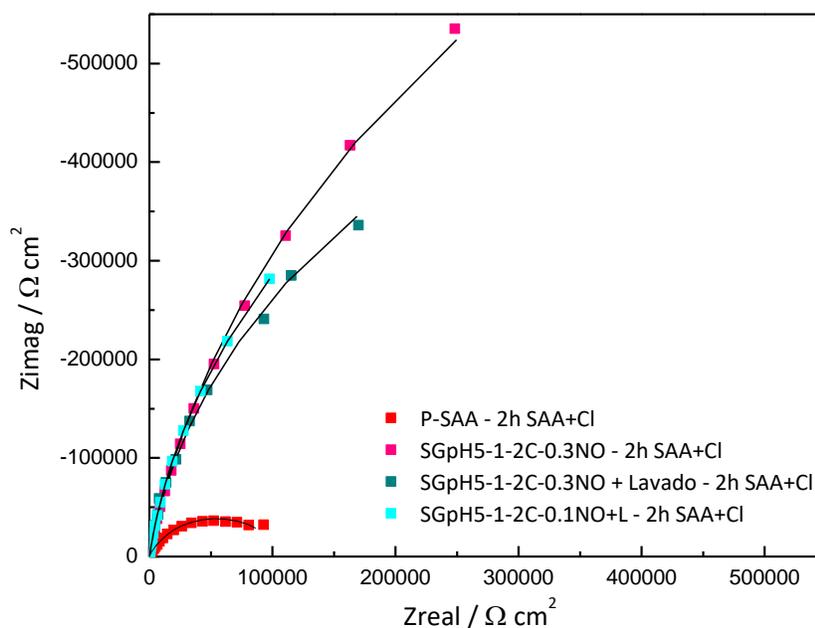


Figura 42. Diagrama de Nyquist de acero al carbono de las condiciones SGpH5-1-2C-0.3NO, SGpH5-1-2C-0.3NO (Lavado) y SGpH5-1-2C-0.1NO+L y expuesto 2h a SAA+Cl.

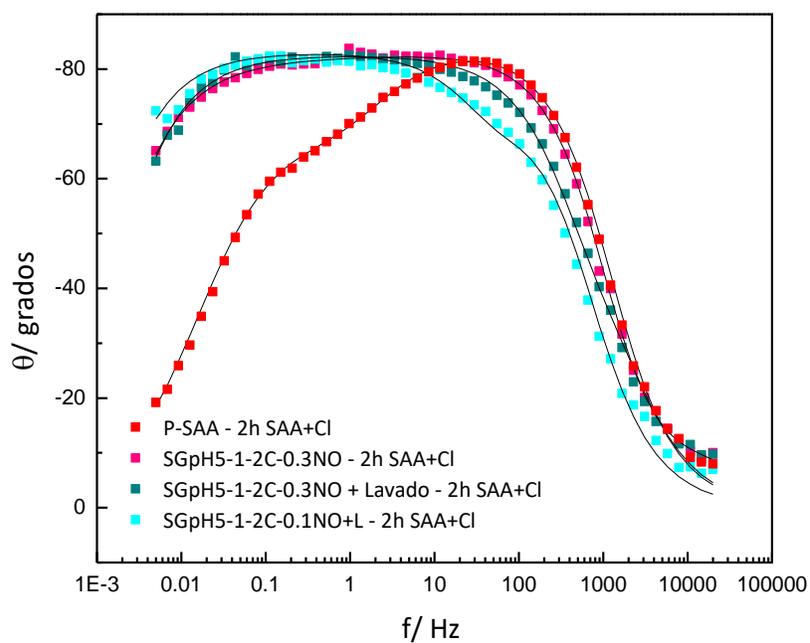


Figura 43. Diagrama de Bode fase vs log frecuencia de acero al carbono de las condiciones SGpH5-1-2C-0.3NO, SGpH5-1-2C-0.3NO (Lavado) y SGpH5-1-2C-0.1NO+L y expuesto 2h a SAA+Cl.

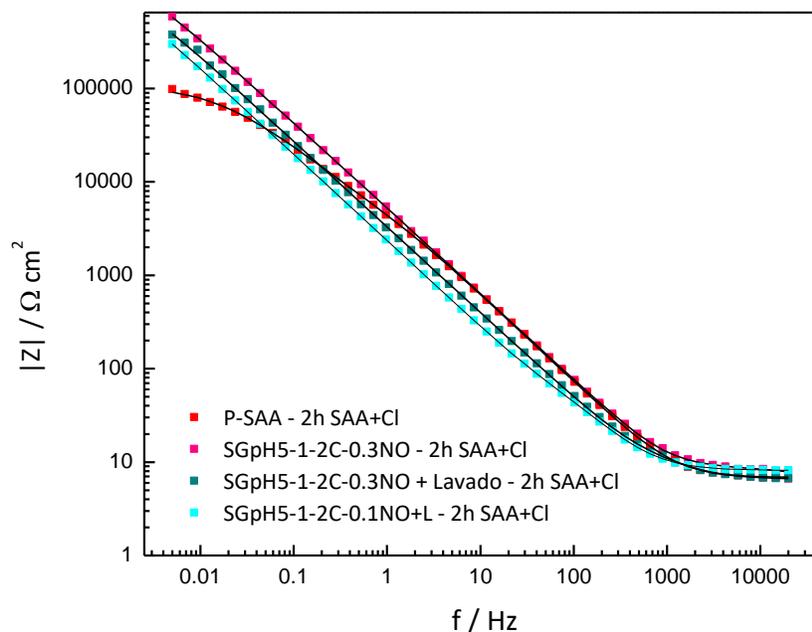


Figura 44. Diagrama de Bode $\log |Z|$ vs \log frecuencia de acero al carbono de las condiciones SGpH5-1-2C-0.3NO, SGpH5-1-2C-0.3NO (Lavado) y SGpH5-1-2C-0.1NO+L y expuesto 2h a SAA+Cl.

En la **Tabla 10** se muestran los resultados de los parámetros relevantes obtenidos luego de ajustar el sistema al circuito equivalente. El valor de Q_R presentó variaciones para todas las condiciones, manteniéndose en el orden de $50 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$ [55]. Los exponentes n_R resultaron próximos a 1 para todas las condiciones lo que señala un comportamiento predominantemente capacitivo, coherente con la formación de una capa protectora. Los valores de resistencia de transferencia de carga (R_t) obtenidos, son elevados para todas las condiciones de sol gel en comparación con P-SAA. Todas las condiciones con recubrimiento por sol-gel presentaron valores de R_t mayores a $1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. La condición SGpH5-1-2C-0.3NO presentó el valor más alto de R_t . Aunque este valor se reduce a la mitad luego del lavado, se mantiene por encima de los $1000 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, lo que indica una buena protección contra la corrosión generalizada. En la condición SGpH5-1-2C-0.1NO+L se redujo el contenido de nitrito en una primera capa para evitar la segregación y se incorporaron partículas de Ludox en una segunda capa para mejorar el efecto barrera. Sin embargo, no se ven diferencias significativas en los valores de R_t respecto a SGpH5-1-2C-0.3NO luego del lavado, que indiquen un incremento en la resistencia a la corrosión generalizada.

Tabla 10. Parámetros optimizados que ajustan los datos de la **Figura 42**, **Figura 43** y **Figura 44** al circuito equivalente de la **Figura 14**.

	P-SAA - 2hSAA+Cl	SGpH5-1-2C-0.3NO - 2hSAA+Cl	SGpH5-1-2C-0.3NO+ Lavado – 2hSAA+Cl	SGpH5-1-2C- 0.1NO+L - 2hSAA+Cl
$R_s/\Omega\text{cm}^2$	6.8	7.0	6.6	8.1

$Q_R/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	32.3	21.4	37.7	59.9
n_R	0.93	0.86	0.92	0.91
$R_R/k\Omega\text{cm}^2$	8.6	0.003	0.023	0.26
$Q_t/\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$	33.8	14.5	18.5	17.9
n_t	0.69	0.97	0.91	0.94
$R_t/k\Omega\text{cm}^2$	101	2046	1197	1405
Chi square	0.001	0.001	0.001	0.001

5.3.3. Ensayo de picado (CP)

Para evaluar la resistencia a la corrosión localizada se realizaron ensayos de polarización anódica en solución SAA+Cl luego de 2h de exposición. Los ensayos se realizaron por duplicado y en el caso de las condiciones que presentaron el mejor comportamiento, se realizó una tercera repetición. A continuación, se muestran los datos experimentales obtenidos de los ensayos de picado para las distintas condiciones estudiadas. Cada una de las curvas de polarización presentadas en las figuras es la más representativa de cada condición estudiada.

En la **Figura 45**, se muestran los resultados obtenidos para las condiciones P-SAA, P-Si0.3 y P-Si1. La condición P-SAA presentó el valor más alto de corriente de pasividad (i_{pas}) y el menor valor de potencial de picado (E_{pic}). Estos valores confirman que el acero al carbono, prepasivado 24 h en SAA es susceptible a la corrosión en ambientes agresivos, ya que los iones cloruro se adsorben y desestabilizan la película pasiva. Tomando esta condición como referencia, en la **Tabla 11** se muestran los resultados de las condiciones P-Si0.3 y P-Si1. En ambos casos se observan corrientes de pasivación menores con E_{pic} más altos, en comparación con P-SAA. Esto señala que el pretratar con silicatos mejora la resistencia a la corrosión por picado.

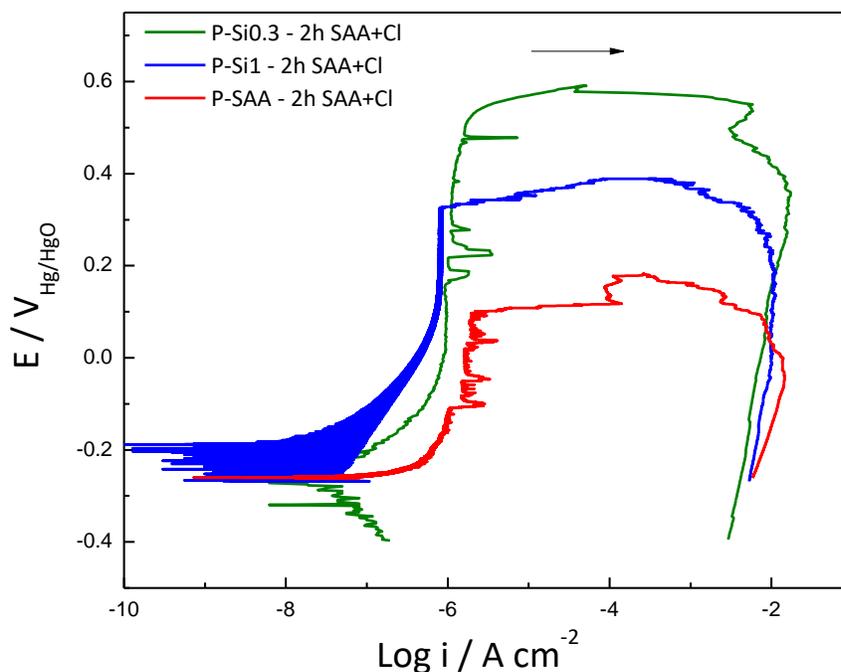


Figura 45. Curvas de polarización anódicas en SAA + Cl⁻ de los pasivados P-Si0.3, P-Si1 y P-SAA. Velocidad de barrido: 0.1 mV S⁻¹.

Tabla 11. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización mostradas en la **Figura 45**.

Condición	E _{corr} [mV]	E _{pic} [mV]	i _{pas} [μA cm ⁻²]
P-SAA	-325 ± 82	34 ± 108	2.4 ± 0.8
P-Si0.3	-260 ± 28	599 ± 87	1.3 ± 0.3
P-Si1	-225 ± 25	415 ± 102	0.9 ± 0.1

En la **Figura 46** se presentan las curvas de polarización anódica obtenidas para las condiciones SGpH11-15-1C y SGpH11-1-1C en comparación con P-SAA, luego de 2h al OCP en SAA+Cl⁻. En el gráfico se observa que ambas condiciones obtenidas por sol-gel presentan menores valores de corriente de pasivación (i_{pas}), pero potenciales de picado (E_{pic}) más bajos, en comparación con P-SAA. En la **Tabla 12** se detallan los valores del potencial de corrosión (E_{corr}), E_{pic} e i_{pas} obtenidos a partir de cada ensayo. Estos resultados indican que si bien los recubrimientos logran producir un efecto barrera entre el metal y la solución, lo que reduce la velocidad de corrosión generalizada, al polarizar no logran ser impermeables a los iones cloruros y dan lugar a la corrosión localizada.

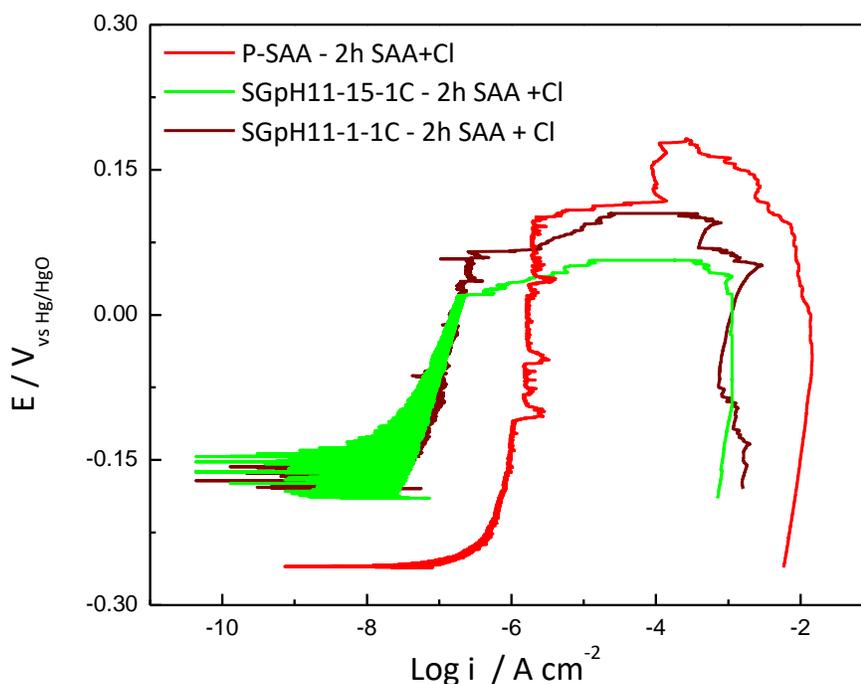


Figura 46. Curvas de polarización anódicas en SAA + Cl de las condiciones SGpH11-15-1C, SGpH11-1-1C y P-SAA. Velocidad de barrido: 0.1 mV S^{-1} .

Tabla 12. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización mostradas en la **Figura 46**.

Condición	E_{corr} [mV]	E_{pic} [mV]	i_{pas} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]
P-SAA	-325 ± 82	34 ± 108	2.4 ± 0.8
SGpH11-15-1C	-159 ± 235	30 ± 26	0.2 ± 0.1
SGpH11-1-1C	-178 ± 150	65 ± 30	0.2 ± 0.1

En la **Figura 47**, se muestran las curvas de polarización obtenidas para recubrimientos SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C en comparación con P-SAA luego de 2h en SAA+Cl al OCP. Nuevamente se observa que las condiciones evaluadas con sol-gel presentan menores valores de i_{pas} , pero E_{pic} menores, que respecto al recubrimiento pasivante formado con SAA. Los valores de E_{corr} , E_{pic} e i_{pas} se presentan en la **Tabla 13**. Se observa que las condiciones SGpH8-1-1C y SGpH5-1-1C mostraron corrientes de pasividad más bajas que P-SAA, lo que indica la presencia de un efecto barrera y una disminución de la corrosión generalizada. Sin embargo, ninguno de los recubrimientos presenta buena resistencia al picado.

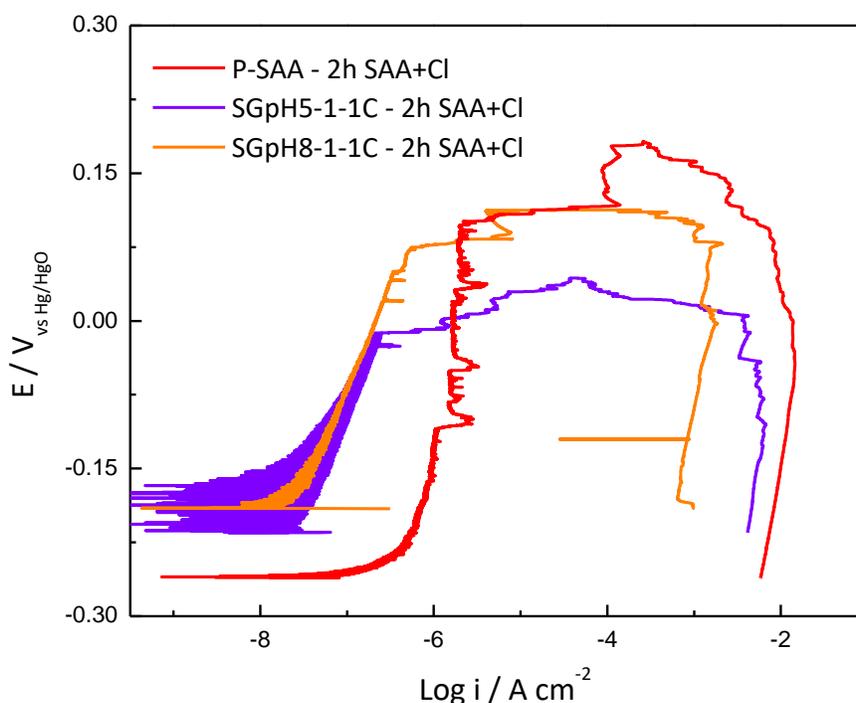


Figura 47. Curvas de polarización anódica en SAA + Cl⁻ de las condiciones SGpH8-1-1C, SGpH5-1-1C y P-SAA. Velocidad de barrido: 0.1 mV S⁻¹.

Tabla 13. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización mostradas en la Figura 47.

Condición	E _{corr} [mV]	E _{pic} [mV]	I _{pas} [μA cm ⁻²]
P-SAA	-325 ± 82	34 ± 108	2.4 ± 0.8
SGpH8-1-1C	-194 ± 65	79 ± 87	0.2 ± 0.1
SGpH5-1-1C	-218 ± 78	-11 ± 78	0.2 ± 0.1

Por último, en la **Figura 47** se muestran los gráficos de polarización anódica para las condiciones SGpH5-1-2C-0.3NO con y sin enjuague, y SGpH5-1-2C-0.1NO+L luego de 2h al OCP en SAA+Cl. Las curvas obtenidas muestran que la condición P-SAA presenta la mayor corriente de pasividad, mientras que la condición SGpH5-1-2C-0.3NO sin enjuague presenta el potencial de picado más alto.

En la **Tabla 14** se presentan los valores obtenidos de las curvas de polarización anódica. La condición SGpH5-1-2C-0.3NO sin enjuague presenta un valor de E_{pic} significativamente elevado. Este comportamiento puede atribuirse a la permanencia del nitrito precipitado en la superficie del electrodo, que permanece en contacto con el medio y puede disolverse parcialmente en el electrolito, favoreciendo así una mayor resistencia a la corrosión localizada. En contraste, al enjuagar el electrodo, el potencial de picado disminuye considerablemente, posiblemente debido a la eliminación del nitrito precipitado, lo que reduce su disponibilidad en la interfase.

Por otro lado, en la condición SGpH5-1-2C-0.1NO+L se redujo la concentración de nitrito y se incorporó una capa adicional con Ludox al 1.7 % v/v. Esta formulación presentó un comportamiento similar al observado con SGpH5-1-2C-0.3NO luego del lavado. La condición con agregado de Ludox, mostró una corriente de pasividad similar a la medida en SGpH5-1-2C-0.3NO luego del lavado, pero con un E_{pic} cercano al medido para P-SAA. Esta diferencia respecto de la condición sin lavado, podría explicarse por la menor disponibilidad del inhibidor. La incorporación de partículas de Ludox no brindaría una barrera física adicional al ingreso de iones cloruro.

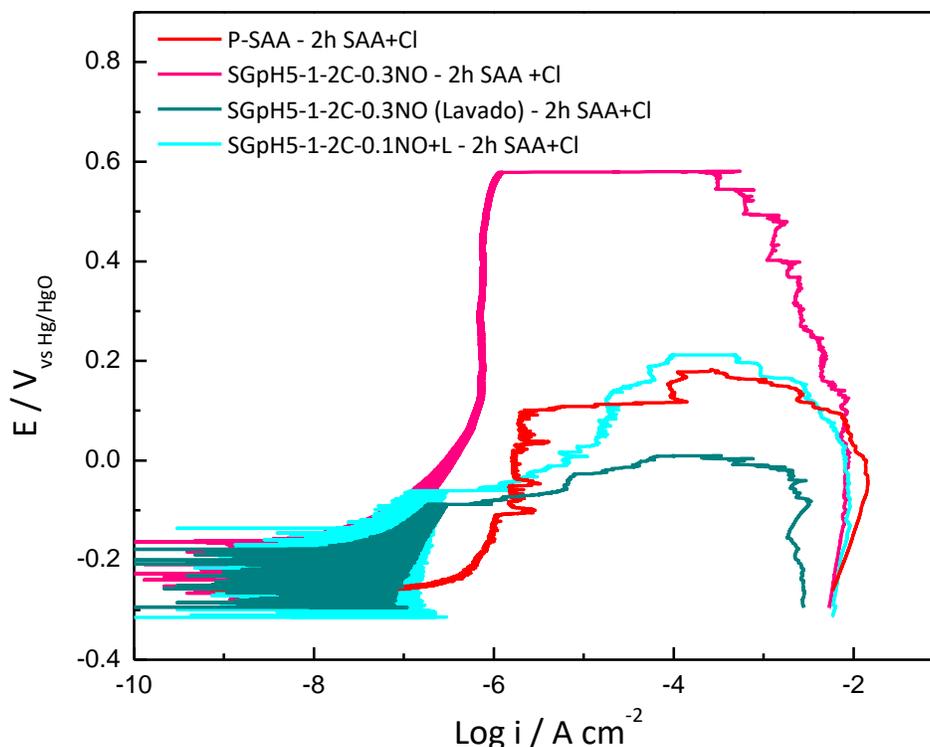


Figura 48. Curvas de polarización anódica en SAA + Cl de las condiciones SGpH5-1-2C-0.3NO con y sin enjuague, SGpH5-1-2C-0.1NO+L y P-SAA. Velocidad de barrido: 0.1 mV S^{-1} .

Tabla 14. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización de la **Figura 48**.

Condición	E_{corr} [mV]	E_{pic} [mV]	I_{pas} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]
P-SAA	-325 ± 82	34 ± 108	2.4 ± 0.8
SGpH5-1-2C-0.3NO	-257 ± 42	627 ± 52	0.86 ± 0.07
SGpH5-1-2C-0.3NO (Lavado)	-298 ± 32	-82 ± 34	0.2 ± 0.1
SGpH5-1-2C-0.1NO+L	-309 ± 65	-57 ± 86	0.2 ± 0.11

En ninguna de las curvas obtenidas se observó una repasivación de las picaduras ya que no se observa una histéresis en los ensayos de picado.

5.3.4. Aspecto del recubrimiento luego del ensayo de picado.

Con el objetivo de evaluar visualmente los efectos del ensayo de picado sobre la superficie de los electrodos, se realizó un análisis mediante imágenes macroscópicas y microscópicas correspondientes a cada una de las condiciones estudiadas. Las observaciones permiten identificar de manera cualitativa la extensión del daño, así como posibles diferencias morfológicas entre los recubrimientos o superficies expuestas. La combinación de ambas escalas de observación ofrece una perspectiva más completa sobre el comportamiento del sistema frente al proceso de picado. En todos los casos se descarta la presencia de corrosión por rendijas, debido a lo explicado en la sección 5.1.

En la **Figura 49** se observa a microscopía extraída de investigaciones anteriores [57] para la condición P-SAA luego del ensayo de picado.

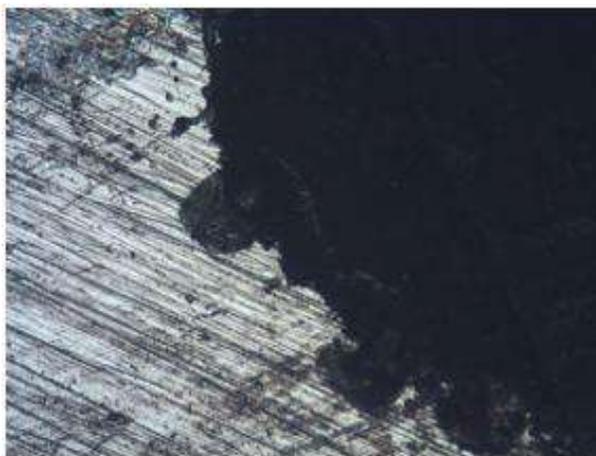


Figura 49. P-SAA luego de picar micrografía en aumento 50x [57].

En cuanto a los recubrimientos pasivantes, en la **Figura 50 A** se muestra el aspecto del electrodo bajo la condición P-SiO₂ luego del ensayo de picado. Se observa que el ataque se produjo sobre una gran parte de la superficie del electrodo. La magnitud del daño por picado puede vincularse al comportamiento observado en las curvas de polarización anódica, dado que el área afectada guarda relación con la amplitud de la histéresis. Como en todos los casos el barrido de potencial fue revertido a $40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, tal como se explicó en la sección 4.5.3, se espera que aquellas condiciones que presentaron potenciales de picado más elevados (mayor resistencia al ataque localizado), muestren una mayor superficie atacada. Si el valor de E_{pic} es más alto, la muestra una vez que alcanza este potencial, permanece más tiempo en un régimen activo antes de alcanzar el potencial de corrosión. En este intervalo, al no producirse la repasivación, la picadura continúa su crecimiento lo que resulta en un daño más extenso.

En este caso P-SiO₂ presentó el mayor potencial de picado de las condiciones pasivantes y el picado se observa sobre toda la superficie. En la **Figura 50 B**, se aprecia que a nivel microscópico se observa que la morfología de la picadura es irregular, con picaduras pequeñas y grandes.

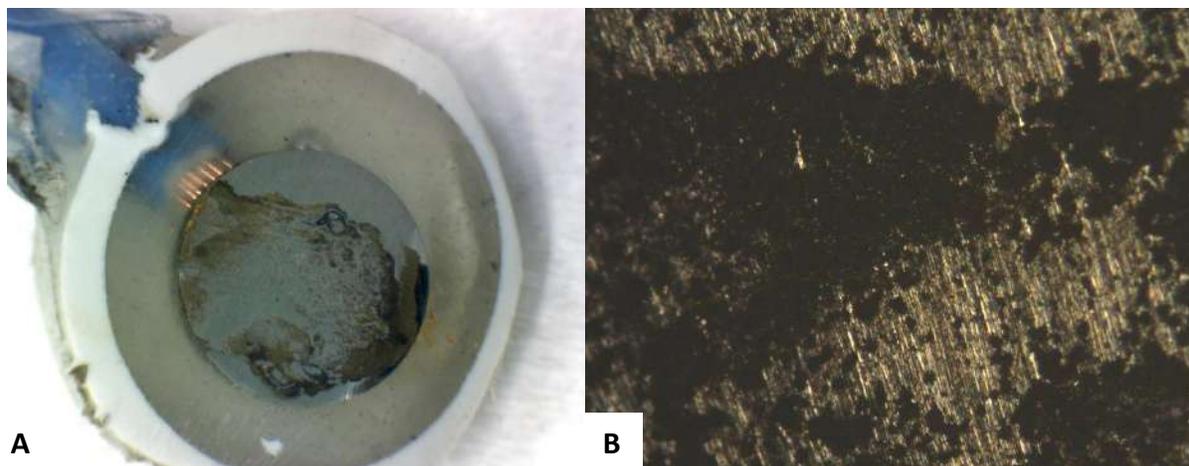


Figura 50. P-Si_{0.3} luego de picar. A) Macrografía. B) Micrografía en aumento 50x.

En la **Figura 51 A**, se observa el aspecto del electrodo con la condición P-Si1. Se aprecia que el ataque ocupa un poco más de la mitad de la superficie del metal, lo cual se condice con el potencial de picado elevado obtenido en el ensayo de polarización anódica. En cuanto a la **Figura 51 B**, se observa que el picado se da de manera irregular con algunas ramificaciones que permiten la unión entre las picaduras.

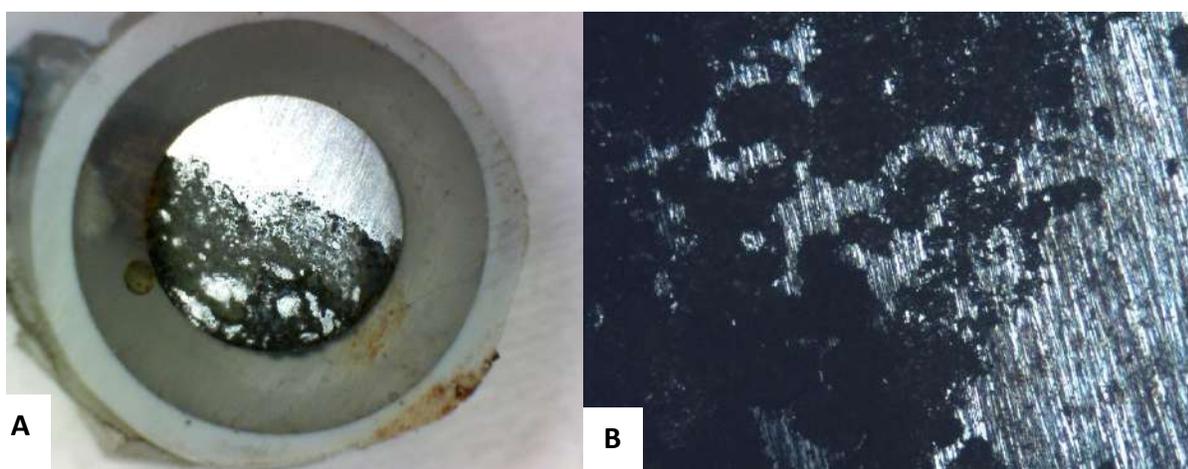


Figura 51. P-Si₁ luego de picar. A) Macrografía. B) Micrografía en aumento 100x.

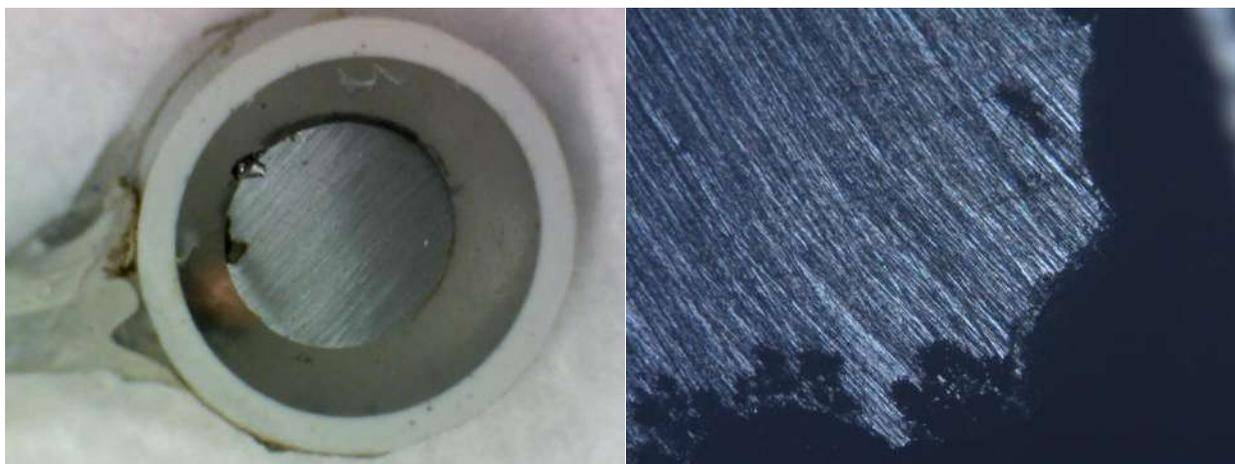
En los recubrimientos obtenidos por la técnica de sol-gel se midieron, en general, potenciales de picado más bajos que para los pasivados. Por lo que es de esperar que el área de ataque sea menor para estas condiciones según lo planteado anteriormente.

Para la condición de SGpH11-15-1C, se observa que la corrosión se dio de manera localizada y en la periferia del electrodo (



A), el área atacada es muy pequeña en relación al tamaño del mismo. El hecho de que la picadura se diera en el borde del electrodo puede asociarse a que el recubrimiento presente imperfecciones en la interfaz metal-resina. Esta observación sugiere que la geometría del electrodo podría influir en los resultados, por lo que sería conveniente considerar el uso de un diseño alternativo que minimice defectos en los bordes y asegure una mejor continuidad del recubrimiento.

A nivel microscópico (



B), se distinguen zonas oscuras de morfología irregular que contrastan con la superficie metálica intacta. Estas cavidades parecen estar distribuidas de manera no uniforme, característico del ataque por picado.

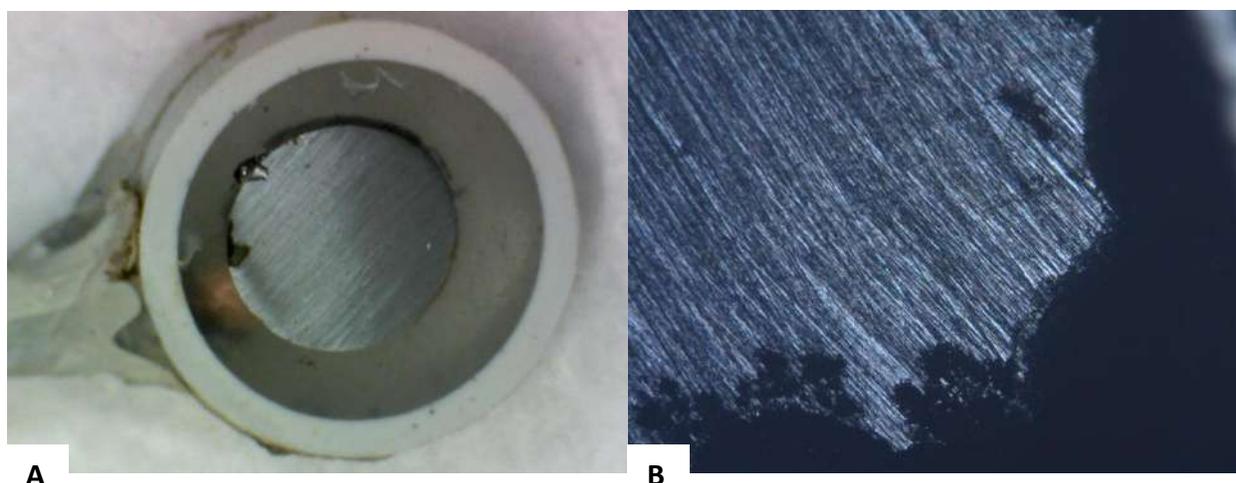


Figura 52. SGpH11-15-1C luego de picar. A) Macrografía. B) Micrografía en aumento 50x.

En cuanto a la condición SGpH11-1-1C, nuevamente se observa que el mayor ataque se dió de manera preferencial en la periferia del electrodo (**Figura 53 A**). Sin embargo, al mirar la muestra al microscopio se encontró en zonas más cercanas al centro del electrodo la presencia de picaduras pequeñas (**Figura 53 B**), la morfología en las picaduras del borde es similar a la presentada en el caso anterior.

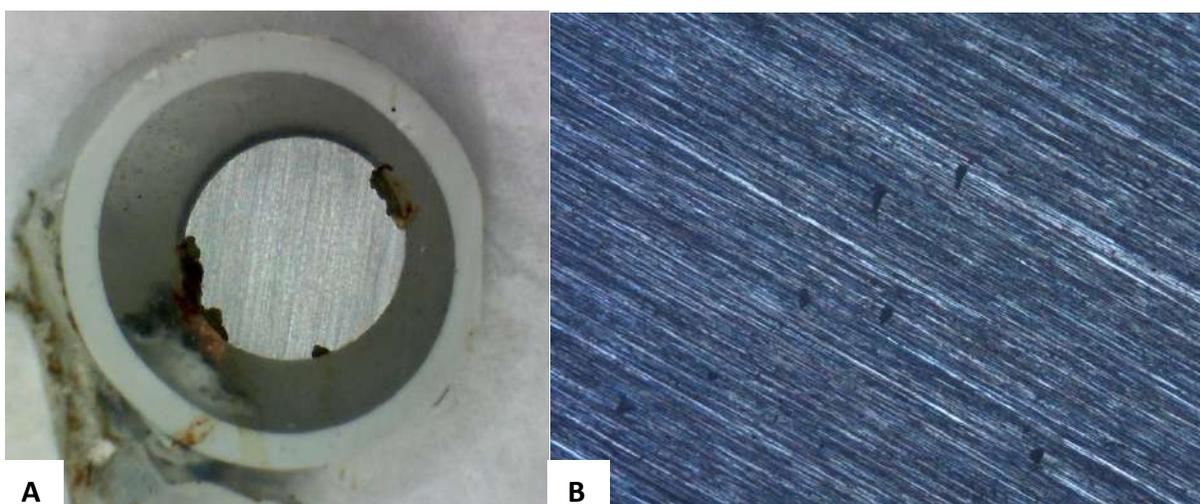


Figura 53. SGpH11-1-1C luego de picar. A) Macrografía. B) Micrografía en aumento 50x.

Tras evaluar la condición SGpH8-1-1C (**Figura 54 A**) se advierte que el ataque no ocurrió sobre la mancha en el recubrimiento. Una vez removido el óxido excedente (**Figura 54 B**), se observa que el ataque se concentró preferentemente en los bordes del electrodo. La morfología de las picaduras es irregular, y estas se encuentran tanto en la periferia como, en menor medida, hacia el centro del electrodo (**Figura 54 C**).

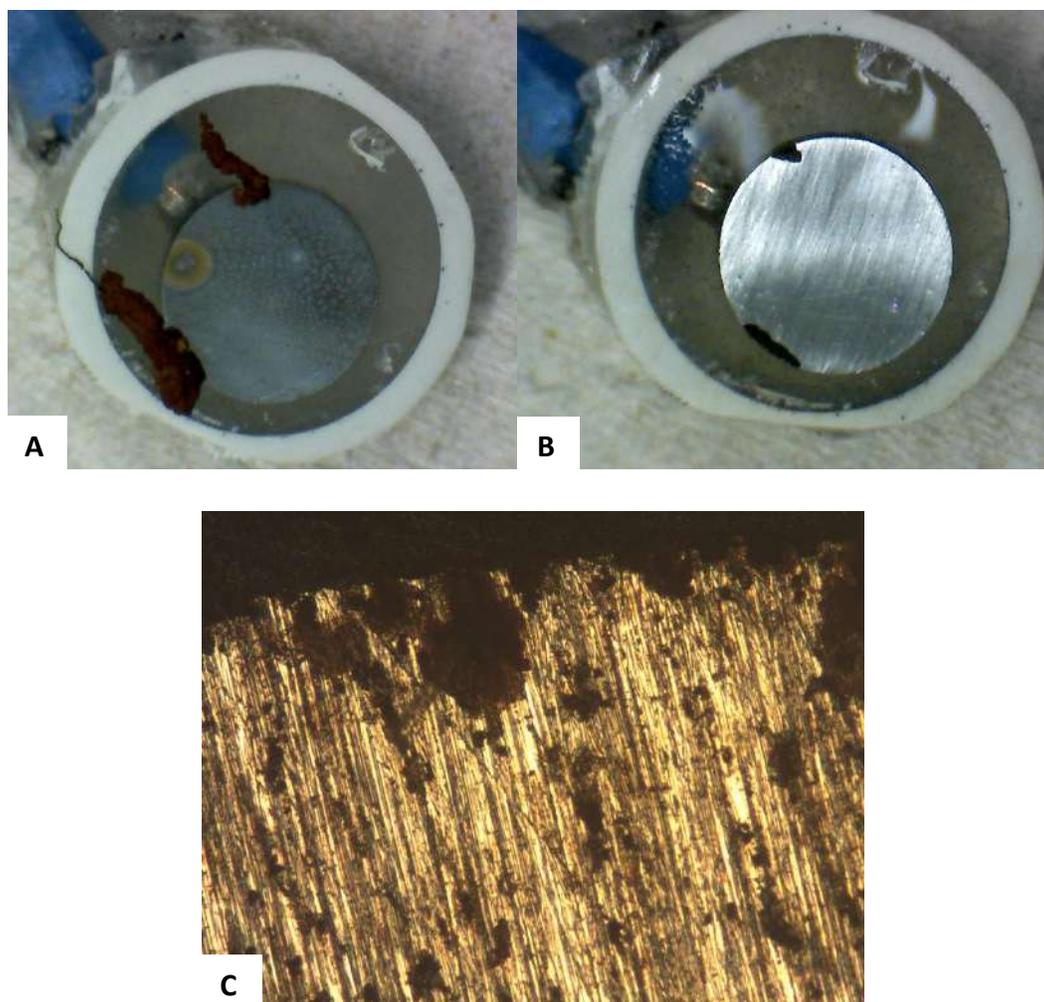


Figura 54. SGpH8-1-1C luego de picar. A) Macrografía con óxidos. B) Macrografía sin óxidos. C) Micrografía en aumento 100x.

Para la condición SGpH5-1-1C se observa un ataque localizado que abarca una superficie significativamente mayor en comparación con los recubrimientos previamente analizados (**Figura 55 A**). El área afectada se encuentra desplazada hacia un sector lateral del electrodo. Al mirar la muestra al microscopio (**Figura 55 B**), se aprecia la presencia de óxido remanente a los costados de la picadura más grande. Además, se identifican pequeños puntos oscuros dispersos en la zona “no atacada”, como posibles sitios de iniciación de picaduras. La morfología del ataque sugiere un proceso de picado más agresivo y extendido que en los casos anteriores.

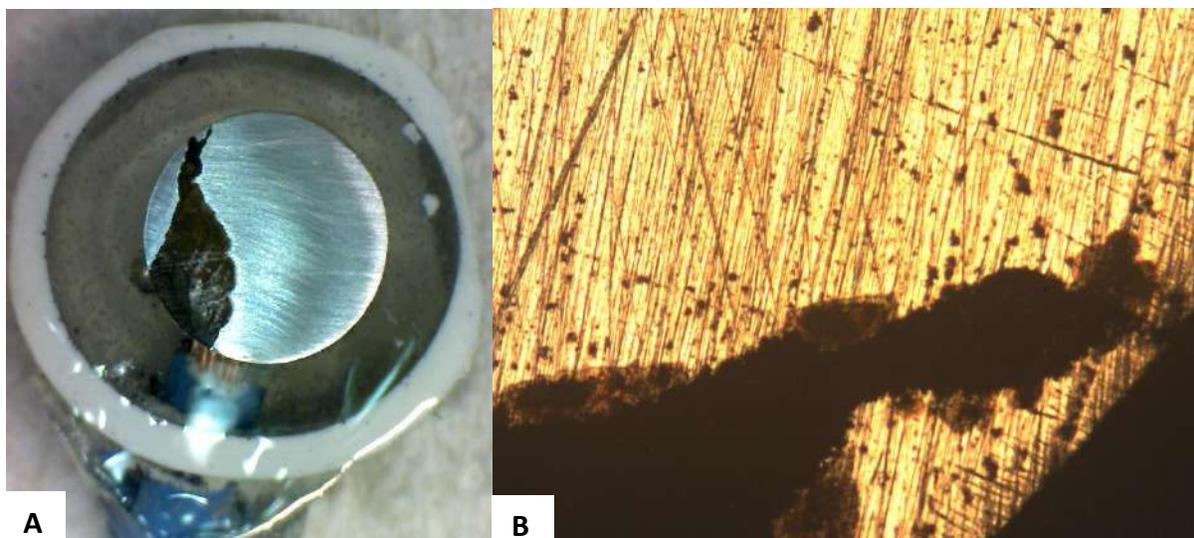


Figura 55. SGpH5-1-1C luego de picar. A) Macrografía. B) Micrografía en aumento 50x.

El ataque localizado para la condición SGpH5-1-2C-0.3NO, abarca prácticamente toda el área expuesta del electrodo (**Figura 56 A**). La superficie presenta un aspecto rugoso y con pérdida evidente de material, con múltiples cavidades de tamaño y profundidad variables, lo que sugiere un proceso de picado muy agresivo y avanzado. Este tipo de ataque es coincidente el elevado valor de potencial de picado que presento esta condición, lo que se traduce en una buena inhibición de la corrosión localizada, pero también en una mayor histéresis en la curva de polarización anódica debido a que no se observa un proceso de repasivación. El ataque se dió de forma irregular con formación de ramificaciones (**Figura 56 B**).

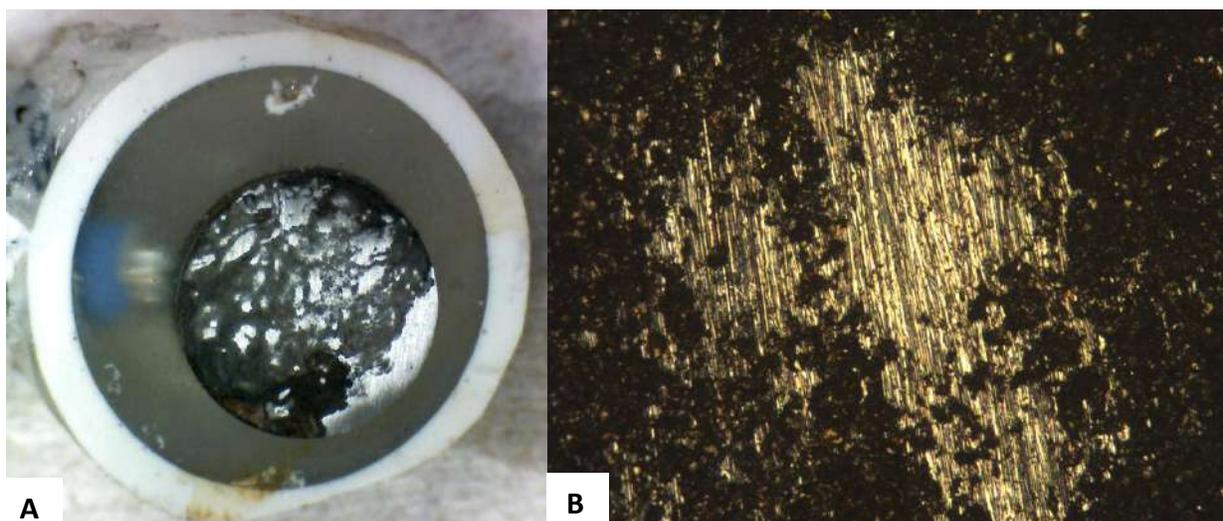


Figura 56 SGpH5-1-2C-0.3NO.luego de picar. A) Macrografía. B) Micrografía en aumento 100x.

La condición SGpH5-1-2C-0.3NO también se ensayó luego de realizar un lavado de la muestra con agua destilada previo a exponer el electrodo durante 2h a SAA+Cl. Se aprecia ataque localizado en distintos

lugares del electrodo (**Figura 57 A**). La morfología del ataque es similar a lo observado en la condición anterior (**Figura 57 B**).

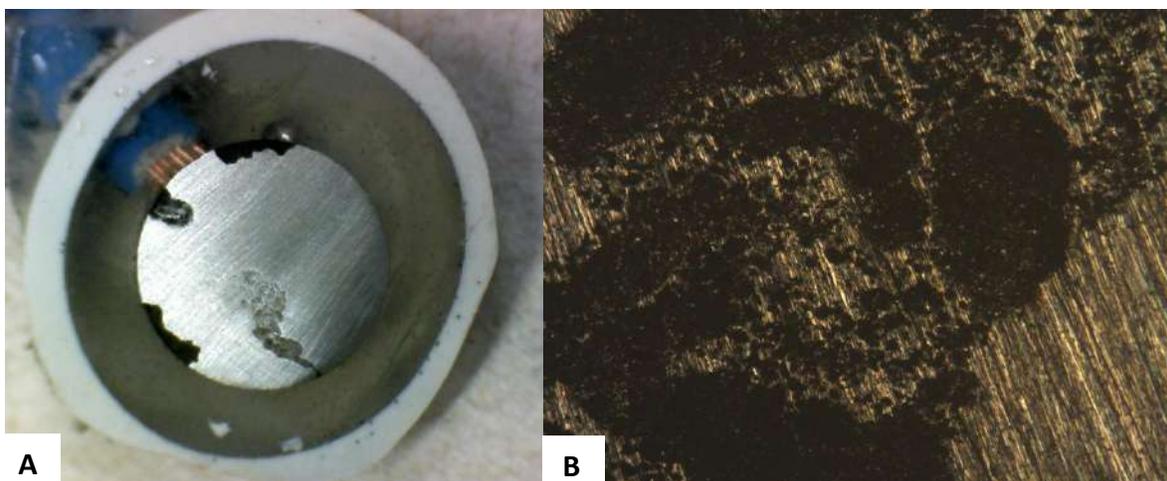


Figura 57. SGpH5-1-2C-0.3NO + Lavado luego de picar. A) Macrografía. B) Micrografía en aumento 50x.

Por último, la condición SGpH5-1-2C-0.1NO+L presentó una morfología de picado que, a diferencia de SGpH5-1-2C-0.3NO luego del lavado no se concentró en la interfaz metal-resina (**Figura 58 A**). Sin embargo, ambas condiciones presentaron un potencial de picado similar. A nivel microscópico, se aprecia la formación de zonas en donde las picaduras al crecer se han unido (**Figura 58 B**).

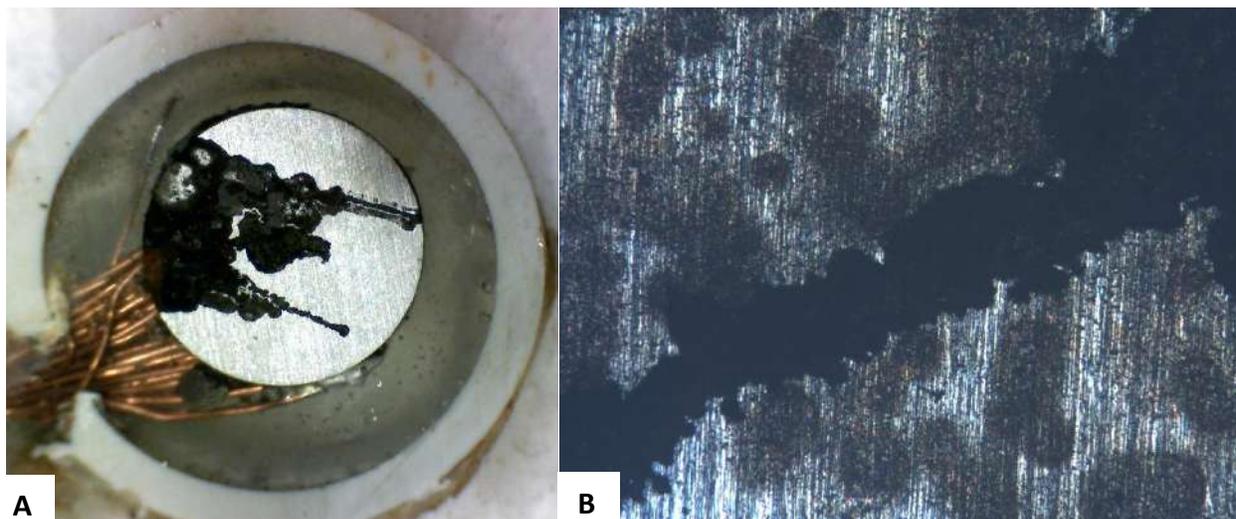


Figura 58. SGpH5-1-2C-0.1NO+L luego de picar. A) Macrografía. B) Micrografía en aumento 50x.

5.4. Ensayo de pérdida de peso

El ensayo se llevó a cabo sobre las condiciones que exhibieron el mejor desempeño a corto plazo, es decir, aquellas que dieron los mayores potenciales de picado. En este contexto, los recubrimientos pasivantes (P-Si0.3 y P-Si1) mostraron una respuesta superior, por lo que se evaluaron cupones con estas formulaciones durante un período de 60 días, en comparación con el sistema P-SAA, en solución SAA+Cl⁻.

En la **Tabla 15**, se presentan los resultados obtenidos. En todos los casos se aprecia la presencia de picado y se observa que la pérdida de masa medida fue significativamente menor para la condición P-Si0.3. Asimismo, el índice de inhibición calculado para esta misma es mucho mayor que el obtenido para P-Si1. Estos resultados sugieren que un aumento en la concentración de silicatos no mejora la resistencia a la corrosión a largo plazo.

Tabla 15. Resultados del ensayo de pérdida de peso

Condición	Morfología del ataque	ΔMP_{prom} (mg)	Índice inh. prom %
P-SAA-2hCl	Localizado	158.7 \pm 25.1	--
P-Si0.3-2hCl	Localizado	41.2 \pm 12.9	74.0
P-Si1-2hCl	Localizado	110.4 \pm 5.4	30.4

Las imágenes de la **Figura 59**, **Figura 60** y **Figura 61** muestran los resultados de los cupones ensayados luego de 60 días a potencial libre.

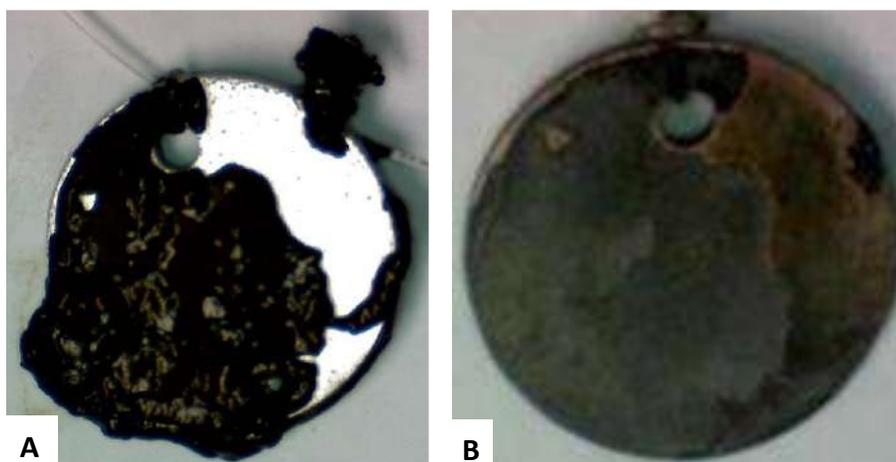


Figura 59. Fotografías de los cupones ensayados a 60 días de la condición P-SAA-60dSAA+Cl. Antes (A) y después (B) de la limpieza química.

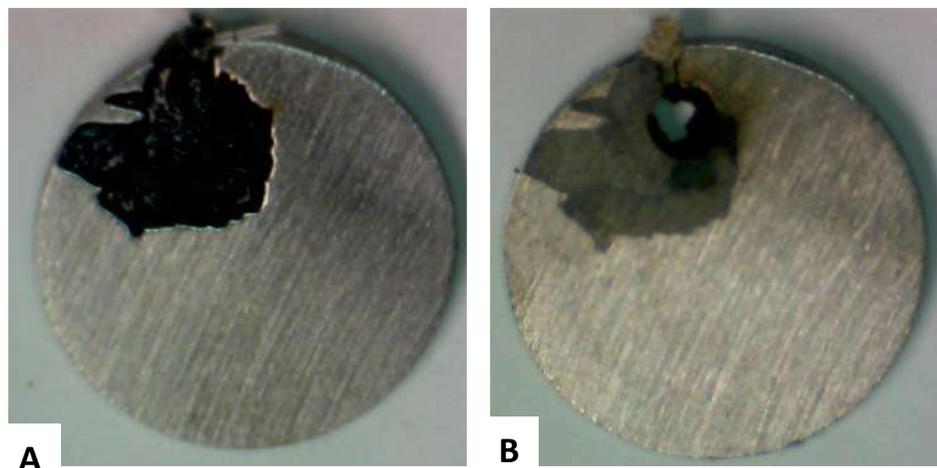


Figura 60. Fotografías de los cupones ensayados a 60 días de la condición P-Si0.3-60dSAA+Cl. Antes (A) y después (B) de la limpieza química.



Figura 61. Fotografías de los cupones ensayados a 60 días de la condición P-Si1-60dSAA+Cl. Antes (A) y después (B) de la limpieza química.

5.5. Espectroscopia Raman

Los resultados del espectro Raman realizado sobre los productos de corrosión en los cupones de pérdida de peso para las condiciones P-SAA y P-Si0.3, se presentan a continuación (**Figura 62**).

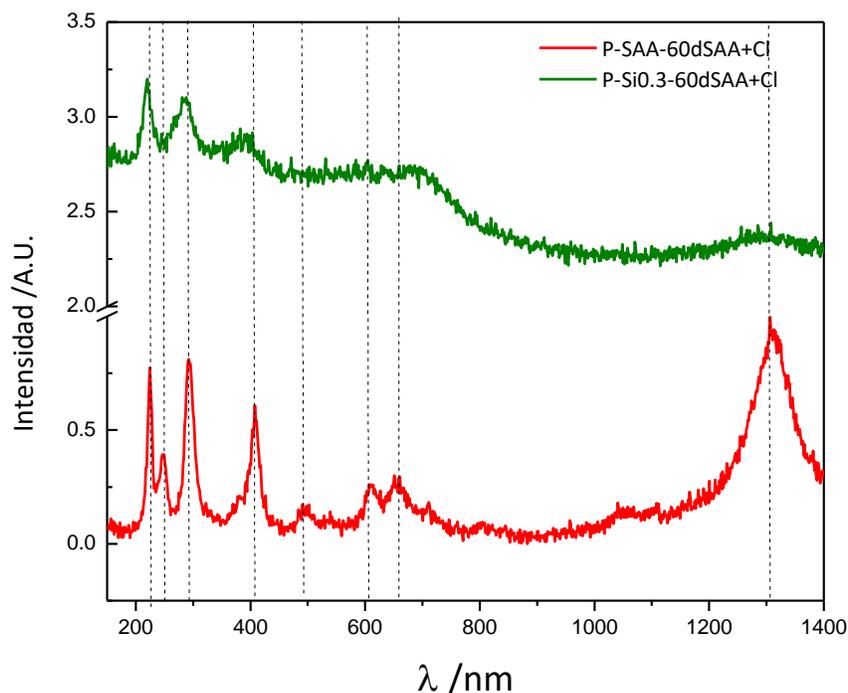


Figura 62 Espectro Raman de los productos de corrosión del ensayo de pérdida de peso.

La espectroscopia Raman del cupón evaluado para la condición P-SAA, se observan bandas características asignadas a la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro. Esta es la condición tomada como caso base para comparar los demás resultados obtenidos. En este espectro, las bandas que se presentan indican la presencia de α -FeOOH (220; 280; 395 cm^{-1}), y/o α -Fe₂O₃ (484; 1317 cm^{-1}), γ -FeOOH (245 cm^{-1}), y magnetita (680 cm^{-1}) [5].

Para la condición P-Si0.3 se observan picos atribuibles a α -FeOOH, y/o α -Fe₂O₃, en coincidencia con el caso base. Sin embargo, no se aprecia la presencia de bandas características asociadas a compuestos de silicio (Tabla 3).

6. Análisis económico

La corrosión es un fenómeno destructivo y costoso que afecta a infraestructuras, maquinarias y equipos en diversos sectores industriales. En muchas empresas, los costos por corrosión pueden repercutir en su competitividad y desarrollo, además pueden tener efecto negativo en el ambiente, la vida, salud y seguridad de las personas.

En 2016, NACE International (Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión) realizó un estudio para evaluar el impacto económico de la corrosión en diferentes países, estimando que el costo global alcanzaba aproximadamente 2.5 billones de dólares, lo que equivale al 3.4 % del PBI mundial [14].

El control de la corrosión suele ser subestimado o incluso ignorado por muchas empresas. Sin embargo, su correcta implementación puede generar ventajas económicas y operativas.

El daño generado por la corrosión impacta principalmente a los aspectos económicos, ambientales y de seguridad. Anteriormente se mencionó que la corrosión trae aparejado un carácter económico importante por sus altos costos. Por lo tanto, se busca disminuir los gastos asociados a reparaciones y en los casos más críticos, a la demolición de la estructura completa. Para esto se implementan medidas de control y prevención, cuyos costos también se desean mantener al mínimo. Vista la importancia financiera de esta problemática es fundamental la elección del método de protección. Se busca la combinación de eficiencia tecnológica que le represente el menor gasto a las empresas.

Bajo las condiciones estudiadas, ya se ha demostrado previamente el poder inhibitor de los nitritos, pero actualmente se busca disminuir el uso de estos por su carácter tóxico. Se estudió el uso de pretratamiento con silicatos en concentraciones de 0.3 mol L^{-1} y 1 mol L^{-1} , también se estudió el uso de recubrimientos formados a partir de técnicas de sol gel.

Según *Marbe Química* [58], los precios de los compuestos por 1000 g son los siguientes:

- NaNO_2 : 47.60 USD
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 36.50 USD

De manera comparativa se observaron los costos por kilo y por litro para los reactivos utilizados para llevar a cabo los recubrimientos por sol-gel trabajados en esta presentación y el costo por litro de el recubrimiento actualmente usado (TEOS).

Los valores de Ludox y de TEOS por litro según el distribuidor *Merck* [59,60] son:

- LUDOX® AS-40: 82.1 USD.
- Ortosilicato de tetraetilo (TEOS): 196 USD

Actualmente, los recubrimientos utilizados en refuerzos de estructuras de hormigón armado constan de pinturas con la adición de tetraetoxisilano (TEOS) que se utilizan en la protección de estructuras industriales y revestimientos anticorrosivos para aplicaciones marinas [61]. Si bien los recubrimientos obtenidos en el presente trabajo no demostraron mejoras significativas en la resistencia a la corrosión localizada, resultan más económicos en comparación a los utilizados en la actualidad debido a su composición a base de silicatos y las bajas proporciones que se utilizan de cada reactivo.

Los costos estimados por litro de solución para los pretratamientos asociados a la formación de películas pasivas se detallan a continuación:

Tabla 16. Costo de las soluciones pasivantes en proporción a un litro de solución.

Compuesto	Concentración [mol L ⁻¹]	Masa necesaria [g]	Costo estimado [USD]
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.3	63.64	2.32
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	212.13	7.74

Es importante aclarar que estos valores corresponden a costos de laboratorio, por lo que podrían ser mayores a los precios mayoristas o industriales. Sin embargo, permiten realizar un análisis comparativo.

Dado que la mejor condición se dio para el pretratamiento P-Si0.3M, se hace el cálculo estimado de los costos para los inhibidores silicato. Este tipo de aplicación podría realizarse mediante pulverización de la

solución inhibidora directamente sobre las armaduras de acero, una vez construidas. Luego, la estructura pretratada sería embebida en el hormigón.

El cálculo se realiza para una columna de hormigón armado, utilizando la norma CIRSOC [11]:

- Largo de la columna: 2 m
- Sección de la columna: 0.15 x 0.15 m
- Cantidad de varillas de acero: 8 (dos en cada esquina)
- Diámetro de las varillas: 0.012 m
- Largo de las varillas: 2 m

Si calculamos el área superficial de cada varilla y lo multiplicamos por la cantidad total:

$$A_{sup} = \pi * 0.012 \text{ m} * 2 \text{ m} = 0.075 \text{ m}^2 \quad \text{Ecuación 26}$$

$$A_{suptotal} = 0.075 \text{ m}^2 * 8 \text{ varillas} = 0.6 \text{ m}^2 \quad \text{Ecuación 27}$$

Ahora si calculamos el volumen que necesitamos de solución para lograr un recubrimiento de 1 mm:

$$0.6 \text{ m}^2 * 0.001 \text{ m} = 0.0006 \text{ m}^3 = 0.6 \text{ L} \quad \text{Ecuación 28}$$

La cantidad de moles de silicato necesarios para 0.6L de solución son:

$$0.6 \text{ L} * 0.3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.18 \text{ moles de silicato} \quad \text{Ecuación 29}$$

La masa necesaria para 0.18 moles de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es de 38.2 g lo que resulta en un costo de 1.4 USD. Resulta evidente en base a este análisis que el uso de silicatos no solo es efectivo frente a la corrosión localizada, sino que también resulta económico.

7. Discusión de resultados

En esta sección se comparan y relacionan los resultados obtenidos para las condiciones estudiadas.

7.1. Recubrimientos pasivantes

Se ha estudiado el comportamiento del acero pretratado, y que luego es expuesto a condiciones que simulan la composición de los poros del hormigón de buena calidad, pero contaminado con iones cloruro. Se realizaron tres tipos de pretratamientos en presencia de iones silicato en dos concentraciones distintas (P-Si0.3 y P-Si1); y en solución alcalina que simula hormigón de buena calidad sin contaminación de cloruros (P-SAA).

El análisis de las películas pasivas obtenidas se llevó a cabo con voltametrías cíclicas y el ensayo Mott-Schottky. De los voltogramas realizados en las soluciones SAA, Si 0.3 mol L⁻¹ y Si 1 mol L⁻¹ se observaron variaciones en la posición e intensidad de los picos anódicos y catódicos. En todos los casos, los valores de corriente en la región de pasividad permanecieron por debajo de los 70 μA/cm² lo que indica que el acero logra pasivarse. Las diferencias observadas sugieren que la composición de la película pasiva cambia en presencia de iones silicato. Cuando la concentración de iones silicato aumenta, se observa un incremento en la intensidad de carga anódica total, lo que puede atribuirse a un proceso de pasivación más dificultoso.

El ensayo de Mott-Schottky permitió estudiar la capa pasiva que se forma después de 24h al OCP en cada una de las soluciones utilizadas como pretratamiento. En todos los casos se observó un comportamiento de tipo dúplex, con una película pasiva compuesta por una capa interna y otra externa de óxidos, con comportamiento de semiconductor tipo n. El menor valor de Nd se registró para la condición P-Si0.3 lo que puede asociarse a la presencia de una película pasiva más ordenada y con menos defectos.

Para evaluar la influencia de los iones cloruro en solución se realizaron ensayos en donde las distintas superficies se expusieron a solución simuladora de poros contaminada con cloruros. A tiempos cortos de exposición se llevaron a cabo ensayos de impedancia, resistencia a la polarización y picado. A tiempos largos (60 días) se realizó un ensayo de pérdida de peso y se analizaron los productos de corrosión mediante espectroscopia Raman.

Los ensayos de resistencia a la polarización indican que el acero se encuentra en estado pasivo en P-SAA, P-Si0.3 y P-Si1. En P-SAA, el valor de Rp resultó menor que 100 KΩ cm² lo que denota que los iones cloruro actúan desestabilizando la película pasiva, ya que al agregar estos iones se favorece la corrosión localizada. La incorporación de cloruros incrementa la relación Fe⁺³/Fe⁺², desde la capa externa hacia la más interna generando vacancias catiónicas y tensiones internas que promueven la ruptura de la película pasiva [44]. La condición P-SAA presentó el menor valor de potencial de picado, junto con la mayor corriente de pasividad. Mediante el ajuste, empleando el circuito equivalente presentado en la sección 4.5.1 se confirma, que la película pasiva formada en esta condición es la menos protectora, con los menores valores de R_R y R_t. A tiempos largos de exposición, se observó la mayor pérdida de peso con valores mayores a 150 mg y se verificó el ataque localizado. La espectroscopia Raman mostró presencia de oxo-hidróxidos de hierro en los productos de corrosión (como α-FeOOH y magnetita).

Las condiciones P-Si0.3 y P-Si1 presentaron una película pasiva más resistente que P-SAA, al exponer a los pretratamientos a iones cloruro. Las capas pasivas de P-Si0.3 y P-Si1 son más estables ya que presentaron valores de Rp mayores a 100 KΩ cm². Los ensayos de impedancia mostraron valores de R_R y R_t mayores que para la condición blanco que reafirman este concepto. El aumento de R_R es máximo para la condición P-Si0.3, lo que puede deberse a la presencia de una película pasiva más resistente y menos porosa. En los ensayos de picado, ambas condiciones presentaron valores de potencial de picado mayores y corrientes de pasividad menores que P-SAA. El mayor valor de potencial de picado se obtuvo para P-Si0.3. A tiempos largos, los cupones en condición P-Si1 presentaron un índice de inhibición del 30.4% y una pérdida de peso mayor a 110 mg. Mientras que, los cupones en condición P-Si0.3 mostraron un índice de inhibición del 74% y la menor pérdida de peso.

Otros autores han indicado que los iones silicato presentan dos efectos que se contraponen. Por un lado, la presencia de iones silicato retrasa los procesos de disolución anódica, generando una barrera física al adsorberse sobre el metal, lo que dificulta la posterior oxidación del hierro. Sin embargo, en altas concentraciones pueden también favorecer la disolución de la película pasiva por la formación de complejos solubles de hierro [16].

Cabe 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 el cual representa un riesgo más severo, ya que concentra el deterioro en zonas puntuales. Sin embargo, el resultado es valioso ya que podría ser posible la combinación de pretratamientos de este tipo, con otros esquemas de inhibición, para evitar por completo el ataque localizado.

7.2. Recubrimientos por Sol-gel

En este caso, se estudió el comportamiento del acero pretratado 24h en $\text{Si } 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ con recubrimientos formados con técnicas de sol gel. Los recubrimientos por sol-gel fueron expuestos a soluciones que simulan la composición de los poros del hormigón de buena calidad, pero contaminado con iones cloruro. Para preparar los recubrimientos se prepararon soluciones de $\text{Si } 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 11, 8 y 5. En una primera etapa se determinaron los tiempos de gelificación de la solución una vez alcanzado el pH deseado (soles). Esto es de importancia para la aplicación industrial, ya que tiempos de gelificación cortos no son deseables. En este sentido el tiempo de gelificación a pH 5 fue el más largo (24h) e ideal para obtener películas delgadas, pero como desventaja a este pH las películas pasivas sobre acero al carbono se disuelven y se forman óxidos voluminosos y poco adherentes [2]. En la **Tabla 2** del capítulo 4 se detallan todas las variables de preparación de los recubrimientos por la técnica de *Dip Coating*.

En todos los casos la condición blanco fue la misma que en apartado anterior (P-SAA). Es importante resaltar que, en el caso de la condición blanco comparamos el comportamiento de una película pasiva que naturalmente se desarrolla sobre el acero en hormigón con un recubrimiento obtenido por sol-gel.

Una vez obtenidos los recubrimientos, se realizó una observación macro y microscópica de los mismos para evaluar su integridad y morfología. El tiempo de inmersión de 15 minutos para realizar el *Dip Coating* no fue óptimo porque conduce a recubrimientos gruesos que se fisuran durante el tratamiento térmico (**Figura 26**). Se seleccionó entonces 1 minuto de inmersión como tiempo óptimo para realizar el *Dip Coating*.

Las observaciones micro y macroscópicas revelaron que, en su mayoría los recubrimientos obtenidos por esta técnica presentaron una distribución heterogénea sobre el metal. Cuando el pH del sol-gel es 5 se observa una coloración amarillenta asociada a la presencia de óxidos de hierro poco protectores. Para evitar la oxidación del sustrato metálico se incorporó nitrito de sodio al recubrimiento, y además se estudió si el nitrito quedó incorporado al recubrimiento. En el caso de recubrimientos conteniendo iones nitrito se observa la segregación de los mismos como un polvo blanco sobre la superficie del recubrimiento.

Para evaluar la influencia de los iones cloruro se realizaron ensayos de resistencia a la polarización, impedancia y ensayos de picado, luego de dos horas de exposición a una solución simuladora de poros contaminada con cloruros.

Los ensayos de resistencia a la polarización indican que el acero se encuentra en protegido contra la corrosión generalizada para todas las condiciones estudiadas con valores mayores a $100 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$, excepto para P-SAA. Para P-SAA el valor de R_p resulto menor que $100 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ lo que denota que los iones cloruro actúan desestabilizando la película pasiva, tal vez incrementando la porosidad y aumentando la velocidad de corrosión generalizada.

En las impedancias, para todos los recubrimientos se observaron comportamientos de tipo capacitivo con valores de Q_R del orden de $50 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^N$ y n_R tendiente a 1, que indican la presencia de una película protectora [55]. Para todos los recubrimientos por sol-gel, se obtuvieron valores de R_t mayores a $1000 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$, asociados a buenas propiedades de barrera de los recubrimientos.

A pesar de que en los ensayos de impedancia todos los recubrimientos presentaron buenas características protectoras a la corrosión generalizada. En los ensayos de picado, la resistencia a la corrosión localizada fue mala con E_{pic} bajos. Solo una condición presento una resistencia mayor al ataque localizado que P-SAA, se trata de SGpH5-1-2C-0.3NO con un E_{pic} mayor a 500 mV. Sin embargo, en la macrografía presentada en la **Figura 29** se aprecia la presencia de un precipitado blando que se atribuye a la segregación del inhibidor del recubrimiento durante el tratamiento térmico. Al exponer este recubrimiento a la solución SAA+Cl, el nitrito se disuelve localmente y aumenta la resistencia a la corrosión localizada. Para confirmar que el residuo blanco es el inhibidor, se realizó un lavado con agua destilada antes de exponer al electrodo a la solución SAA+Cl. Luego del lavado, se obtuvo un potencial de picado significativamente menor. Por este motivo se confirma que el nitrito es segregado durante el tratamiento térmico. La incorporación de Ludox no produce una mejora del efecto barrera del recubrimiento por sol-gel, ni mejora la resistencia al ataque localizado.

Estos resultados indican que, si bien los recubrimientos presentan buena resistencia a la corrosión generalizada, presentan imperfecciones. Cuando se polariza en el sentido anódico en una curva de polarización, la superficie adquiere carga positiva. Los iones cloruro que tienen alta movilidad y carga neta negativa ingresan a través de estos defectos y rompen en forma local la película protectora. De la **Figura 52** a la **Figura 58** se observa que el ataque se da mayoritariamente en la interfaz metal-resina. Esto puede atribuirse a que en esa zona el recubrimiento no es perfecto y el ataque ocurre de manera preferencial.

8. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio permiten extraer las siguientes conclusiones generales:

8.1. Recubrimientos pasivantes

- Los tratamientos con iones silicato (P-Si0.3 y P-Si1) generaron películas pasivas con una composición química diferente a la que se desarrolla en P-SAA. Para evaluar los cambios en la composición será necesario realizar estudios complementarios.
- En las condiciones en donde se desarrolla una película pasiva sobre el acero, esta presenta un comportamiento tipo dúplex, compuesta por una capa interna y otra externa de óxidos, con comportamiento semiconductor tipo n. El pretratamiento P-Si0.3 presento un

menor número de defectos en comparación con P-Si1 y P-SAA, lo que indica una película pasiva más ordenada y con menos defectos.

- Cuando la condición P-SAA se expone a cloruros, el acero se encuentra pasivo. Sin embargo, la película se encuentra desestabilizada por los iones cloruro, con valores de R_p menores a $100 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ y baja resistencia al ataque localizado. En ensayo de pérdida de peso a tiempos largos indica que es la condición que sufre mayor grado de ataque.
- Cuando P-Si0.3 se expone a cloruros, presenta la mayor resistencia al ataque localizado, con valores de R_p y R_t mayores a $100 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$. Los ensayos de pérdida de peso a tiempos largos, indican que esta condición presenta un porcentaje de inhibición del 74%. Sin embargo, se observa ataque localizado.
- El incremento de contenido de silicatos (P-Si1), no aumento la resistencia a la corrosión. Por el contrario, resulta perjudicial ya que el porcentaje de inhibición en el ensayo de pérdida de peso cae al 30% luego de tiempos largos de exposición.

8.2. Recubrimientos por Sol-Gel

- Para que el proceso de gelificación sea lento y se favorezca la formación de recubrimientos delgados, se debió trabajar a pH5 y en baño de hielo. Sin embargo, al momento de la deposición del recubrimiento y durante el tratamiento térmico, se produce la oxidación del sustrato metálico.
- Los recubrimientos por sol-gel mostraron buena resistencia a la corrosión generalizada, lo que indica que a pesar de un aspecto inhomogeneo, la cobertura es buena. Sin embargo, no es buena la resistencia al ataque localizado y los iones cloruro pueden ingresar por los poros y conducir al ataque localizado.
- La incorporación de nitrito de sodio se realizó para evitar la oxidación del sustrato metálico a pH 5 e incorporar el inhibidor al recubrimiento. Sin embargo, el inhibidor resulta segregado del recubrimiento durante el tratamiento térmico.
- La incorporación del Ludox al recubrimiento, con el objetivo de mejorar el efecto barrera de los recubrimientos, no fue efectivo.
- La configuración de los electrodos utilizados genero defectos en la interfaz metal-resina al momento de depositar los recubrimientos. Es en estos defectos donde se concentró el ataque localizado.

9. Trabajo futuro

- Evaluar la incorporación de nitrato de cerio en los recubrimientos por sol-gel.
- Utilizar otro diseño de celda electroquímica y electrodos, para evaluar los recubrimientos obtenidos por sol-gel, de modo de evitar defectos en la interfaz metal-resina.
- Analizar mediante XPS cambios en la composición de la película pasiva, en presencia de silicatos, que puedan relacionarse a la mayor resistencia a la corrosión.

10. Bibliografía

1. Gaidis, J.M., Cement & Concrete Composites, in Chemistry of corrosion inhibitors. 2004. p.181.
2. Valcarce, M.B. and M. Vázquez, *Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions*. Materials Chemistry and Physics, 2009. 115(1): p. 313-321
3. Valcarce, M.B. and M. Vázquez, *Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions*. Electrochimica Acta, 2008. 53(15): p. 5007-5015.
4. Page, C.L., V.T. Ngala, and M.M. Page, *Corrosion inhibitors in concrete repair systems*. Magazine of Concrete Research, 2000. 52: p. 25-37
5. Rolandi, A. C., Montes, F., Ayala, L. M., Frontini, A., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2022). 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>
6. Kumaraguru, S. P., Veeraraghavan, B., & Popov, B. N. (2006). Development of an electroless method to deposit Corrosion-Resistant silicate layers on metallic substrates. Journal of the Electrochemical Society, 153(7), B253–B259. <https://doi.org/10.1149/1.2201549>.
7. 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>
8. Mindess, S., Young, J. F., & Darwin, D. (2003). *Concrete*. Pearson.
9. Capítulo 2. Cementos. In Ese material llamado hormigón. 2012: Argentina.
10. Capítulo 3. Agua. In Ese material llamado hormigón. 2012: Argentina
11. CIRSOC, R.J.R.A.d.E.d.H., INTI, Buenos Aires, CIRSOC 201-2005 (2005). 2005
12. Capítulo 7. Diseño y dosificación del hormigón. In Ese material llamado hormigón. 2012: Argentina.
13. Páez, A., Hormigón armado. Reverte, 1986. p. 17-19.
14. Engineers, N. a. O. C. (1996). *NACE International Basic Corrosion Course : a Basic Survey of Theoretical and Practical Aspects of Corrosion : what it Is, how it Occurs, how it May be Controlled*
15. Jones, D. A. (1996). *Principles and prevention of corrosion*. Pearson.

16. Duffó, G. S., & Farina, S. B. (n.d.). Corrosión en estructuras de Hormigón ARMADO. Un fenómeno bien conocido pero que aún sigue causando considerables daños. *Ciencia e Investigación Universidad Nacional de San Martín*, Tomo 69(4).
17. Pérez, N. (2004) *Electrochemistry and corrosion science* (p. 16-17). Kluwer Academic Publishers.
18. Davis, J.R. (2000). *Corrosion: The basics* (p. 102-105). ASM International: Estados Unidos
19. N.S. Berke, M.C. Hicks, *Cement & Concrete Composites* 26 (2004) 191
20. L. Li, A.A. Sagues, N. Poor, *Cement & Concrete Research* 29 (3) (1999) 315.
21. Sarver, E. and M. Edwards, Inhibition of copper pitting corrosion in aggressive potable waters. *International Journal of Corrosion*, 2012. 2012: p. 1-16.
22. Armstrong, R.D. and S. Zhou, The corrosion inhibition of iron by silicate related materials. *Corrosion Science*, 1988. 28(12): p. 1177-1181.
23. Stankiewicz, A., Szczygieł, I., & Szczygieł, B. (2013). Self-healing coatings in anti-corrosion applications. *Journal of Materials Science*, 48(23), 8041–8051. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7616-y>
24. Besbes, M., Fakhfakh, N., & Benzina, M. (2009). Characterization of silica gel prepared by using sol-gel process. *Physics Procedia*, 2(3), 1087–1095. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.067>
25. Montes, F., Frontini, A., Vázquez, M., & Valcarce, M. (2020). *Silicate ions as corrosion inhibitors for carbon steel in Chloride-Contaminated concrete pore simulating solutions*. *CORROSION*, 76(12), 1147–1154. <https://doi.org/10.5006/3651>
26. Sarver, E. and M. Edwards, Inhibition of copper pitting corrosion in aggressive potable waters. *International Journal of Corrosion*, 2012. 2012: p. 1-16.
27. Duffek, E.F. and D.S. McKinney, New method of studying corrosion inhibition of iron with sodium silicate. 1956. 103(12): p. 645-648.
28. Pre-treatments in silicate solutions to mitigate reinforcing steel corrosion in chloridecontaminated environments. *CORROSION ENGINEERING, SCIENCE AND TECHNOLOGY*. In press, 2022
29. Thompson, J.L., et al., Characterization of silicate sealers on concrete. *Cement & Concrete Research*, 1997. 27(10): p. 1561-1567,.
30. Franzoni, E., B. Pigino, and C. Pistolesi, Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments. *Cement & Concrete Research*, 2013. 44: p. 69–76.

31. 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.
32. Wang, D., & Bierwagen, G. P. (2008). Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
33. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley & Sons, NY 1979.
34. Sakka, S. (2005). *Handbook of sol-gel science and technology*. 1. Sol-gel processing. Springer Science & Business Media.
35. Frontini, M. A., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2024). Effective electrode preparation and evaluation of crevice-free steel electrodes. *Corrosion Engineering Science and Technology the International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*, 59(8), 572–576. <https://doi.org/10.1177/1478422x241264084>
36. Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 60(9), 702.
37. Freire, L., et al., Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. *Cement and Concrete Composites*, 2012. 34(9): p. 1075-1081.
38. Bott, Adrian W. (1998), *Electrochemistry of semiconductors*. Bioanalytical Systems.
39. Frontini, M. A., Schreiner, W., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2019). Nitrite corrosion inhibition in chloride-rich electrolytes correlated to the electrical properties of surface films on carbon steel. *Construction and Building Materials*, 227, 116650. p. 7.
40. Lasia, A., Definition of impedance and impedance of electrical circuits, in *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*. 2014, Springer: Nueva York, Estados Unidos. p. 7
41. Tolosa, E. A. (n.d.). *Evaluación de los iones fosfato como inhibidores de la corrosión en solución carbonatada contaminada con iones cloruro*. Universidad Nacional de Mar del Plata.
42. Ahmad, Z. (2006). *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. In *Elsevier eBooks*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-5924-6.x5000-4>
43. M. Stern, A.L. Geary, *Journal of the Electrochemical Society* 104 (1957) 56.
44. 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

45. González Fernández, J.A. (1989), *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*.
46. American Society of Testing and Materials, ASTM G61-86 Philadelphia, 1993.
47. Baker, M. J., Hughes, C. S., & Hollywood, K. A. (2016). *Biophotonics: Vibrational Spectroscopic Diagnostics*. Morgan & Claypool Publishers. <https://doi.org/10.1088/978-1-6817-4071-3>
48. Rusch, B., K. Hanna, and B. Humbert, Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010. 353(2-3): p. 172-180.
49. McMillan, P.F. and B. Piriou, Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure : a review. *Bulletin de Minéralogie*, 1983. 106(1): p. 57-75
50. Alaoui Mouayd, A., et al., Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. *Materials Chemistry and Physics*, 2014. 143(3): p. 996-1004.
51. Yohai, L., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2013). Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*, 102, 88–96. p. 90.
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. Gonzalez, J.A., et al., Electrochemical techniques for studying corrosion of reinforcing steel: Limitations and advantages. 2005. 61(1): p. 37-50.
54. M.B. Valcarce, C. López, M. Vázquez, J. *Electrochem. Soc.* 159 (2012) C244.
55. Folquer, M. E., Ribotta, S. B., Real, S. G., & Gassa, L. M. (2002). Study of Copper dissolution Passivation Processes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *CORROSION*, 58(3), 240–247. <https://doi.org/10.5006/1.3279875>
56. Xu, P., & Jia, Q. (2023). Evaluation the mechanical and electrochemical anti-corrosion properties of polydimethylsiloxane/SiO₂ gel coated carbon steel rebar in concrete pore solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(4), 100043. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100043>
57. Montes, F. G. (2019). Iones silicato evaluados como inhibidores de la corrosión del acero de construcción. <http://rinfi.fi.mdp.edu.ar/handle/123456789/436>.
58. Catálogo. (n.d.). Marbe Departamento Químicos. https://www.marbequimica.com.ar/catalogo/?srsId=AfmBOosp6GY29baFTUdivosuuSzc6H2F7NhnNF6QkTAp_83g7sOmMcg.

59. LUDOX® AS-40 Colloidal Silica. (n.d.). Merck.
https://www.sigmaaldrich.com/AR/es/product/aldrich/420840?srsId=AfmBOopzD0Shgp7ItN-MM_iKmprTuo9jSVBk8-WwKSLUDkOY9agcOhE5.
60. Ortosilicato de tetraetilo (TEOS). (n.d.). Merck.
https://www.sigmaaldrich.com/AR/es/substance/tetraethylorthosilicate2083378104?srsId=AfmBOopZ2Pu-aEcchPIZNj3t_5YkRGWcGOlrLIQ1BSIkzFzXJtFdcAbM.
61. Admin. (2024, May 7). Tetraetoksysilan TEOS min. 98%- PCC Group. PCC Group Product Portal. <https://www.products.pcc.eu/es/id/1383784/tetraetoksysilan-teos-min-98-7/>.