PROYECTO FINAL PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO EN MATERIALES

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

María Agustina Szkrohal

Directora: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-Director: Dr. Raúl Procaccini

Mail de contacto: agustinaszk@gmail.com

UNMDP- Facultad de Ingeniería- Departamento de Ingeniería en Materiales

Mar del Plata, diciembre 2025

Anexo II – Autorización Repositorio Institucional RINFI

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: María Agustina Szkrohal Documento: 43017859 Teléfono: 223 59 14 14 E-mail: agustinaszk@gmail.com	 Firma 1
Directora: ..Dra. María Beatriz Valcarce..... Documento: ..21904558..... Leg.....	 Firma Director/a
Codirector/a: ..Dr. Raúl Ariel Procaccini..... Documento: ..25565106..... Leg...13628.....	 Firma Codirector/a

2. Título obtenido: Ingeniero en materiales

3. Identificación/Título de la Obra: Películas pasivas formadas en presencia de iones silicato y molibdato para mitigar la corrosión del acero de construcción en presencia de iones nitrito.

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 6° —** 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, autentificación, 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.

_____

_____

Director/a del TF

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.

PROYECTO FINAL PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO EN MATERIALES

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

María Agustina Szkrohal

Directora: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-Director: Dr. Raúl Procaccini

Mail de contacto: agustinaszk@gmail.com

UNMDP- Facultad de Ingeniería- Departamento de Ingeniería en Materiales

Mar del Plata, diciembre 2025

A mi abuela, que le hubiera encantado verme lograrlo.

Índice

1 Resumen 4

2 Introducción 5

3 Objetivos 6

3.1 Objetivos generales 6

3.2 Objetivos específicos 6

4 Antecedentes 7

4.1 Concreto y hormigón armado 7

4.2 Electroquímica de la corrosión 9

4.3 Diagrama de Pourbaix 10

4.4 Cinética electroquímica 11

4.5 Pasividad 13

4.6 Mecanismos de corrosión en estructuras de hormigón armado 14

4.7 Métodos de control de corrosión del acero en hormigón armado 17

4.8 Inhibidores de corrosión en acero 17

4.8.1 Iones nitrito como inhibidores 20

4.8.2 Iones silicato como inhibidores 21

4.8.3 Iones molibdato como inhibidores 22

5 Materiales y Métodos 24

5.1 Preparación de los electrodos 24

5.2 Preparación de cupones 24

5.3 Composición del electrolito 24

5.4 Celda de tres electrodos 25

5.5 Técnicas de evaluación electroquímica 26

5.5.1 Caracterización de la película pasiva 26

5.5.1.1 Voltametría cíclica 26

5.5.1.2 Potencial medido a circuito abierto (OCP) 26
5.5.1.3 Ensayo Mott-Schottky 27
5.5.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de la película pasiva 29
5.5.2.1 Condiciones de ensayo 29
5.5.2.2 Resistencia a la polarización (Rp) 30
5.5.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) 31
5.5.2.4 Ensayo de picado 33
5.5.2.5 Ensayo de pérdida de peso 34
5.5.3 Técnicas de caracterización 36
5.5.3.1 Espectroscopia Raman 36
6 Resultados 38
6.1 Estudio de la película pasiva formada con los distintos pretratamientos 38
6.1.1 Voltametría cíclica 38
6.1.2 Medida de potencial abierto y Mott-Schottky 44
6.2 Efecto de iones cloruro y nitrito sobre la estabilidad de la película pasiva 46
6.2.1 Impedancia 46
6.2.2 Resistencia a la polarización (Rp) 52
6.2.3 Ensayo de picado 52
6.2.4 Pérdida de peso 57
6.2.5 Espectroscopia Raman 62
7 Discusión de Resultados 64
8 Evaluación Económica 67
9 Conclusiones 70
10 Trabajo a Futuro 71
11 Referencias 72

1 Resumen

El presente trabajo se enfoca en la evaluación del efecto inhibidor de iones molibdato y silicato, tanto de forma individual como combinada, sobre la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de hormigón armado expuestas a medios agresivos, en particular aquellos contaminados con iones cloruro. Considerando que el uso de nitrito, si bien es ampliamente efectivo como inhibidor anódico, conlleva preocupaciones ambientales y toxicológicas, se plantea como alternativa el empleo de molibdatos y silicatos, buscando desarrollar tratamientos menos perjudiciales para el ambiente y la salud sin comprometer la protección del acero.

A través de ensayos electroquímicos (espectroscopía de impedancia, resistencia a la polarización, potencial de corrosión) y técnicas complementarias (pérdida de peso y espectroscopía Raman), se analizó la eficiencia protectora de los tratamientos en soluciones altamente alcalinas (pH ≈ 13) simulando el poro del hormigón y contaminadas con cloruro. Se estudió la capacidad de estos iones para favorecer la formación de películas pasivas estables y con propiedades barrera.

Los resultados muestran que tanto el molibdato como el silicato presentan una acción inhibidora significativa, y que su combinación potencia el efecto protector, permitiendo alcanzar una eficiencia comparable a la del nitrito con un menor impacto ambiental. Esta sinergia representa un aporte relevante hacia estrategias de mitigación de la corrosión más sostenibles para estructuras de hormigón armado.

2 Introducción

El hormigón armado es un material compuesto ampliamente utilizado en estructuras por su resistencia y durabilidad (1),(2). Está constituido por una matriz cementicia con agregados, aditivos y agua, dentro de la cual se colocan armaduras de acero al carbono que aportan resistencia a la tracción. La buena adherencia entre ambos materiales garantiza la integridad estructural y una vida útil prolongada.

Una de las principales funciones del hormigón es proteger al acero frente a la corrosión. Esta protección se logra mediante una barrera física que limita el ingreso de especies agresivas y una barrera química: la alta alcalinidad del medio (pH>12,5) genera una película pasiva de óxidos sobre la superficie metálica, que estabiliza el acero y previene su oxidación (3).

Sin embargo, el hormigón es un material intrínsecamente poroso, lo que permite el ingreso de agentes externos como iones cloruro (provenientes de sales de deshielo, ambientes marinos o áridos contaminados) y dióxido de carbono. Por un lado, los iones cloruro inducen la ruptura localizada de la película pasiva y, por otro, el CO_2 produce la carbonatación del hormigón, disminuyendo su pH y comprometiendo la estabilidad de la capa pasiva de forma generalizada (4).

Existen diversos métodos de control de la corrosión, como el uso de recubrimientos, la protección catódica, inhibidores, entre otros. Los inhibidores se clasifican a su vez en catódicos, anódicos y mixtos según su mecanismo de acción; su elección depende de factores como su eficacia, costo y el impacto ambiental (5). Entre los inhibidores más empleados se encuentra el nitrito, debido a su buen desempeño y alta compatibilidad con el hormigón. No obstante, su toxicidad y la necesidad de utilizarlo en altas concentraciones han llevado a su restricción en varios países (6).

En este contexto, surge el interés por estudiar compuestos alternativos como iones molibdato y silicato como inhibidores. Su uso combinado con bajas concentraciones de nitrito podría mantener la eficacia protectora reduciendo al mismo tiempo la contaminación y el impacto ambiental.

3 Objetivos

3.1 Objetivos generales

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

3.2 Objetivos específicos

- Diseñar y poner a punto un pre-tratamiento de las barras de acero en soluciones ricas en iones silicato y molibdato, en combinación con iones nitrito.

- Evaluar la susceptibilidad a la corrosión mediante un conjunto de parámetros relevantes (potencial de picado, resistencia a la polarización, potencial de repasivación, etc.)

- Analizar conjuntamente los datos obtenidos, a fin de optimizar las condiciones de uso para alcanzar la máxima protección, pero reduciendo el contenido en nitrito para cuidar el medioambiente.

4 Antecedentes

4.1 Concreto y hormigón armado

El hormigón armado es uno de los materiales más ampliamente utilizado en la construcción de obras civiles y viales. Está constituido por agregados inmersos en una matriz cementicia que corresponde a la mezcla de cemento Portland, agua y un porcentaje de aire (natural o intencionalmente incorporado). Cuando el cemento se pone en contacto con el agua ocurren reacciones de hidratación y el cemento pasa de un estado fresco donde mantiene una consistencia plástica que permite una fácil colocación y compactación, a un estado endurecido donde adquiere una gran resistencia a la compresión. Durante este proceso, se forma una red interconectada de poros y capilares que tienen una gran importancia sobre la durabilidad del hormigón ya que es la camino de ingreso para el agua, agentes agresivos (cloruros, sulfatos, CO_2, etc.) y otros compuestos que pueda tener el ambiente al que se expone el material (3). En la Figura 1 se muestra la estructura del hormigón armado señalando la red interconectada de poros (7).

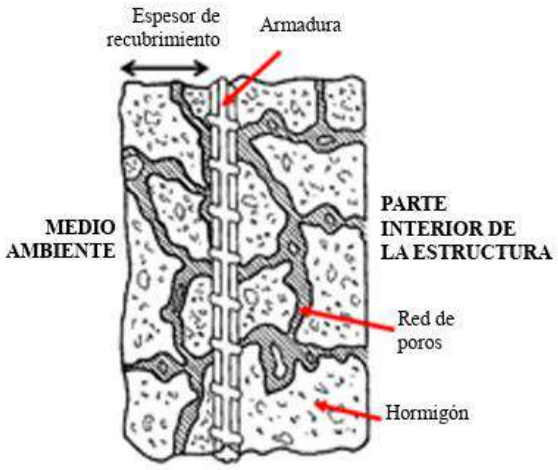


Figura 1: Representación ilustrativa del hormigón armado.

El cemento Portland se obtiene por molienda del clinker con yeso como regulador del fraguado. El clinker es el producto obtenido por cocción a 1500 °C hasta fusión parcial de una mezcla de caliza y arcilla homogeneizada y en proporciones adecuadas (8,9).

En la literatura del hormigón, se utiliza un lenguaje abreviado de las fórmulas químicas de manera que las expresan como una suma de óxidos. Por ejemplo Ca_3SiO_5 puede escribirse como $3CaO.SiO_2$, y a su vez CaO se denomina con la letra C y SiO_2 con S. Por lo tanto, la fórmula abreviada quedaría C_3S. En la Tabla 1 se presentan los constituyentes fundamentales del clinker y su abreviatura.

Tabla 1: Constituyentes principales del clínker Portland

Compuesto	Fórmula química	Fórmula abreviada	Proporción (%clinker)
Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	C_3S	30-70
Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$	C_2S	10-40
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	0-15
Ferroaluminato tetracálcico	$4CaO.Al_2O_3Fe_2O_3$	C_4AF	5-20

El cemento Portland adquiere propiedades de adhesión cuando se mezcla con agua. Es decir, ocurren un conjunto de reacciones químicas, conocidas como hidratación del cemento, que genera compuestos con diferentes características en las etapas de fraguado y endurecimiento. El instante en que la viscosidad aumenta bruscamente se conoce como fraguado del cemento. Posteriormente, la hidratación continúa desarrollándose lentamente y propiedades importantes como resistencia mecánica y permeabilidad se modifican con el tiempo.

De los compuestos minerales que se encuentran presentes en el clinker, los principales son los silicatos de calcio, que reaccionan con el agua dando precipitados insolubles formando lo que se conoce como gel C-S-H (silicato de calcio hidratado) y el hidróxido de calcio que se libera en la hidratación de los silicatos, que es el responsable de la alta alcalinidad del hormigón.

La relación agua/cemento (a/c) es la principal variable de la que dependen las características y propiedades del hormigón. El cemento Portland necesita alrededor del 35% de su peso en agua para una hidratación completa. El 23% del agua se combina químicamente para dar productos de hidratación y el resto se absorbe en la superficie del gel. Inicialmente se suele emplear mayor cantidad de agua a la necesaria para hidratar completamente para poder obtener una trabajabilidad del hormigón óptima.

El agua en exceso cumple un rol fundamental, ya que es la encargada de constituir la fase acuosa del hormigón y es la responsable de la formación de la red de poros en el hormigón endurecido. La fase acuosa del hormigón que está contenida en los poros contiene iones como Ca^{+2}, OH^-, Na^+, K^+ y SO_4^{-2}. La variación del contenido de agua permite modificar la resistencia, plasticidad, asentamiento, trabajabilidad y permeabilidad del hormigón. A medida que se aumenta el contenido de agua en la mezcla, la estructura aumenta la cantidad de poros interconectados, por ende su permeabilidad y permite un mayor ingreso de sustancias y agentes agresivos al interior del material. Un hormigón de buena calidad (H40) presenta una relación agua/cemento de 0.40, mientras que uno comúnmente usado en la ciudad de Mar del Plata puede llegar a tener una relación de 0.60, lo que podría comprometer su durabilidad, ya que el incremento de la relación agua/cemento se traduce en un incremento de la porosidad, lo que favorece el ingreso

de agentes agresivos. En consecuencia, es importante realizar una correcta dosificación del hormigón teniendo en cuenta todas las variables y garantizar un hormigón con alta calidad.

Debido a que el hormigón posee una alta resistencia a la compresión, pero carece de resistencia a la tracción, se le colocan refuerzos de acero en su interior que permiten crear estructuras resistentes y duraderas que se conocen como hormigón armado. El ambiente altamente alcalino que posee el hormigón en su interior permite que en la superficie del acero se forme una capa de óxido pasiva que impide su oxidación. Esta condición de pasividad es fundamental para alcanzar una durabilidad óptima en el material. Sin embargo, pueden existir situaciones donde la capa pasiva se dañe y el acero logre oxidarse, lo que conllevaría a una pérdida en la resistencia a la tracción y, por lo tanto, a la falla del material. Por eso es importante mantener la porosidad baja, un espesor de recubrimiento grande (mayor a 4 cm en ambientes marinos), cuidar la contaminación de agregados y mantener una alta alcalinidad dentro de la estructura que permita la pasividad del acero para obtener una estructura eficiente y de alta durabilidad.

4.2 Electroquímica de la corrosión

La corrosión es el resultado destructivo de una reacción química entre un metal y su entorno (10). Este fenómeno implica dos semi-reacciones: la oxidación, en la que se liberan electrones, y la reducción, donde estos electrones son consumidos. En el caso del hormigón armado, la reacción anódica es la oxidación del metal y se describe mediante la siguiente ecuación:

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$$

Ecuación 1: Semi-reacción anódica.

Por otro lado, la reducción donde ocurre el consumo de los electrones es

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$

Ecuación 2: Semi-reacción catódica.

En este proceso, el metal se disuelve liberando electrones desde el interior del material hacia la superficie, mientras que los iones del metal pueden transportarse a la solución acuosa o incorporarse a una capa de óxido superficial.

La Ecuación 1 y 2 ocurren en forma simultánea sobre la superficie del acero y, este adquiere un potencial intermedio entre el potencial del proceso anódico y el potencial del proceso catódico, denominado potencial de corrosión, E_{corr}. Al E_{corr} la corriente neta resultante (i_{neta}) es cero (Ecuación 3). Aunque, en la Ecuación 4 se observa que la corriente anódica es proporcional a la velocidad de oxidación del metal (i_{corr}).

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

Ecuación 3

Por lo tanto:

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

Ecuación 4

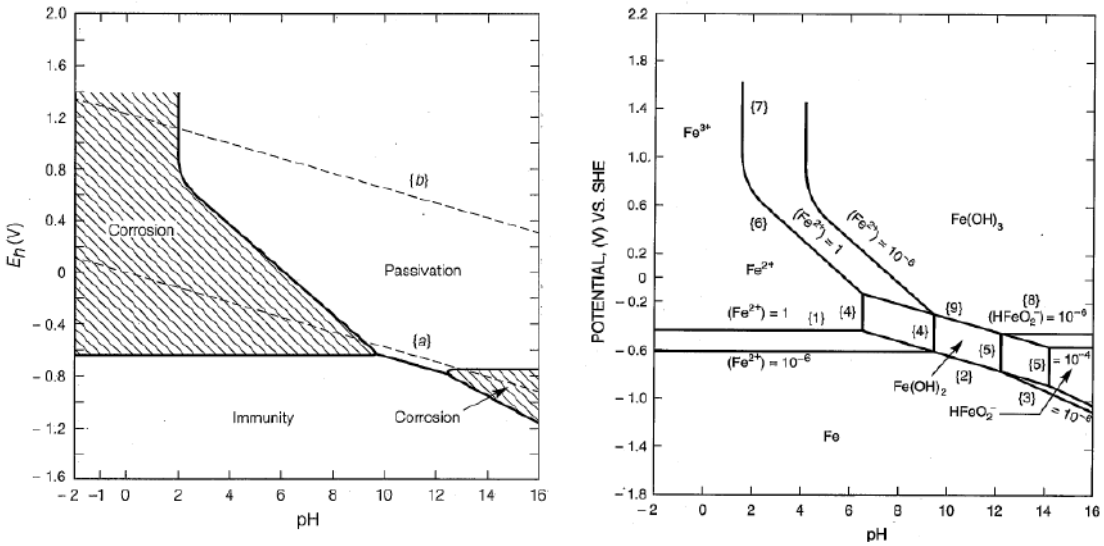
La medición del potencial de corrosión permite evaluar la actividad electroquímica del refuerzo. Como el Ecorr se mide sin aplicar polarización externa, lo denominamos potencial de circuito abierto (OCP). No obstante, para determinar la velocidad de corrosión, es necesario analizar la cinética del sistema concreto-metal.

4.3 Diagrama de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son representaciones de potencial vs. pH que muestran las reacciones y productos que estarán presentes cuando se haya alcanzado el equilibrio termodinámico. Estos esquemas permiten identificar las condiciones de poder oxidante de la solución (potencial) y acidez o alcalinidad (pH) para determinar qué fases son estables en un sistema electroquímico acuoso (10).

Cada línea divisoria en el diagrama separa regiones de estabilidad correspondientes a distintas fases. De esta manera, en algunos casos es posible ajustar el potencial y/o el pH para prevenir la corrosión desde un punto de vista termodinámico.

En las zonas del diagrama de Pourbaix donde la corrosión es termodinámicamente posible, no se puede predecir la velocidad a la que ocurrirá. Esto se debe a que el diagrama únicamente indica si una fase es estable o no bajo ciertas condiciones de potencial y pH, sin brindar información sobre la cinética.



a) b)

Figura 2: Diagrama de Pourbaix típico del hierro. a) Simplificado. Zonas de inmunidad, corrosión y pasividad b) Con las reacciones posibles incluidas en cada región.

En la Figura 2a se presenta el diagrama de Pourbaix del hierro. Se distinguen tres regiones principales: corrosión, pasividad e inmunidad. En las regiones de corrosión se establecen las condiciones en las cuales ocurrirá la disolución del metal, debido a que las especies estables son iones (Figura 2b). La zona de inmunidad indica las condiciones en las cuales el material es termodinámicamente estable y no sufrirá corrosión de ningún tipo. Por último, en la región de pasividad se forma una película de óxido estable y protectora que brinda cierta resistencia a la corrosión. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el diagrama no predice cuán rápido se formará la película ni que tan baja será la velocidad de corrosión resultante.

En el caso del hormigón armado, el refuerzo de acero se encuentra en estado pasivo, es decir, dentro de la región de pasividad en el diagrama de Pourbaix. Esto se debe a la elevada alcalinidad del medio interno hormigón, que favorece la formación de una capa de óxido pasiva, estable y protectora.

4.4 Cinética electroquímica

La corrosión es termodinámicamente posible en la mayoría de las condiciones ambientales. Sin embargo, es de gran importancia saber qué tan rápido ocurre. Es por esto que se utiliza la Ley de Faraday para poder determinar la velocidad de intercambio de electrones en las reacciones electroquímicas que tienen lugar. Por un lado, estas reacciones producen o consumen electrones. El flujo de electrones se mide como la corriente, I, en amperes. Según Faraday la relación entre la corriente, I, y la masa que reaccionó en una reacción electroquímica está dada por la Ecuación 5 (10).

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

Ecuación 5

Donde F es la constante de Faraday, n el número de electrones intercambiados, a el peso atómico y t el tiempo. Si dividimos la Ecuación 5 por t y A, obtenemos la velocidad de corrosión (r):

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF}$$

Ecuación 6

Donde i se define como la densidad de corriente, igual a I/A. La Ecuación 6 muestra una proporcionalidad entre la pérdida de masa por unidad de área y unidad de tiempo (mg/dm^2/dia) y la densidad de corriente (A/cm^2). La constante de proporcionalidad incluye a/nF y el correspondiente factor de conversión de unidades.

La densidad de corriente es proporcional a la velocidad de corrosión, ya que la misma corriente concentrada en una menor superficie da lugar a una mayor velocidad de corrosión.

Se considera un sobre-potencial o polarización η en la superficie respecto del equilibrio o estado estacionario del sistema:

$$\eta = E - e$$

Ecuación 7

Donde e es el potencial de equilibrio del electrodo de media celda y E el potencial medido.

La relación entre la polarización por activación o sobrepotencial η y la velocidad de corrosión es:

$$\eta a = \beta a \log(\frac{ia}{icorr})$$

Ecuación 8

para la polarización anódica, y

$$\eta c = \beta c \log(\frac{ic}{icorr})$$

Ecuación 9

para la polarización catódica. En el caso de la polarización catódica, ηc, los electrones son suministrados a la superficie y una acumulación de electrones en el metal debido a la baja velocidad de reacción hace que el potencial superficial, E se vuelva negativo respecto de e. Por lo tanto, ηc es negativa por definición. En cambio, para la polarización anódica, los electrones son removidos del metal, lo que produce un aumento positivo del potencial, debido a la liberación lenta de electrones por la reacción superficial y ηa debe ser positiva. $\beta a \; y \; \beta c$ se denominan constantes de Tafel. En la Figura 3 se presenta un ejemplo de las curvas de polarización anódica y catódica. En esta figura se denomina Ecorr al potencial en que la curva anódica intercepta con la curva catódica, y se espera que coincida con el OCP.

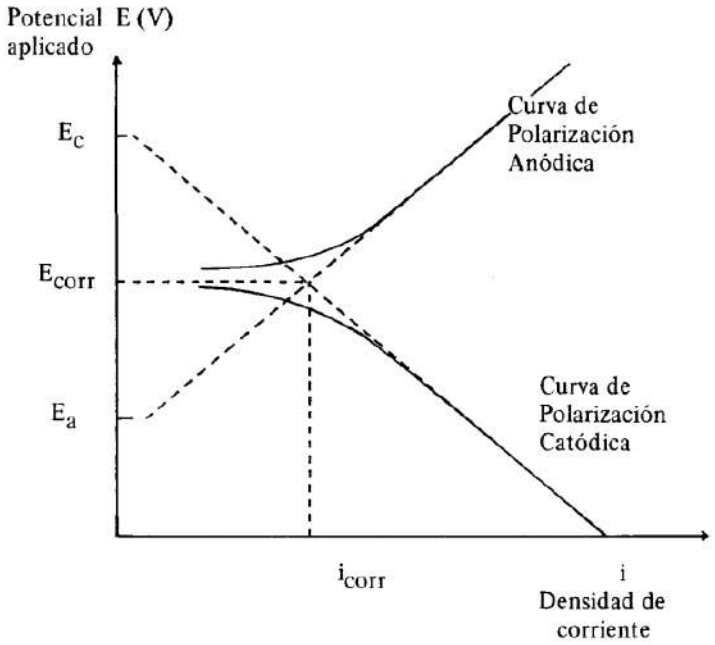


Figura 3: Curvas de polarización: anódica y catódica (11).

Cuando un sistema es lento y está limitado por el flujo de carga en la interfase electrodo-solución, se dice que la reacción está controlada por activación y para conocer los valores de Ecorr e Icorr, se utiliza la extrapolación de Tafel (Figura 3). Sin embargo, cuando la velocidad está

limitada por una etapa más lenta, como por ejemplo, la difusión de oxígeno, se denomina polarización por concentración y no es válido usar este método (10).

Es importante aclarar que las curvas son experimentales y que para su correcto uso deben cumplirse ciertas condiciones: la curva obtenida debe corresponder a una única reacción, presentar linealidad en al menos una década de la escala y alcanzar el estado estacionario ya que las corrientes dependen del tiempo.

4.5 Pasividad

La pasividad se define como la condición de resistencia a la corrosión debido a la formación de una fina película superficial bajo condiciones oxidantes y una alta polarización anódica (10). Existen ciertos sistemas metal/medio en los que ocurre y se ve representado por una disminución en la velocidad de disolución del metal. El potencial al cual la corriente disminuye se denomina potencial de pasivación (Epp) y la corriente máxima se denomina corriente crítica para la pasivación ($i_{critica}$).

En la Figura 4 se presenta una curva de polarización anódica donde se observan los diferentes fenómenos que pueden ocurrir en el metal.

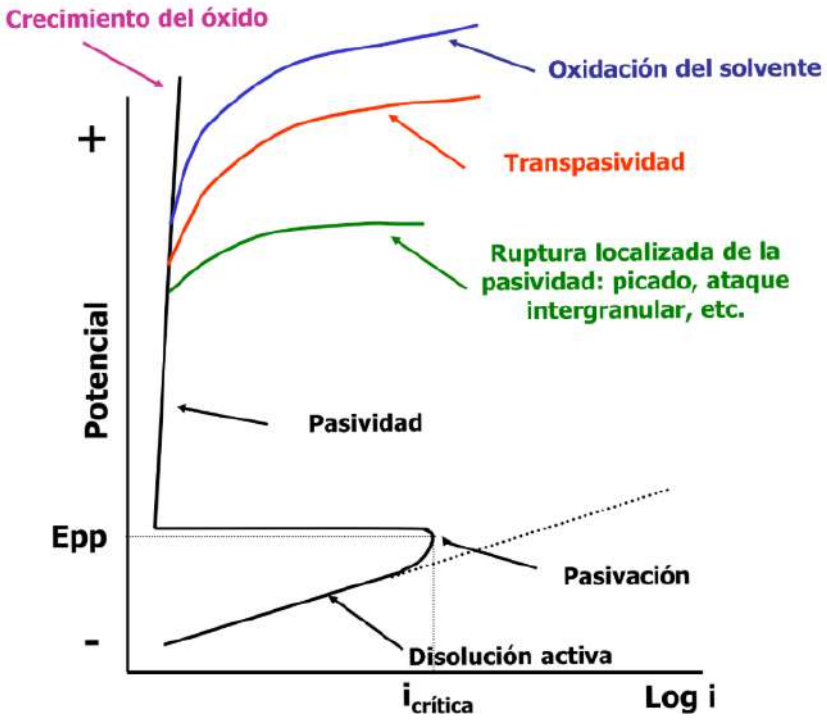


Figura 4: Posibles formas de una curva de polarización anódica.

Las características de la capa superficial determinan el rango en el que puede mantenerse la pasividad. Cuando esta película pasiva actúa como aislante, al incrementar el potencial el óxido se engrosa progresivamente, pero sin un aumento significativo de la corriente: esto se conoce como crecimiento del óxido. Si el óxido posee buena conductividad electrónica, puede alcanzarse el potencial en el que ocurre la descomposición del agua para producir oxígeno o la

oxidación de otras especies presentes en el medio. En los casos donde la película pasiva contiene elementos capaces de oxidarse a un estado de oxidación mayor generando compuestos solubles, se produce un incremento de la corriente asociado a la disolución del metal de forma generalizada. Este fenómeno se denomina transpasividad. En determinados medios, al superar cierto valor de potencial, la capa pasiva se vuelve inestable, dando lugar a una ruptura de la pasividad en forma localizada. Esto también se manifiesta como un aumento en la corriente, y puede originar fenómenos como picado.

4.6 Mecanismos de corrosión en estructuras de hormigón armado

La corrosión de las armaduras de acero en el hormigón armado constituye una de las causas más comunes de deterioro y pérdida de durabilidad en las estructuras construidas con este material. Las reacciones involucradas en este proceso son la oxidación de las armaduras de acero, (Ecuación 1) y la reducción del oxígeno (Ecuación 2).

El hormigón brinda una doble protección al acero de refuerzo. Por un lado, como una barrera física que lo separa del ambiente y, por el otro, actúa como barrera química, ya que debido a su alto pH permite que se forme una película pasiva protectora sobre la superficie del metal. La barrera física corresponde al recubrimiento de hormigón que separa el acero del ambiente externo, dificulta la penetración de agentes agresivos como cloruro o dióxido de carbono. Por otro lado, la película pasiva es una fina capa de óxido que se forma sobre el acero en medios alcalinos y actúa como una barrera protectora, inhibiendo las reacciones electroquímicas responsables de la corrosión (12).

La solución que se forma en los poros del hormigón, se denomina solución de poros y se encuentra encerrada en la red interconectada de poros y capilares. Se forma cuando los poros están impregnados de agua y se disuelven hidróxidos de calcio, sodio y potasio que resultan de las reacciones de hidratación, presentando un pH cercano a 13.

La composición, porosidad y espesor de la película pasiva determinan la resistencia a la corrosión. Investigaciones anteriores (13) se han puesto de acuerdo en que la presencia de compuestos como Fe_3O_4 (altamente conductivo e insoluble) son responsables de retrasar la disolución del metal y mejorar la pasividad del acero al carbono. Por el contrario, un incremento en la concentración de Fe (III) podría estar asociado a una estructura más porosa y desordenada. La película pasiva estaría compuesta por una capa delgada interna de Fe_3O_4 y una capa externa más defectuosa formada principalmente por FeOOH (13).

No obstante, bajo ciertas condiciones, la película protectora se destruye dando lugar a procesos corrosivos. Las principales causas de corrosión son debido a la penetración de iones agresivos dentro del hormigón. Por un lado, el dióxido de carbono de la atmósfera, puede penetrar en el hormigón y reacciona con el hidróxido de calcio para formar carbonato de calcio. Este fenómeno, conocido como carbonatación genera una disminución del pH del medio hasta valores en los que la capa pasiva se vuelve inestable, dando lugar a una corrosión generalizada. En la Figura 5 se muestra una imagen representativa del proceso.

La velocidad a la que ocurra este proceso dependerá de la permeabilidad y porosidad del hormigón y, del contenido de CO_2. Entonces, la carbonatación produce una disminución del pH que puede causar la despasivación del acero y, en conjunto con la presencia de oxígeno y agua, se favorece la oxidación del acero.

En ambientes secos, con una humedad relativa menor al 50% la corrosión del acero no se produce, incluso si ya se ha despasivado. Esto es debido a que la ausencia de humedad impide el transporte iónico dentro del hormigón. En cambio, si el hormigón está saturado de agua, la velocidad de carbonatación es muy baja, debido a que la difusión de CO_2 en agua es extremadamente lenta (14).

La situación más crítica se da cuando los poros del hormigón están parcialmente llenos, es decir, cubiertos por una delgada película de agua. En este caso, el dióxido de carbono puede difundir rápidamente y al mismo tiempo hay suficiente humedad para que la reacción tenga lugar. Esta condición suele presentarse cuando la humedad relativa del ambiente supera el 70% (14) .

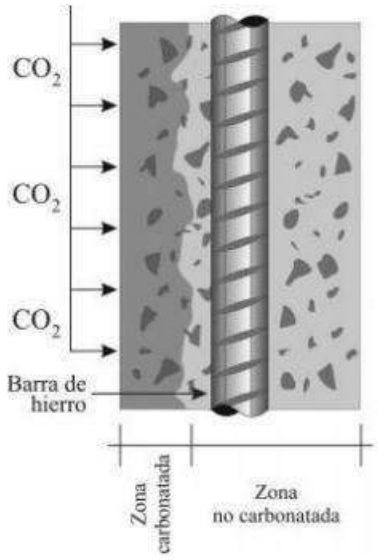


Figura 5: Representación del proceso de carbonatación en estructuras de hormigón armado.

Por otro lado, los iones cloruro también pueden provocar la ruptura localizada de la película pasiva presente sobre el acero de refuerzo dentro del hormigón, incluso cuando el pH del medio sigue siendo elevado. Se considera que el valor crítico de cloruro necesario para que se inicie ataque localizado es, 0.4% respecto al peso del cemento. Este tipo de corrosión ocurre de manera localizada en forma de picaduras. Los cloruros pueden provenir del agua utilizada para la mezcla del hormigón, agregados contaminados o la penetración de iones que provienen de ambientes marinos. Las primeras tres fuentes pueden evitarse mediante el control de materiales y procedimientos, mientras que el ambiente resulta más difícil de controlar, especialmente en estructuras que se ubican en zonas costeras o marinas. En este caso, la estrategia más efectiva consiste en reducir la permeabilidad del hormigón, controlando la relación agua/cemento, o aumentar el espesor del recubrimiento cementicio. Otra forma es utilizando inhibidores de la corrosión, que reducen el ataque corrosivo mediante diversos mecanismos (10).

Existe una relación directa entre la proporción de iones cloruro e iones oxhidrilo $[Cl^-]/[OH^-]$ y el comienzo de la corrosión localizada. Cuando esta relación alcanza un valor de entre 0.6 y 1, ocurre la ruptura localizada de la película pasiva y comienza la corrosión por picaduras. En cambio, a menores valores, la velocidad de corrosión permanece baja (12,15).

Los iones cloruros tienen un efecto negativo evidente generando una película más porosa y menos protectora, rica en Fe (III). Los iones cloruro, pueden adsorberse sobre la capa de óxidos, produciendo compuestos solubles que conducen a la formación de una película pasiva más delgada y poco protectora (13).

La Figura 6 representa un proceso típico de corrosión localizada (picado) en una barra de acero embebida en hormigón armado, específicamente cuando hay presencia de iones cloruro (Cl^-).

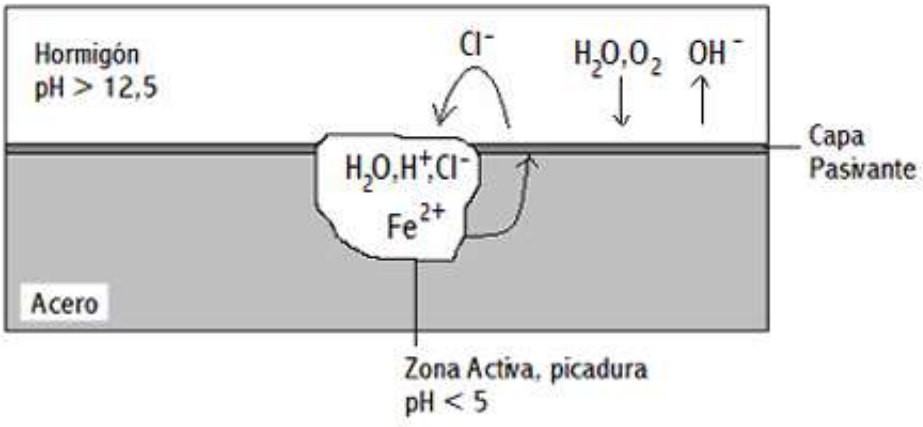


Figura 6: Representación esquemática de corrosión del acero por picaduras en el hormigón armado.

Una vez que se inicia el proceso corrosivo, los productos de corrosión que se generan tienen un volumen significativamente mayor al de la armadura original, lo que genera tensiones internas, conduciendo a posibles fisuras del hormigón, lo que acelera el ingreso de agentes agresivos a la estructura y comprometen su integridad estructural.

Tanto en la corrosión por carbonatación como por cloruros es indispensable la presencia de oxígeno y humedad para que ocurran. En hormigones con una relación agua/cemento elevada, existirá una mayor red interconectada de poros que aumentará la permeabilidad y porosidad del hormigón creando condiciones favorables para dar lugar a la corrosión. En la Figura 7 se presenta una representación de ambos mecanismos de corrosión.

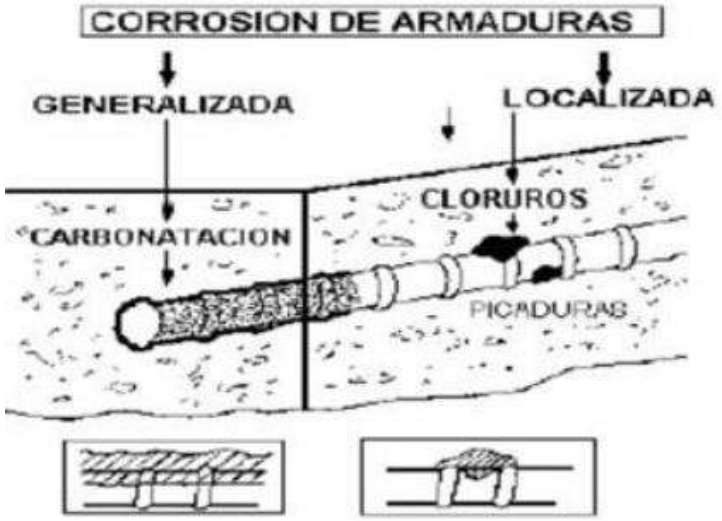


Figura 7: Tipos de corrosión más frecuentes en estructuras de hormigón armado.

4.7 Métodos de control de corrosión del acero en hormigón armado

Los métodos de control para prevenir la corrosión del acero en las estructuras de hormigón armado son diversos y pueden enfocarse desde el punto de vista de la armadura o del hormigón.

En el primer caso, es posible utilizar métodos electroquímicos como protección catódica, ya sea por el empleo de ánodos de sacrificio o aplicación de una corriente externa. El primer caso, se basa en convertir la superficie del metal en un cátodo al conectarla a otro metal que se corroe preferentemente y actúa como ánodo de la celda electroquímica. También es posible emplear barras más resistentes al ataque corrosivo, como por ejemplo, de acero galvanizado, acero recubierto por pinturas o acero inoxidable (7).

En cuanto al hormigón, es necesario evaluar y seleccionar correctamente el tipo de hormigón a emplear. Utilizar una dosificación adecuada, particularmente una correcta relación agua/cemento. Lograr una buena compactación y curado en obra, efectuando con cuidado el mantenimiento, sellando grietas y fisuras detectadas. Por otro lado, aplicar revestimientos o recubrimientos que retarden el ingreso de agentes agresivos es un método ampliamente utilizado y factible. Otro método de prevención, es agregar durante el mezclado del hormigón, agentes inhibidores de la corrosión. Estos son sustancias que se agregan en pequeñas cantidades y disminuyen la agresividad del medio en el material susceptible.

4.8 Inhibidores de corrosión en acero

Los inhibidores cumplen un rol fundamental como método de prevención de la corrosión. Pueden actuar reduciendo la velocidad de corrosión generalizada o bien evitando el ataque

localizado. Se agregan en bajas concentraciones y su eficiencia puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$Eficiencia\ del\ Inhibidor\ (\%) = 100 * \frac{(VC\ \text{sin}\ inhibidor - VCcon\ inhibidor)}{VC\ \text{sin}\ inhibidor}$$

Donde VC es la velocidad de corrosión.

En general, la eficiencia de un inhibidor aumenta con el incremento de su concentración. Es importante destacar que existen gran cantidad de compuestos químicos que presentan propiedades inhibitorias, pero muy pocos se utilizan en la práctica. Esto es debido a que además de su función frente a la corrosión, consideraciones como el costo, toxicidad, disponibilidad e impacto ambiental son de gran importancia (4,16).

Los inhibidores actúan modificando las características de la interfase metal/solución, las condiciones del sistema donde se los emplea, la composición, el mecanismo por el que desarrollan la inhibición, etc. Son tan diversos que no existe una coincidencia total en cuanto a su clasificación.

Según el mecanismo de inhibición, se pueden clasificar en inhibidores anódicos, catódicos y mixtos.

Los inhibidores anódicos actúan formando una película de óxido pasivante que protege la superficie del metal contra la corrosión. Cuando se forma esta capa, desplaza la curva de polarización anódica, forzando a la superficie metálica a entrar en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix (sección 4.3) (17). Estos inhibidores son los más eficaces y en consecuencia los más utilizados. El inconveniente es que suelen causar un ataque localizado intenso (picado) y acelerar la corrosión cuando su concentración cae por debajo de los límites mínimos. También se los suele denominar inhibidores de pasivación, y algunos de los más utilizados son a base de iones silicato, molibdato, nitrito y cromato. Sin embargo, muchos de ellos se consideran tóxicos y presentan regulaciones que los prohíben en muchos países (4,17).

Los inhibidores catódicos se caracterizan por un aumento de la polarización catódica, acompañado de una disminución de la corriente de corrosión y desplazamiento del E_{corr} hacia valores más negativos. Este efecto puede deberse a una disminución de la velocidad de la reacción catódica o a la formación de precipitados en las zonas catódicas, lo cual limita la difusión de especies reductoras hacia esas áreas. Estos inhibidores pueden actuar mediante tres mecanismos principales: (1) como venenos catódicos, (2) como precipitados catódicos y (3) como captadores de oxígeno. Por ejemplo, los compuestos de arsénico y antimonio actúan dificultando la recombinación y descarga de hidrógeno. Otros, como los iones calcio, zinc o magnesio, pueden precipitarse en forma de óxidos, formando una capa protectora sobre la superficie del metal. En sistemas donde la reacción catódica predominante es la reducción del oxígeno disuelto, el deaireado se considera un mecanismo de inhibición que afecta no solo la termodinámica de la reacción catódica, sino también la polarización del cátodo y, por lo tanto, la pendiente de la curva catódica (4,18).

Por último, los inhibidores mixtos presentan un efecto tanto en las reacciones anódicas como catódicas, modificando la pendiente de ambas curvas, sin modificar el potencial de corrosión.

En la Figura 8 se presenta el efecto de adicionar inhibidores anódicos, catódicos y mixtos. En todos los casos ocurre una disminución de la corriente de corrosión respecto al caso blanco (sin inhibidor). En cambio, el potencial de corrosión aumenta en el caso de adicionar un inhibidor anódico, disminuye cuando es catódico y se mantiene constante para los inhibidores mixtos.

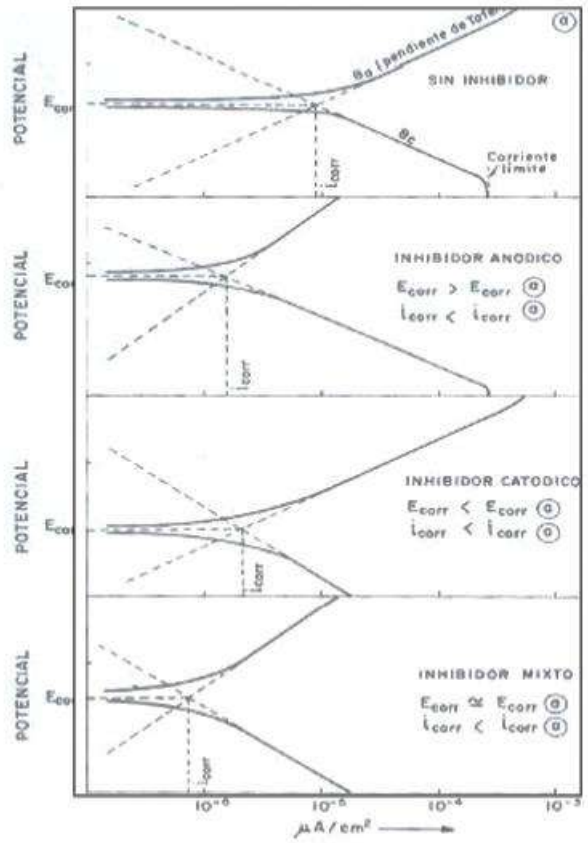


Figura 8: Representación esquemática de los efectos de adicionar inhibidores anódico, catódico y mixto en comparación al caso sin inhibidor

También se pueden clasificar según su mecanismo de acción, en 5 tipos de inhibidores: pasivantes, catódicos, orgánicos, de fase vapor e inductores de precipitados (4,18).

Los inhibidores pasivantes suelen ser típicamente anódicos, y los más efectivos debido a que pueden detener la corrosión casi por completo. Existen dos clases dentro de esta categoría, aquellos que pueden pasivar el metal en ausencia de oxígeno, tales como aniones oxidantes cromato y nitrito, y aquellos que requieren la presencia del oxígeno como los aniones no oxidantes molibdato y fosfato. Su mecanismo de acción se basa en la formación de una capa delgada de óxido sobre la superficie del metal, lo que permite detener el proceso de corrosión. Se logra debido a que estas sustancias se adsorben en el metal y permiten alcanzar el estado pasivo. Como resultado, se observa un aumento de Ecorr y una disminución en icorr.

Los inhibidores formadores de películas protegen al metal formando una película hidrofóbica sobre su superficie que bloquea el desarrollo de las reacciones (catódica y anódica). Su efectividad depende de la composición química, la estructura molecular y la afinidad que tengan con la superficie del metal. Se caracterizan por tener un comportamiento mixto, es decir, pueden inhibir la reacción catódica y anódica simultáneamente. Ejemplos de este tipo de inhibidores son las aminas y los sulfonatos.

Los inhibidores de fase vapor tienen la característica de tener presiones de vapor altas. Son transportados por la fase vapor hasta los lugares de corrosión. Cuando se adsorben a la superficie del metal, pueden neutralizar la humedad y promover la formación de una capa pasiva. Es importante asegurar un efecto rápido y duradero de la presión de vapor ya que debe ser lo suficientemente alta para saturar el espacio disponible pero no en exceso para evitar fugas por grietas. Los más comunes son morfolina, nitritos y etilendiamina.

Los inhibidores inductores de precipitados son compuestos que formadores de películas que actúan de forma general sobre la superficie del metal bloqueando indirectamente tanto los sitios anódicos como los catódicos. Provocan la formación de precipitados sobre el metal, generando así una película protectora. Los inhibidores más comunes de esta categoría son los silicatos y los fosfatos.

4.8.1 Iones nitrito como inhibidores

Los nitritos son inhibidores anódicos, es decir interfieren con la disolución del metal y disminuyen la velocidad de corrosión al impedir la reacción anódica mediante el desarrollo de una película de óxido protectora sobre la superficie del metal (17).

En ambientes marinos o cuando el hormigón se prepara con áridos contaminados, la presencia de iones cloruro puede reducir la eficacia del inhibidor. Como agentes inhibidores en presencia de cloruro, se evalúan en función de la relación nitrito/cloruro. En otras investigaciones se ha demostrado que incluso si la capa pasiva se daña y se inicia la formación de picaduras, los iones nitritos son eficaces para inhibir la propagación de las picaduras (13,19).

La incorporación de iones nitrito contribuye a la posterior oxidación de la capa y engrosa la película pasiva de óxido tal y como se describe en las siguientes ecuaciones (13):

$$Fe + OH^- \leftrightarrow FeOH^- ad$$

$$FeOH^- ad \leftrightarrow FeOHad + e^-$$

$$FeOHad + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + e^-$$

$$6Fe(OH)_2 + 2NO_2{}^- \rightarrow 2Fe_3O_4 + N_2O + 20H^- + 5H_2O$$

Ecuación 10: Desarrollo de película pasiva en el acero frente a la adición de inhibidores nitrito

Se observa como el hierro reacciona con los OH^- para formar hidróxidos que luego se oxidan en presencia de nitritos para formar óxidos protectores.

Sin embargo, los iones nitrito tienen aspectos negativos muy importantes a tener en cuenta. En primer lugar, al ser inhibidores anódicos pasivantes, dosis insuficientes pueden conducir a un ataque localizado intenso. Es por eso, que se establecen valores mínimos de inhibidor. En el caso de los iones nitrito, se ha encontrado que la concentración óptima que garantiza un efecto inhibidor es $[NO_2^-]$=0.2 mol L^{-1} (20). En segundo lugar, estos compuestos son tóxicos y riesgosos para la salud. En estructuras enterradas, pueden lixiviar y contaminar el suelo y napas subterráneas (6,21).

En consecuencia, resulta interesante el estudio de otros inhibidores que en conjunto con dosis de nitrito menores a las utilizadas actualmente que permita alcanzar una protección efectiva y duradera de la corrosión en estructuras de hormigón armado.

4.8.2 Iones silicato como inhibidores

Los silicatos son compuestos ampliamente utilizados en la industria debido a su capacidad de formar películas protectoras sobre superficies metálicas. Su mecanismo de acción es la adsorción de especies sobre el metal que proporcionan una barrera contra agentes agresivos (17).

Se ha evaluado el comportamiento de los iones silicato como inhibidores en soluciones contaminadas con cloruros que simulan el entorno del hormigón armado. Los resultados mostraron que estos compuestos actúan como inhibidores prometedores. La presencia de silicatos modificó la composición y espesor de la película pasiva, dando lugar a una película más delgada y compacta, rica en óxidos de Fe(II). Sin embargo, se destacó que los silicatos pueden promover reacciones secundarias que afectan el proceso de curado del hormigón y modifican su alcalinidad (21).

En investigaciones anteriores, se ha estudiado y comprobado que estos compuestos mejoran las propiedades mecánicas del hormigón a partir de una disminución de la permeabilidad proporcionando una mayor durabilidad. Esto ocurre debido a que los silicatos pueden reaccionar con la portlandita del cemento dando lugar a la formación de hidratos de silicato de calcio e hidróxido de sodio. La reacción correspondiente se presenta a continuación (22):

$$Na_2SiO_2 + yH_2O + xCa(OH)_2 \rightarrow xCa.SiO_2yH_2O + 2NaOH$$

Ecuación 11

Esto indicaría que los silicatos presentan un doble efecto. Por un lado, generan una barrera física al reaccionar con la portlandita ($Ca(OH)_2$) presente en el hormigón, lo que impide el ingreso de iones agresivos; y, por otro, su comportamiento inhibidor de la corrosión sobre el refuerzo de acero al carbono.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que el estudio de la interacción de los silicatos con el cemento es complejo. No se comprende del todo el mecanismo por el cual el ingreso de agua, los cloruros y el nivel de carbonatación, decrecen luego del tratamiento con iones silicato. Esta interacción entre los iones y el cemento podría disminuir o bloquear el efecto inhibitorio sobre

el acero. Es por eso que se plantea pretratar las barras con la solución de silicatos antes de embeberlas en el hormigón, en lugar de añadirla en la mezcla cementicia.

En trabajos previos (23) realizados dentro del grupo de investigación, se ha evaluado la resistencia a la corrosión del acero recubierto con una película protectora a base de iones silicato, expuesta luego a diferentes dosificaciones de iones nitrito. Los resultados a tiempos largos (60 días) para barras pretratadas con iones silicato y expuestas a la mitad de la dosis recomendada de nitrito presentan un ataque localizado leve con porcentajes de inhibición mayores al 90% (23).

Los iones silicato son una opción prometedora en cuanto a requerimientos económicos, ecológicos y de baja toxicidad. En combinación con otros inhibidores podrían presentar un efecto sinérgico que permita reducir la dosis empleada de iones tóxicos como los nitritos.

4.8.3 Iones molibdato como inhibidores

Los iones molibdato son reconocidos como inhibidores de corrosión prometedores, especialmente por su baja toxicidad y por representar una alternativa ambientalmente más segura frente a inhibidores tradicionales como los nitritos (17).

Los molibdatos han demostrado capacidad para inhibir tanto la corrosión por picaduras como la corrosión generalizada. Su mecanismo se basa en promover la formación de una película pasiva sobre la superficie metálica, que actúa como barrera frente al ingreso de especies agresivas. Se ha reportado que, incluso a concentraciones relativamente bajas, los molibdatos pueden ofrecer una protección eficaz (24).

El efecto inhibidor del molibdato puede analizarse desde tres enfoques: como inhibidor, como componente de recubrimientos, y como elemento de aleación.

Molibdato como inhibidor: En medios alcalinos, como los que se encuentran dentro del hormigón, los iones MoO_4^{-2} se adsorben sobre la superficie del acero y promueven la formación de una película pasiva compuesta por óxidos mixtos de hierro y molibdeno. Esta película reduce tanto los procesos anódicos como catódicos asociados a la corrosión (25,26).

Molibdato como componente de recubrimientos: También pueden incorporarse en recubrimientos inorgánicos que se aplican sobre el acero antes de su exposición al medio. En este caso, el molibdato actúa como una fase activa dentro del recubrimiento, fortaleciendo su capacidad para bloquear el ingreso de agentes agresivos y contribuyendo a la estabilidad del sistema protector, especialmente en ambientes alcalinos como el hormigón (24).

Molibdeno como aleante: Cuando el molibdeno se incorpora como elemento de aleación en aceros, puede mejorar la resistencia a la corrosión al favorecer la estabilidad de la película pasiva que protege al metal. Este efecto se ha estudiado particularmente en aceros inoxidables, donde el molibdeno puede dificultar la ruptura de la película pasiva o bien facilitar su autorreparación en caso de daño (27). Según Maurice y Marcus (2024), los resultados de la bibliografía son controversiales: algunos estudios indican que el molibdeno contribuye a evitar la ruptura de la

película desde el inicio, mientras que otros sostienen que promueve su recuperación tras una falla.

En particular, los iones Mo (VI) que se posicionan en la capa externa de intercambio de la película pasiva actúan como una barrera que impide la penetración de los iones Cl^- y limita su acceso a la capa interna de la película pasiva. Además, impide la formación de vacancias de oxígeno, lo que incrementa la resistencia frente a la entrada de cloruros en el óxido (27).

Tanto los silicatos solubles, nitritos y molibdatos son los inhibidores de corrosión más utilizados. Todos ellos comparten la capacidad de formar películas protectoras sobre la superficie metálica. A su vez, los molibdatos y silicatos presentan ventajas adicionales, como baja toxicidad y bajo costo en el caso de los silicatos.

En consecuencia, resulta de gran interés estudiar el uso combinado de iones molibdato y silicato como pretratamientos, para obtener una película pasiva más resistente a la corrosión localizada. Esta película pasiva más resistente, en combinación con dosis de nitrito menores a las reguladas (0.2 $mol.L^{-1}$), podría incrementar la resistencia a la corrosión del acero en el hormigón armado, reduciendo el impacto ambiental y la contaminación, y obtener un esquema de protección de bajo costo.

5 Materiales y Métodos

5.1 Preparación de los electrodos

A partir de refuerzos comerciales para estructuras de hormigón armado (Mn 0.635%, C 0.299%, Si 0.258%, Cu 0.227% y otras impurezas 0.245%), se cortaron discos. Los discos se pasivaron en ácido nítrico (HNO_3) concentrado y luego, se lijaron de un lado para eliminar la capa pasiva (28). Sobre la cara lijada de soldó un cable de cobre utilizando estaño. Luego, se incluyeron en tubos de policloruro de vinilo (PVC) utilizando resina epoxy. Finalmente, una de sus caras se pulió con papel de lija al agua hasta un grado de 1000. El área de la cara trasversal que luego será expuesta al medio agresivo es de 0.554 cm^2. El pasivado en ácido nítrico se realizó para generar una capa de óxido que logra un buen anclaje entre la resina y el metal, evitando zonas ocluidas que generen corrosión tipo crevice.

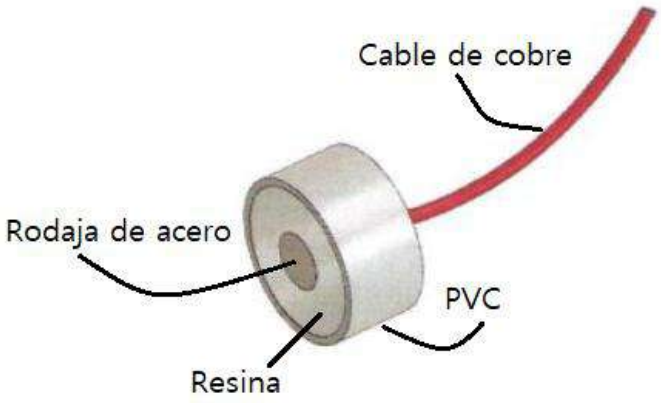


Figura 9: Esquema del electrodo de acero.

5.2 Preparación de cupones

Se cortaron discos delgados de una barra de acero con un área superficial de 4.54 cm^2. Luego, ambas caras se pulieron con lija al agua hasta un grado de 120.

5.3 Composición del electrolito

Para realizar los ensayos, se prepararon distintas soluciones.

Solución altamente alcalina (**SAA**) que simula un hormigón de buena calidad.

- 0.02 mol L^{-1} NaOH
- $1x10^{-3}$ mol L^{-1} $Ca(OH)_2$
- 0.08 mol L^{-1} KOH

Solución altamente alcalina y con cloruro (**SAA+Cl**), que simula un hormigón expuesto a un ambiente con cloruros.

- SAA
- 0.3 mol L^{-1} NaCl

Solución altamente alcalina con cloruro y nitrito (**SAA+Cl+NO**)

- SAA + Cl
- 0.1 mol L^{-1} $NaNO_2$

Solución de iones molibdato (**MO0.1M**)

- 0.1 mol L^{-1} $Na_2MoO_42H_2O$
- 0.1 mol L^{-1} NaOH

Solución de iones molibdato y silicato (**MO0.1M+Si0.3M**)

- 0.1 mol L^{-1} $Na_2MoO_42H_2O$
- 0.3 mol L^{-1} $Na_2SiO_{3.}5H_2O$

Nota: Todas las soluciones poseen un pH=13.

5.4 Celda de tres electrodos

La mayor parte del trabajo electroquímico se realiza utilizando un potenciostato, un dispositivo electrónico que controla la diferencia de voltaje entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia. El potenciostato regula el potencial de la celda e inyecta corriente a través del electrodo auxiliar o contraelectrodo, mientras mide la corriente que circula entre electrodo de trabajo y el auxiliar. De este modo, la variable controlada es el potencial, y la variable medida es la corriente (4).

Por esta razón, los ensayos se llevaron a cabo empleando una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. El electrodo de trabajo se detalla en la sección 5.1. Luego, se utilizó un electrodo de mercurio/óxido de mercurio (Hg/HgO) con solución de KOH 0.1 mol L^{-1} (MOE E=0.123V *vs.* SHE) como electrodo de referencia. Por último, se empleó un contraelectrodo de platino (Pt).

La siguiente imagen representa un esquema de la celda de tres electrodos.

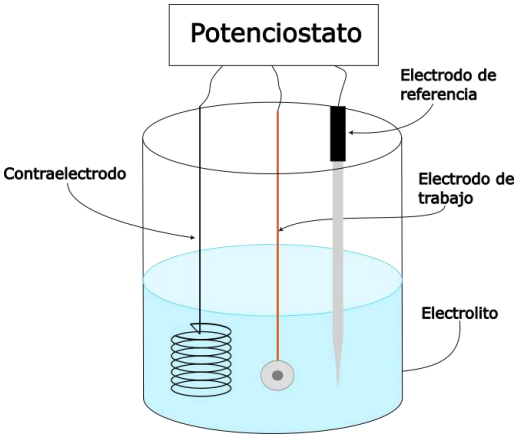


Figura 10: Celda de 3 electrodos

5.5 Técnicas de evaluación electroquímica

5.5.1 Caracterización de la película pasiva

5.5.1.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV) es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para el estudio de procesos rédox, debido a su capacidad para proporcionar información detallada sobre la cinética y mecanismos de reacción de especies electroactivas (29). Su versatilidad y facilidad de implementación la hacen una herramienta fundamental en la electroquímica moderna (30). La técnica consiste en aplicar un barrido de potencial anódico y catódico a un electrodo en solución mientras se mide la corriente resultante, generando un voltamperograma que permite analizar el comportamiento electroquímico del sistema estudiado (29,30).

La preparación previa en cada CV consistió en un deaireado durante 15 minutos mediante burbujeo de nitrógeno para poder eliminar el oxígeno disuelto, que podría generar reacciones no deseadas y alterar los resultados. Luego, se realizó un acondicionamiento en el que los electrodos se mantuvieron a un potencial de -1.1 V durante 5 minutos. De esta manera, se obtuvieron superficies reproducibles, sin óxidos superficiales, lo que permitió un mejor análisis comparativo. Finalmente, se llevó a cabo un barrido anódico desde -1.1 V hasta 0.5 V y luego uno catódico hacia valores negativos, alcanzando nuevamente -1.1 V. Se realizaron 10 ciclos para cada ensayo. La velocidad fue de 10 mV s^{-1}.

5.5.1.2 Potencial medido a circuito abierto (OCP)

El potencial de circuito abierto (PCA), también conocido como open circuit potential (OCP) es el potencial eléctrico que adopta un metal cuando está en equilibrio con su entorno sin la aplicación de una corriente externa. El potencial resulta de la interacción entre las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en la superficie del material. El monitoreo del OCP es una técnica utilizada para evaluar la estabilidad electroquímica proporcionando información clave sobre su comportamiento.

La medición se realizó mediante un voltímetro y un electrodo de referencia, para cada una de las condiciones presentadas en la Tabla 2.

5.5.1.3 Ensayo Mott-Schottky

El ensayo Mott-Schottky es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para caracterizar las propiedades eléctricas de las películas semiconductoras. Se basa en la medición de la capacitancia de la región de carga espacial en función del potencial aplicado, proporcionando información sobre la densidad de portadores de carga y el tipo de semiconductor (tipo n o tipo p) (31).

Cuando una película pasiva entra en contacto con una solución electrolítica, puede comportarse como un semiconductor. Para que ambas fases (película y electrolito) estén en equilibrio, sus potenciales electroquímicos deben igualarse. El potencial electroquímico está determinado por el potencial redox de la solución y el potencial redox del semiconductor está determinado por el nivel de Fermi. Si el potencial redox y el nivel de Fermi no se encuentran en el mismo nivel energético, se produce una transferencia de carga entre ambas fases hasta alcanzar el equilibrio (31).

La redistribución de portadores genera una región interna en el semiconductor que deja de ser eléctricamente neutra, lo que da lugar a una región de carga espacial con un campo eléctrico asociado. Esta zona puede extenderse varios nanómetros dentro del material (100-10.000 Å). Por lo tanto, en la interfase deben considerarse dos contribuciones: la doble capa electroquímica en el electrolito y la doble capa de la región de carga espacial (31).

Existen, entonces, dos capacitancias a considerar: la de la carga espacial y la de la doble capa. Como las capacitancias están en serie, el valor total se calcula como la suma de sus inversas (Ecuación 12). Como el valor de la capacitancia de la doble capa es mucho mayor, su contribución se desprecia. Por lo tanto, la capacitancia calculada se asume como la de la carga (31).

$$\frac{1}{Ctotal} = \frac{1}{Csc} + \frac{1}{Cdl} = \frac{1}{Csc}$$

Ecuación 12

La relación entre la capacitancia C y el potencial aplicado E se expresa mediante la ecuación de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon oeN}(E - E_{fb} - \frac{kT}{e})$$

Ecuación 13

Donde C es la capacitancia de la interfase, ϵ es la permitividad relativa del óxido, ϵo la permitividad del vacío, e la carga del electrón, N la densidad de portadores de carga (donadores en semiconductores tipo n, aceptores en tipo p), E el potencial aplicado, E_{fb} el potencial de banda plana, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

El circuito que se utiliza en este modelo es una combinación de un resistor y una capacitancia en serie. La capacitancia de la región de carga espacial se calcula a partir del componente imaginario de la impedancia, Z'', utilizando la Ecuación 14.

$$Z'' = \frac{1}{2\pi f c}$$

Ecuación 14

La frecuencia debe ser lo suficientemente alta (del orden de kHz) para que el modelo sea consistente y la respuesta esté dominada por la región de la carga espacial.

A partir de la pendiente m de la curva $1/C^2$ vs. E, se obtiene información sobre la densidad de portadores en el semiconductor. Para un semiconductor tipo n, la pendiente es positiva, mientras que para un semiconductor tipo p, la pendiente es negativa. La densidad de portadores Nd se obtiene de la siguiente ecuación:

$$m = \frac{2}{e\varepsilon\varepsilon o N}$$

Ecuación 15

Donde

- $\varepsilon o = 8.854x10^{-14}$ F/cm es la permitividad del vacío
- $\varepsilon = 12$ F/cm es la permitividad del óxido férrico (valor asumido)
- $e = 1.602x10^{-19}$ es la carga del electrón

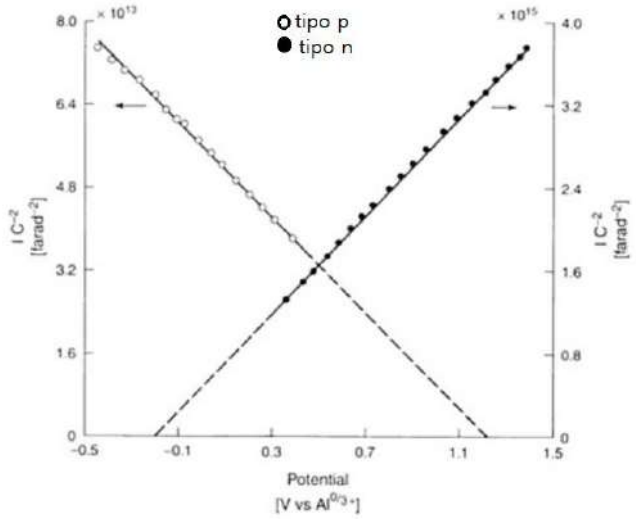


Figura 11: Gráficas de Mott-Schottky para un semiconductor de tipo n (•) y uno de tipo p (o) (32).

En el siguiente trabajo se realizó el análisis considerando la permitividad del material semiconductor $\varepsilon = 12$. Debido a que no se conoce con certeza el valor real de la película pasiva, los valores calculados deben tomarse como estimaciones.

Nd es la densidad de portadores del material y su incremento en películas pasivas sobre hierro, se ha asociado a un mayor grado de desorden y un mayor número de defectos. En presencia de cloruros, un valor de Nd alto sugiere una película pasiva más desordenada y defectuosa y, por consiguiente, con una menor resistencia a la corrosión localizada (13).

Para llevar a cabo los ensayos, se prepararon las muestras, se las expuso al medio electrolítico en las distintas soluciones durante 24 h, y se midió el OCP. Luego, se realizó el ensayo de Mott Schottky en la misma solución. Se optó por trabajar a una frecuencia de 1 kHz debido a que a frecuencias muy bajas pueden influir procesos lentos como la difusión o respuesta de la doble capa eléctrica, mientras que a frecuencias muy altas puede no observarse correctamente el comportamiento de la región de carga espacial en el óxido. Es por eso que se adopta el valor de 1 kHz, debido a que permite la comparación con otras investigaciones donde lo utilizan (13). La velocidad de barrido fue de 50 mV s^{-1}, de -0.5 a 0.5 V.

5.5.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de la película pasiva

5.5.2.1 Condiciones de ensayo

Luego de 24 horas a potencial de circuito abierto en las condiciones indicadas en la Tabla 2 los electrodos fueron expuestos 2 h en [SAA+Cl] y [SAA+Cl+NO] y se evaluó su resistencia a la corrosión.

Tabla 2: Condiciones de estudio actuales.

Condición	*Pre-tratamiento 24 h OCP*	*Ensayo 2 h*
Mo0.1M-2hSAA+Cl	Mo 0.1M	SAA + Cl
Mo0.1M+Si0.3-2hSAA+Cl	Mo 0.1M + Si 0.3M	SAA + Cl
Mo0.1M-2hSAA+Cl+NO	Mo 0.1M	SAA + Cl + NO
Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl+NO	Mo 0.1M + Si 0.3M	SAA + Cl + NO

Debido a que este trabajo es continuación de investigaciones anteriores, se comparan los resultados obtenidos con los trabajos previos. Se presentan las condiciones previas en la Tabla 3.

Tabla 3: Condiciones de estudio previas

Condición	*Pre-tratamiento 24 h OCP*	*Ensayo 2 h*
SAA-2hSAA+Cl	SAA	SAA + Cl
SAA-2hSAA+Cl+NO	SAA	SAA + Cl + NO
Si0.3M-2hSAA+Cl	Si0.3M	SAA + Cl
Si0.3M-2hSAA+Cl+NO	Si0.3M	SAA + Cl + NO

5.5.2.2 Resistencia a la polarización (Rp)

La resistencia a la polarización es un parámetro electroquímico que cuantifica la dificultad con la que una reacción de corrosión ocurre en la interfase electrodo-electrolito. Se mide mediante una técnica de polarización lineal y se define como la pendiente de la parte lineal de la curva de sobrepotencial frente a la densidad de corriente. Se realiza a bajos sobrepotenciales cercanos a Ecorr para mantenerse en la región de polarización lineal.

$$Rp = \frac{d\varepsilon}{di}$$

Ecuación 16

En la Figura 12 se observa la respuesta en corriente a los sobrepotenciales aplicados.

$$Rp = \frac{B}{icorr}$$

Ecuación 17

La pendiente cerca del origen de coordenadas, que se define como resistencia a la polarización, Rp, es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, donde

$$B = \frac{\beta a \beta c}{2.3(\beta a + \beta c)}$$

Ecuación 18

es la constante de proporcionalidad. Mientras que $\beta a \; y \; \beta c$ son las constantes de Tafel para la curva anódica y catódica respectivamente (10).

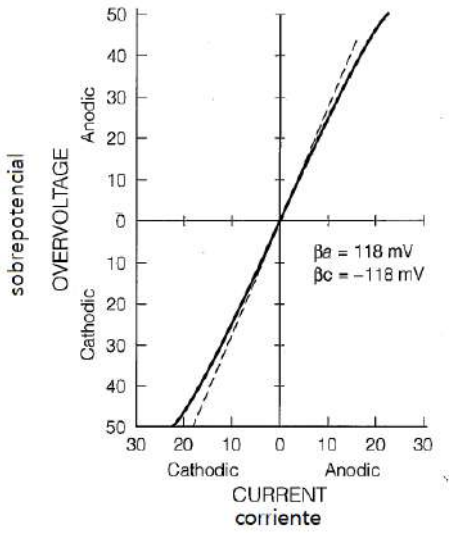


Figura 12: Sobrepotencial vs corriente aplicada.

Para llevar a cabo los ensayos se realizó un barrido desde -0.15 hasta 0.15 mV respecto al OCP medido para mantenerse en el rango de polarización lineal y se utilizó una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1}.

5.5.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es un método utilizado para analizar la respuesta de los electrodos a señales de potencial alterno de pequeña amplitud y frecuencia variable. Se aplica un voltaje alterno conocido V(t) y se mide la corriente resultante I(t).

$$V(t) = Vo\,\sin(wt)$$

Ecuación 19

La frecuencia se define como $f = \frac{w}{2\pi}$

$$I(t) = Io\,\sin(wt + \theta)$$

Ecuación 20

Donde θ es el ángulo de fase entre la tensión y la corriente.

La relación entre ambas variables define la impedancia Z(w).

$$Z(w) = \frac{V(t)}{I(t)} = Z' + iZ''$$

Ecuación 21

Donde Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia. La magnitud de la impedancia se expresa como:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

Ecuación 22

Para un elemento resistivo, la impedancia es puramente real ($\theta = 0°$). En un capacitor ideal, la impedancia es puramente imaginaria y depende de la capacitancia y la frecuencia según:

$$Zc = \frac{1}{iwC}$$

Ecuación 23

Los sistemas electroquímicos pueden modelarse mediante circuitos equivalentes. En el modelo de Randles (Figura 13), la impedancia total se compone de la resistencia de solución Rs, la resistencia a la polarización Rp y la capacitancia de doble capa Cdl. Cuando existen efectos de difusión, se introduce la impedancia de Warburg, Zw, cuya expresión es:

$$Zw = \sigma(iw)^{-0.5}$$

Ecuación 24

Donde σ es el coeficiente de Warburg. En sistemas donde la superficie no es homogénea, los capacitores se reemplazan por elementos de fase constante (CPE), con impedancia:

$$Z_{CPE} = [Q(iw)^n]^{-1}$$

Ecuación 25

Donde Q [$\Omega^{-1}cm^{-2}$] es una constante y n un exponente entre 0 y 1. Si n=1, $\theta = 90°$ y el comportamiento puramente capacitivo. Si n=0, $\theta = 0°$ y se comporta como resistencia. Finalmente, si n=0.5, $\theta = 45°$corresponde a la impedancia de Warburg que explica la difusión, adsorción o desorción de sustancias en la interfase metal/recubrimiento.

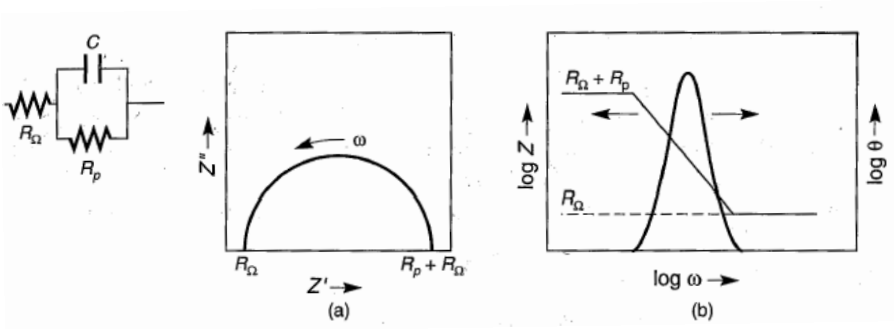


Figura 13: Circuito equivalente de Randles típico: a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode; ambos esquemáticos.

Se define:

- R_Ω como la resistencia de la solución, Rs.
- Rp como la resistencia a la polarización.
- C como la capacitancia en la superficie del metal.

Los datos de EIS se representan en diagramas de Nyquist y Bode, presentados en la Figura 12. En el primero, la parte imaginaria de la impedancia, Z'', se grafica en función de la parte real, Z'. Se observan los parámetros directamente del gráfico, cómo la resistencia a la solución, Rs, en las zonas de altas frecuencias y resistencia a la polarización, Rp, en las zonas de bajas frecuencias. A medida que aumenta el valor de Rp, menor es la velocidad de corrosión del sistema.

El diagrama de Bode representa como varía la magnitud |Z| y el ángulo de fase θ en función de la frecuencia en escala logarítmica.

Para poder caracterizar la película pasiva del metal, se utilizó el circuito equivalente que se presenta en la Figura 14.

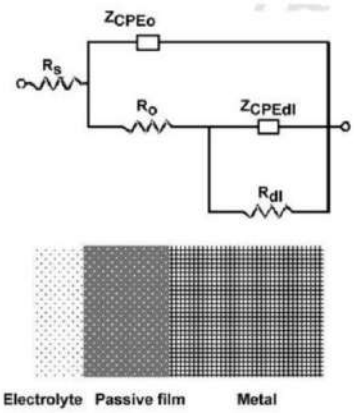


Figura 14: Circuito equivalente que modela una película pasiva en la superficie del metal

Se define

- Rs como la resistencia de la solución.
- Ro y Z_{CPE0} como la resistencia e impedancia de la película de óxido respectivamente.
- Rdl y Z_{CPEdl} como la resistencia e impedancia de la transferencia de carga en el metal respectivamente.

En los ensayos, se fijó el potencial al OCP y el barrido de frecuencia se realizó desde 20 KHz a 5 mHz y una amplitud de 10 mV. Los datos obtenidos fueron analizados con el programa Zview.

5.5.2.4 Ensayo de picado

Uno de los parámetros más importantes a la hora de evaluar la susceptibilidad de un metal a corroerse es el potencial de picado (Epic). Por debajo de este potencial no se encuentran picaduras, independientemente del tiempo de exposición del metal a dicho potencial, mientras que si se supera el valor, el picado sucede luego de un tiempo de inducción. Es función de la temperatura, composición del electrolito, de la aleación, de la velocidad de barrido, etc (33,34).

Otro parámetro que caracteriza al fenómeno de picado es el potencial de repasivación, Erep. Una vez crecidas las picaduras si luego se baja el potencial pueden seguir creciendo aunque sea por debajo del Epic. Solo dejarán de crecer cuando el potencial se disminuya hasta llegar al Erep. En el rango intermedio entre Epic y Erep no se forman nuevas picaduras pero crecen las existentes.

En la Figura 16 se presenta un ensayo típico de picado en condiciones con y sin presencia de iones cloruro. Se observan el potencial de picado (Epit) y el de repasivación (Eprot). Por otro lado, en la Figura 15 se ven representadas las regiones de transpasividad, pasividad y actividad.

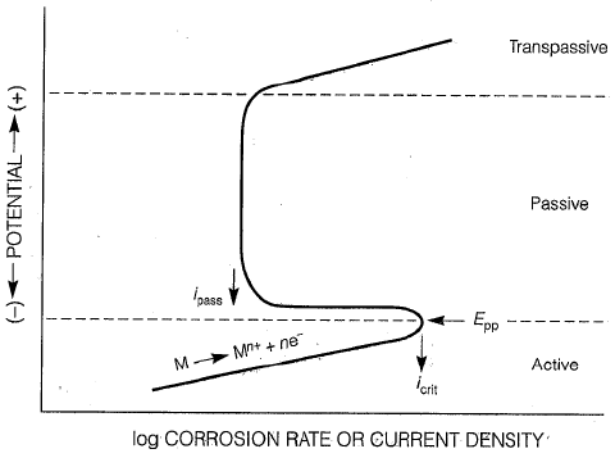


Figura 15: Curva de picado.

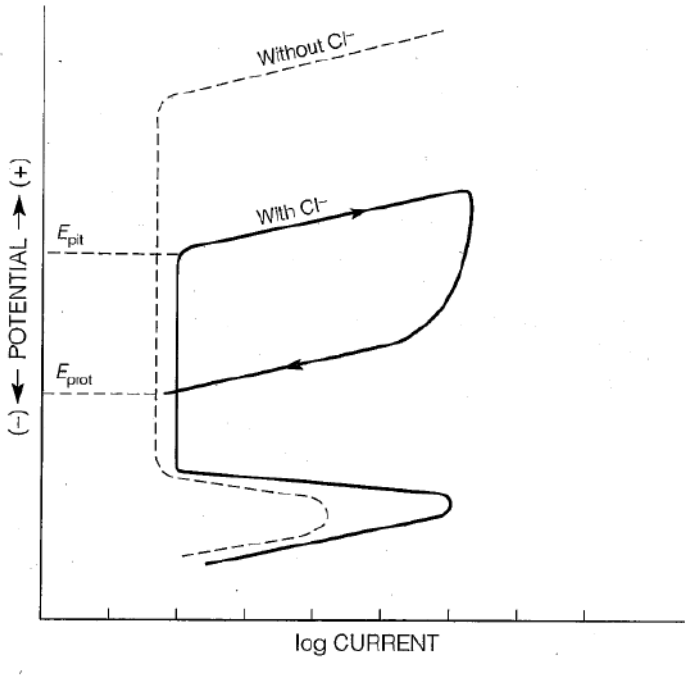


Figura 16: Ensayo de picado.

Se registraron curvas de polarización anódica en electrodos envejecidos 24 h al OCP. Las curvas comenzaron en Ecorr y se registraron a una velocidad de 0.1 $mV.s^{-1}$. Luego, se invirtió la dirección del barrido a 40 µA cm^{-2}. Este valor fue elegido para inducir un grado conveniente de ataque (20). El barrido inverso continuó hasta llegar nuevamente al OCP. La técnica se realizó siguiendo la norma ASTM G61-86 (35).

5.5.2.5 Ensayo de pérdida de peso

El ensayo de pérdida de peso tiene como objetivo evaluar el rendimiento del inhibidor a tiempos de exposición largos y estudiar la morfología del ataque.

Se utilizaron cupones en forma de discos pulidos hasta un grado de lija 120. Luego se pesaron y se realizaron 4 condiciones de ensayos descriptos en la tabla 3. Se mantuvieron condiciones de temperatura ambiente y constante burbujeo de aire.

Después de 60 días, se retiraron de la solución, se realizó una inspección visual y un registro fotográfico. Luego, se llevó a cabo la limpieza química para remover productos de corrosión. El proceso consistió en utilizar una solución de ácido clorhídrico al 10%, posteriormente una neutralización con solución saturada de bicarbonato de sodio y en último lugar, alcohol. Se volvió a hacer un registro fotográfico una vez efectuada la limpieza.

Para poder medir la diferencia de masa, se pesó nuevamente cada cupón y se efectuó el cálculo de pérdida de masa. Con este valor, se procedió a calcular el porcentaje de inhibición mediante le Ecuación 26. El % de inhibición corresponde a un cupón en donde hubo corrosión generalizada, sin embargo, en este caso ocurre corrosión localizada que concentra el daño en un lugar, lo que puede conducir a la perforación y posterior ruptura de la barra. Lo ideal es que el ataque localizado se inhiba por completo.

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

Ecuación 26

Donde mci es la masa del cupón con inhibidor y msi es la masa del cupón sin inhibidor (condición blanco: 5 y 6).

Tabla 4: Condiciones de ensayo

n	Condición	Envejecimiento 24 h	Ensayo a 60 días
1	Mo0.1M-60dSAA+Cl	Mo 0.1M	SAA + Cl
2	Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl	Mo 0.1M + Si 0.3M	SAA + Cl
3	Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl+NO	Mo 0.1M +Si 0.3M	SAA + Cl + NO
4	Mo0.1M-60dSAA+Cl +NO	Mo 0.1M	SAA + CL + NO
5	SAA-60dSAA+Cl	SAA	SAA + Cl
6	SAA-60dSAA+Cl+NO	SAA	SAA + Cl + NO
7	Si0.3M-60dSAA+Cl	Si 0.3M	SAA + Cl
8	Si0.3M-60dSAA+Cl+NO	Si 0.3M	SAA + Cl +NO

Las condiciones 5, 6, 7 y 8 se tomaron como datos de investigaciones realizadas previamente por integrantes del grupo de trabajo.

5.5.3 Técnicas de caracterización

5.5.3.1 Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto permitiendo su identificación sin necesitar ningún tipo de preparación especial y sin alteración de la superficie, es decir, es un ensayo no-destructivo (36).

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia υo sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. Las variaciones de frecuencia son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos de cada compuesto se encuentran sometidos a movimientos rotacionales y vibracionales, cada uno con acompañado de un valor determinado de energía molecular. Por lo tanto, cada enlace químico está sometido a un movimiento que se realiza a una frecuencia bien definida en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces (36).

Esta técnica representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce.

En el presente trabajo, se estudia a partir de la técnica de espectroscopía Raman la composición de los productos de corrosión resultantes en la superficie de los electrodos ensayados. A partir de la información otorgada por el espectro Raman y en base a la información de la frecuencia característica de cada compuesto presentada en la Tabla 5 es posible identificar que compuestos componen la película pasiva correspondiente.

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un láser de 785 nm al 10% de intensidad, con un tiempo de exposición de 10 segundos, para 1 y 3 acumulaciones y un objetivo de 50X. Los espectros fueron obtenidos en diferentes zonas que presentaban productos de corrosión.

Tabla 5: Valores de frecuencia característicos para cada compuesto dentro del espectro Raman (24) .

Compuesto	**Banda/ cm^{-1}**
α-FeOOOH	220, 280, 395, 595
γ-FeOOOH	245
δ-FeOOOH	400, 670
α-Fe_2O_3	484, 1315
Y-Fe_2O_3	360, 500, 710, 1450
Fe_3O_4	680
SiO_4^{-4} (Ortosilicato)	810-850
Si_2O_7 (Disilicato)	700; 800

$Si{=}SiO_3{=}$ (Metasilicato)	600; 960
$Si \equiv Si_2O_5$ =(Laminas)	500-600; 690; 1050-1100
$Si \equiv SiO_2$ (Sílice, Cuarzo)	450; 800; 1050-1250
MoO_4^{2-} (ion molibdato mononuclear)	893-898
$Mo_7O_{24}^{6-}$ (heptamolibdato)	215, 365, 937-940
$Fe_2(MoO_4)_3$ (ferrimolibdita)	340, 780
$Mo_6O_{19}^{2-}$ (hexamolibdato)	980-983
$Mo_{12}O_{37}^{2-}$ (dodecamolibdato)	953
$MoO_3.xH_2O$ (óxido de molibdeno hidratado)	924-925

6 Resultados

6.1 Estudio de la película pasiva formada con los distintos pretratamientos

6.1.1 Voltametría cíclica

Los resultados obtenidos de las voltametrías cíclicas en [SAA] se presentan en la Figura 17. Se realizó este ensayo a todos los electrodos de manera que todos presentaron voltagramas similares. Esto indicó que la composición de la barra de acero original de donde se cortaron las rodajas era homogénea. La ausencia de un comportamiento resistivo en cada voltametría descarta la presencia de zonas en donde la solución pueda quedar ocluida debido a una mala adhesión entre la resina y el metal que pueda inducir crevice (28). Esto demuestra que la preparación de los electrodos fue correcta.

En SAA durante el barrido anódico se observan 4 picos (I-IVa) asociados a los procesos que ocurren en la formación de la película pasiva: la oxidación de hidrógeno atómico a -0.9 V, la oxidación de Fe a Fe(II) y Fe(III) a potenciales de -0.75 y -0.6 V, respectivamente. Más adelante, a -0.24 V, el hierro se oxida formando $Fe(OH)_3$ o γ-FeOOH. Durante el barrido catódico, el primer pico puede atribuirse a la reducción de especies Fe(III), mientras que el siguiente corresponde a la reducción de Fe(II). La película superficial formada consta de una capa interna compuesta por Fe_3O_4 y una externa que se oxida o reduce según el potencial aplicado (21).

Se observa que la carga catódica es menor que la carga anódica debido a la acumulación de compuestos como la magnetita que nunca se reduce por completo (13).

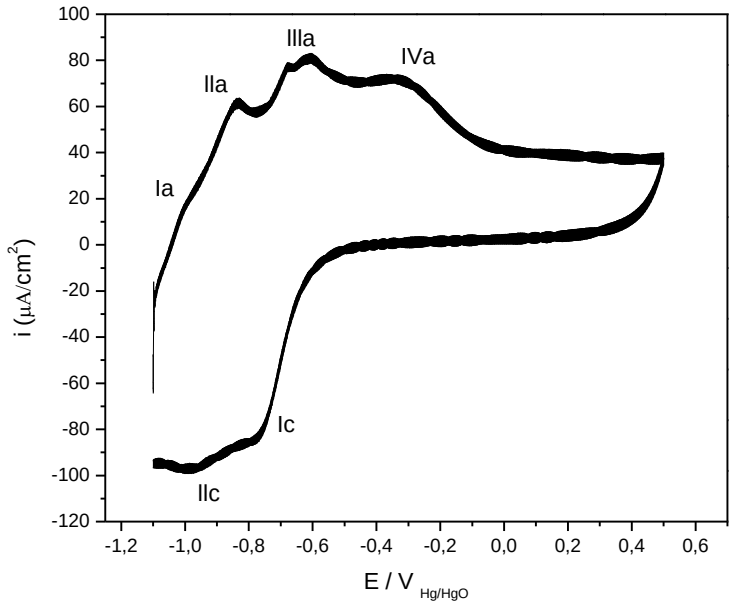


Figura 17: Voltametría cíclica para acero al carbono en [SAA]. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}.

La Figura 18 presenta el primer ciclo del voltagrama del acero al carbono para las condiciones en [Si0.3M], [Mo0.1M] y [SAA]. Cuando los electrodos se sumergen en solución de [Si0.3M] y [Mo0.1] se pasivan (esto quiere decir que no hay una respuesta lineal entre el potencial aplicado y la corriente medida). Cuando se compara [SAA] con [Mo0.1M] no se observan diferencias significativas en la cantidad de picos y su posición. La densidad de corriente en la región de pasividad (entre 0 y 0.5 V) es similar para ambas condiciones. En cambio, [Si0.3M] presenta un comportamiento diferente en cuanto a cantidad, intensidad y posición de picos; y también una corriente mayor en la región de pasividad.

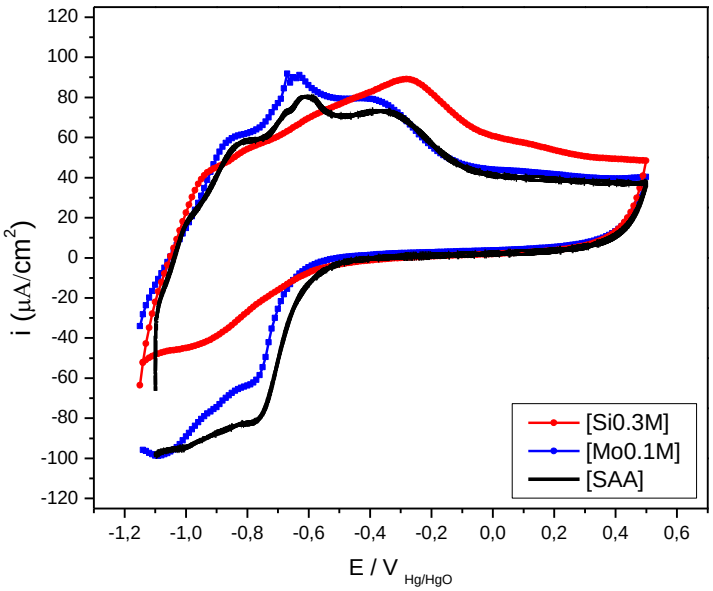


Figura 18: Primer ciclo del voltagrama para las condiciones: [Si0.3M], [Mo0.1M] y [SAA]. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}.

En la Figura 19 se presenta el primer ciclo del voltagrama para la condición en la mezcla [Mo0.1M+Si0.3M]. Al incorporar molibdatos a la solución de silicatos [Mo0.1M+Si0.3M] el comportamiento se asemeja al observado en SAA, pero con corrientes en la región de pasividad mayores.

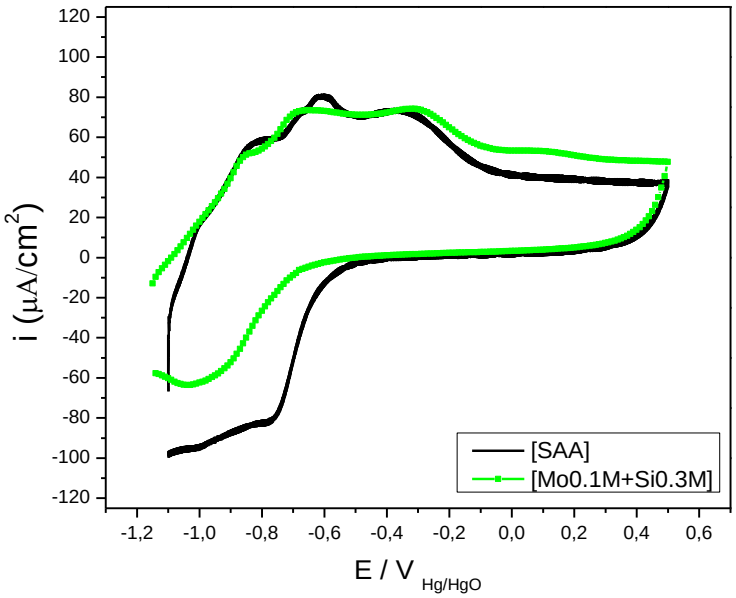


Figura 19: Voltamograma del primer ciclo para las condiciones: [Mo0.1M+Si0.3M] y [SAA]. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}.

En la Figura 20 se presentan los 10 ciclos del voltagrama del acero al carbono en [SAA]. La diferencia clara que se observa en el primer ciclo es debido a que se parte de una superficie catódicamente pre-reducida y recién pulida. Se puede apreciar una disminución en la corriente de pasividad con el número de ciclos que indica la formación de una capa pasiva cada vez más compacta y protectora. En SAA, se observa un crecimiento del pico anódico (IIIa) y del catódico (Ic) con el transcurso de los ciclos. Este incremento se atribuye a que no se reduce por completo la película pasiva durante el barrido catódico, y esto produce la acumulación de óxidos en la película pasiva de la aleación, principalmente magnetita (13).

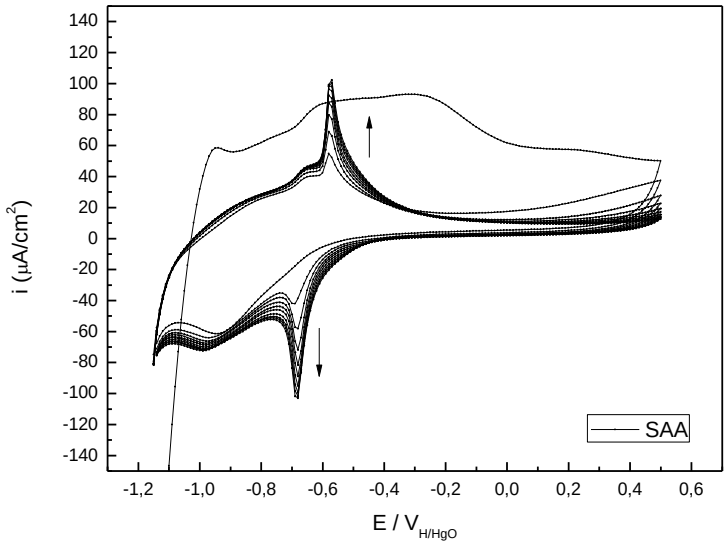


Figura 20: 10 ciclos del voltamograma para acero al carbono en [SAA]. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}.

En la Figura 21 se presentan los 10 ciclos del voltagrama para acero al carbono en [Si0.3M]. En esta condición no se aprecia que el pico por oxidación de Fe(II) a Fe(III) crezca con el número de ciclos. En presencia de [Si0.3M], Rolandi y col. han demostrado que la película pasiva incorpora silicatos en su composición y que se enriquece en Fe(II) en comparación con la película pasiva que se desarrolla en [SAA], más rica en iones Fe(III). Esta película rica en iones silicato, es más resistente al ataque localizado cuando es expuesta a una solución de poros rica en cloruro.

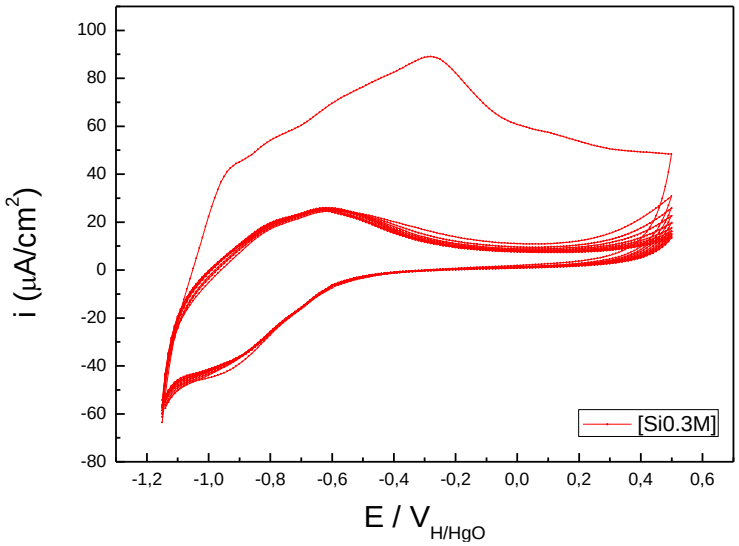


Figura 21: 10 ciclos del voltamograma para acero al carbono en [Si0.3M]. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}.

En la Figura 22 se presentan los 10 ciclos del voltagrama para acero al carbono en [Mo0.1M]. Luego del primer ciclo, se observa que el pico IIIa (-0.6 V) crece con el número de ciclos al igual que el pico Ic. Esto puede asociarse a la acumulación de magnetita con el número de ciclos. También, aparece un nuevo pico anódico a -0.75 V que crece con el número de ciclos y que podría asociarse a compuestos que se reduce en el pico IIc (-1.1 V). Esto nos indica que la composición de la película pasiva es diferente de la que se desarrolla en SAA y en Si.

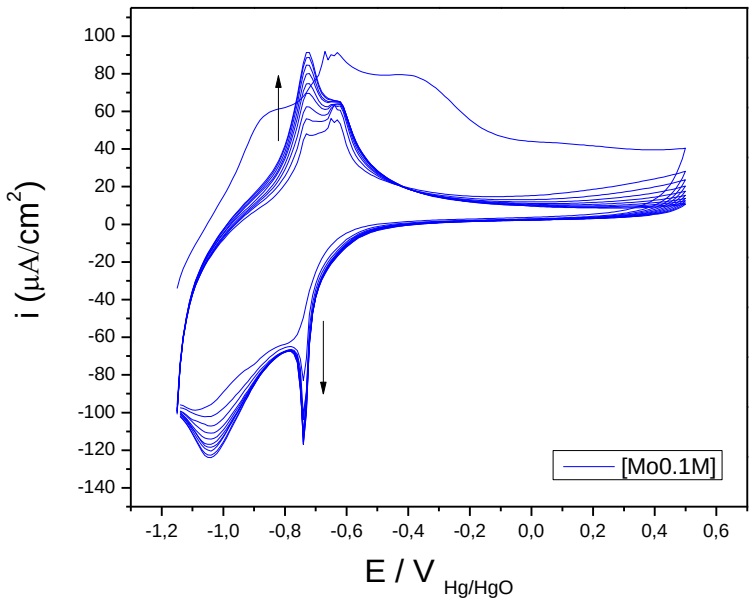


Figura 22: 10 ciclos del voltagrama para acero al carbono en [Mo0.1M]. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}.

En la Figura 23 se presentan los 10 ciclos del voltagrama para acero al carbono en [Mo0.1M+Si0.3M]. En esta condición se evalúa el efecto sinérgico de los iones molibdato y silicato. Los efectos a evaluar son la combinación de lo visto anteriormente de forma individual en la Figura 21 y Figura 22. La cantidad y posición de picos son similares a las observadas en la solución [Mo0.1M], pero los picos se encuentran a -0.7 y -0.8 V y decrecen con el número de ciclos. En la región catódica se observa un único pico ancho, pero puede resultar de la combinación y superposición de los dos picos catódicos.

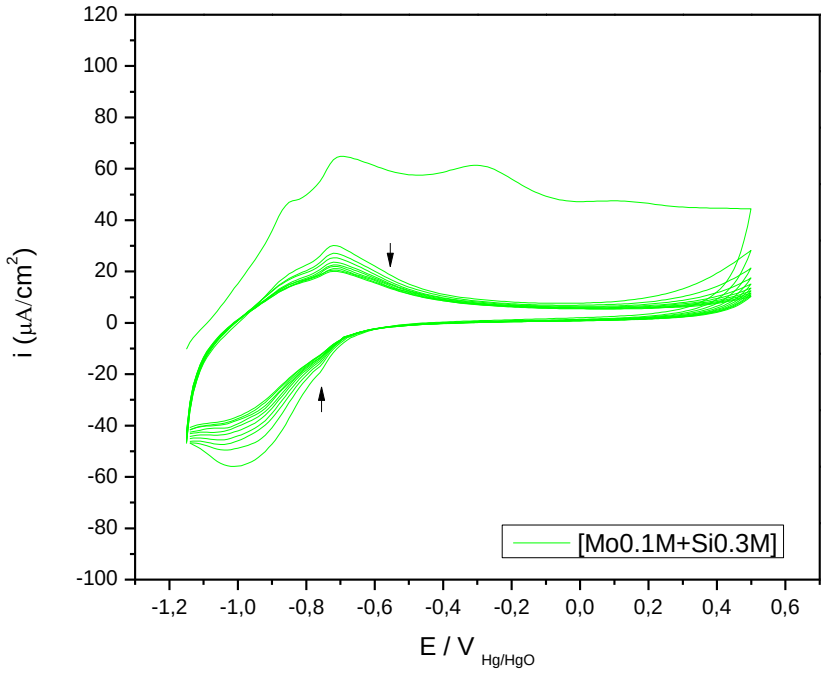


Figura 23: 10 ciclos del voltagrama para acero al carbono en [Mo0.1M + Si0.3M]. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}.

La Figura 24 presenta el décimo ciclo del voltagrama para cada una de las condiciones estudiadas. La densidad de corriente en la región de pasividad es similar para todas las condiciones. En la condición [SAA], como se mencionó anteriormente, se observa un incremento en la intensidad del pico anódico (IIIa) y catódico (Ic) asociados a la acumulación de magnetita con el número de ciclos. Luego, en la condición [Mo0.1M] se observa un crecimiento de los picos a -0.75 y -0.6 V con el número de ciclos, indicando una composición química diferentes en la película pasiva de la que se desarrolla en SAA. En la condición [Si0.3M] no se observa este tipo de comportamiento. Para la condición [Mo0.1M+Si0.3M] el comportamiento es intermedio entre lo observado en Si y en Mo. Se podría indicar que la composición de la película pasiva cambia de acuerdo con la presencia de los distintos iones inhibidores en la solución con pH 13.

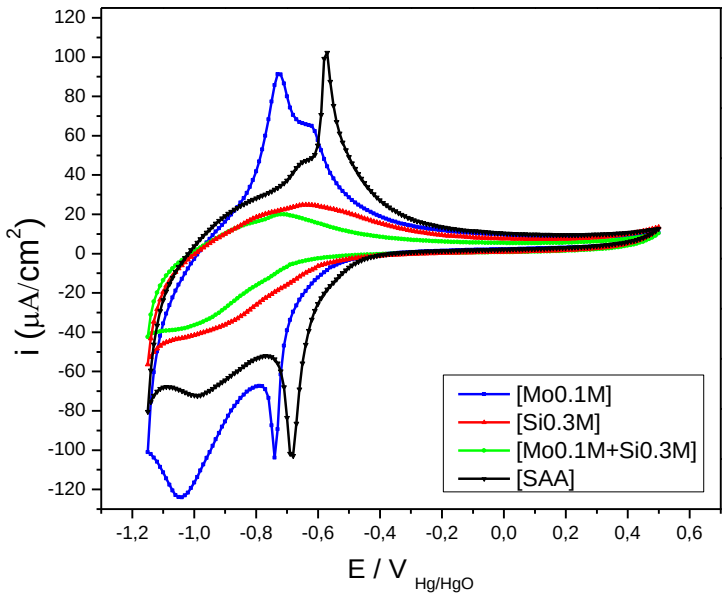


Figura 24: Decimo ciclo del voltagrama para acero al carbono en [Mo], [Si], [Mo0.1M + Si0.3M] y [SAA]. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}.

6.1.2 Medida de potencial abierto y Mott-Schottky

En la Figura 25 se presenta la gráfica $1/C^2$ vs E del ensayo de Mott-Schottky obtenida para las condiciones [Mo0.1M], [Si0.3M], [Mo0.1M+Si0.3M] y [SAA]. En todas las condiciones se obtuvo una pendiente positiva (rango de 0.1 V a 0.4 V) lo que indica que el tipo de portador mayoritario es de tipo n (13,21).

En la Figura 25 y Figura 26 se observa que las curvas presentan dos zonas entre -0.5 y -0.2 V y entre 0.1 y 0.4 V, lo que sugiere la existencia de dos niveles de donores en la región de carga espacial. Este comportamiento se asocia con la presencia de una película pasiva de estructura doble, compuesta por una capa externa y una capa interna con propiedades distintas (21).

En la Figura 25 se puede observar que la condición [Mo0.1M] presenta valores más altos de $1/C^2$. Según la Ecuación 13 y Ecuación 27 un aumento en el valor de $1/C^2$, se corresponde con bajos valores de C_{sc}, lo que sugiere la presencia de una región de carga espacial con mayor espesor asociada a una película pasiva más gruesa y protectora (20,21,37). También, se observa una mayor pendiente en contraste con las otras tres condiciones estudiadas. Una mayor pendiente indica un menor valor de concentración de donores de portadores de carga (electrones en este caso), y por lo tanto una película pasiva más protectora (21).

$$d_{SC} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{C_{sc}}$$

Ecuación 27

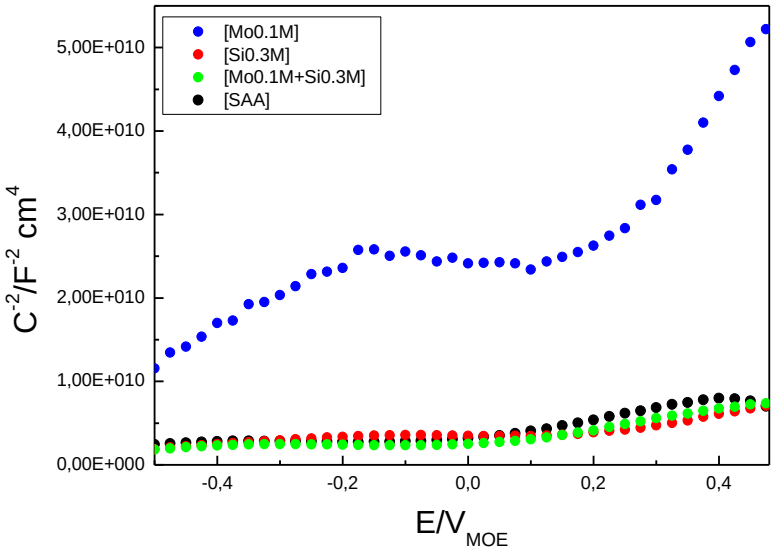


Figura 25: Ensayo Mott-Schottky para acero al carbono en las condiciones: [Mo0.1M], [Si0.3M], [Mo0.1M+Si0.3M] y [SAA].

En la Figura 26 se aprecian en detalle las curvas diferenciadas para las condiciones [SAA], [Si0.3M] y [Mo0.1M+Si0.3M]. A partir de potenciales mayores a 0.1 V la pendiente de la curva permite estimar el Nd total (21).

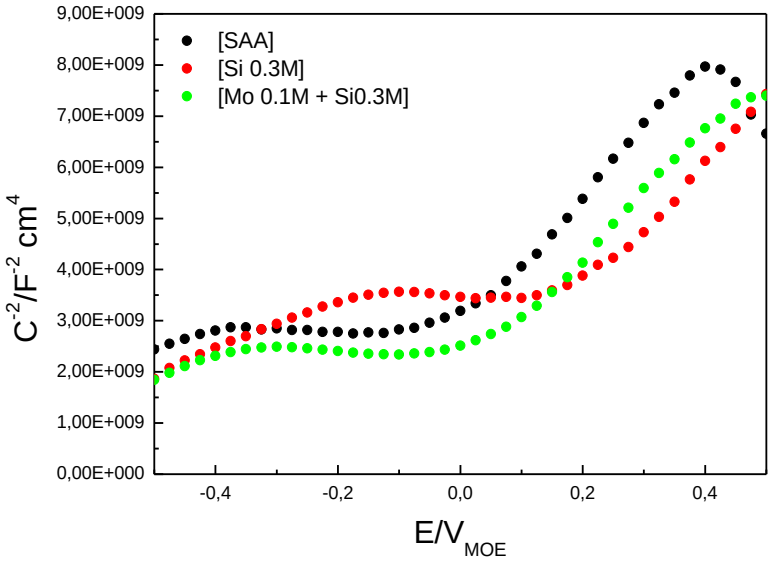


Figura 26: Gráfico ampliado del ensayo mott-Schottky para acero al carbono. Condiciones [SAA],[Si0.3M] y [Mo+Si].

De los gráficos se midió la pendiente entre valores de 0.1 y 0.4 V para luego calcular el número de donores totales por cm^3, Nd. Estos valores se presentan en la Tabla 6.

La condición [SAA] presenta un valor de Nd superior a las demás condiciones, lo que indica una película pasiva más desordenada y defectuosa. Las condiciones [Si0.3M], [Mo0.1M] y [Mo0.1M+Si0.3M] presentan valores de Nd menores por lo que las películas pasivas en estas condiciones son más ordenadas, y por lo tanto más protectoras.

Tabla 6: Valores de Nd obtenidos del ensayo Mott-Schottky y de OCP para cada condición.

Condición	**Nd / cm^{-3} x 10^{-20}**	**OCP / mV**
[Mo0.1M+Si0.3M]	9.3 ± 0.1	-320 ± 0.01
[Mo0.1M]	1.0 ± 0.1	-170 ± 0.01
[SAA]	18.3 ± 2.1	-140 ± 0.01
[Si0.3M]	9.8 ± 9.6	-260 ± 0.01

6.2 Efecto de iones cloruro y nitrito sobre la estabilidad de la película pasiva

6.2.1 Impedancia

En la Figura 27, Figura 28 y Figura 29 se presentan los resultados de los ensayos de impedancia para las condiciones [SAA-2hSAA+Cl], [Si0.3M-2hSAA+Cl], [Mo0.1M-2hSAA+Cl] y [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl] en diagramas de Nyquist y Bode. Los resultados se ajustaron utilizando el circuito equivalente representado en la Figura 14, presentada en la sección 5.5.2.3; Rs representa la resistencia de las soluciones, Qo una constante del óxido superficial, Ro la resistencia de la película pasiva, Qdl una constante relacionada con la doble capa eléctrica y Rt la resistencia a la transferencia de carga. En todos los gráficos los símbolos representan los valores experimentales y las líneas los ajustes utilizando el circuito equivalente.

La Figura 27 corresponde a los diagramas de Nyquist para cada condición expuesta a iones cloruro sin nitrito. En todos los casos, se observa un semicírculo achatado que indica la presencia de dos constantes de tiempo. Una de las constantes, a frecuencias mayores que 10 Hz, se asocia a una película superficial pasiva, mientras que a bajas frecuencias existe otra constante relacionada con la resistencia a la transferencia de los cationes metálicos, que difunden entre la película pasiva y la solución, a través de los poros (13).

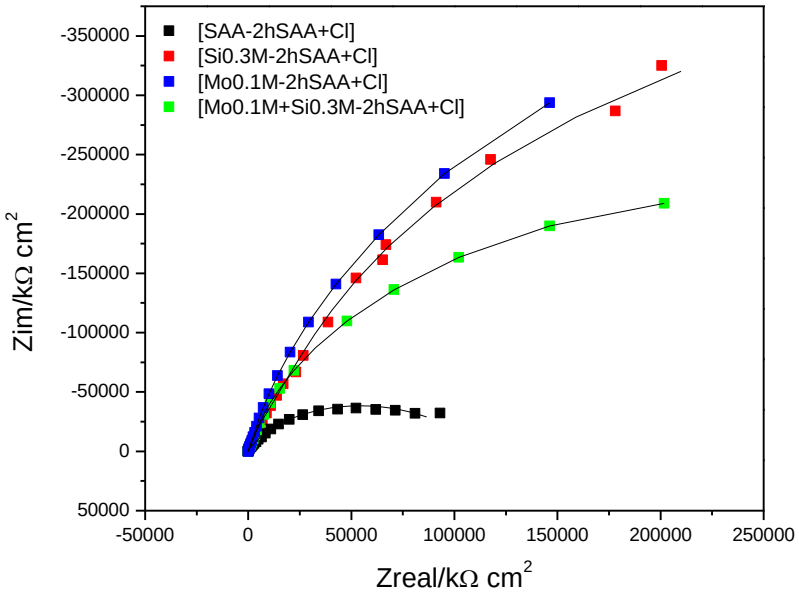


Figura 27: Diagrama de Nyquist: Z imaginario vs Z real para las condiciones sin nitritos.

En la Figura 28 se presenta el gráfico de fase vs frecuencia, donde se observan dos máximos en todos los casos. El máximo a frecuencias mayores que 10 Hz, que se asocia a la película pasiva, presenta un ángulo cercano a 80 grados que se debe al comportamiento capacitivo propio de la película pasiva (21).

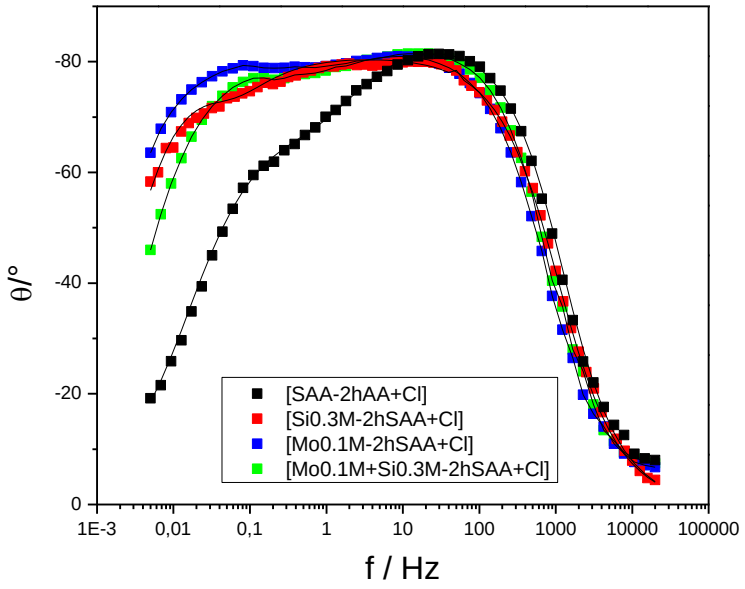


Figura 28: Diagrama de Bode: Fase vs Log frecuencia para las condiciones sin nitritos.

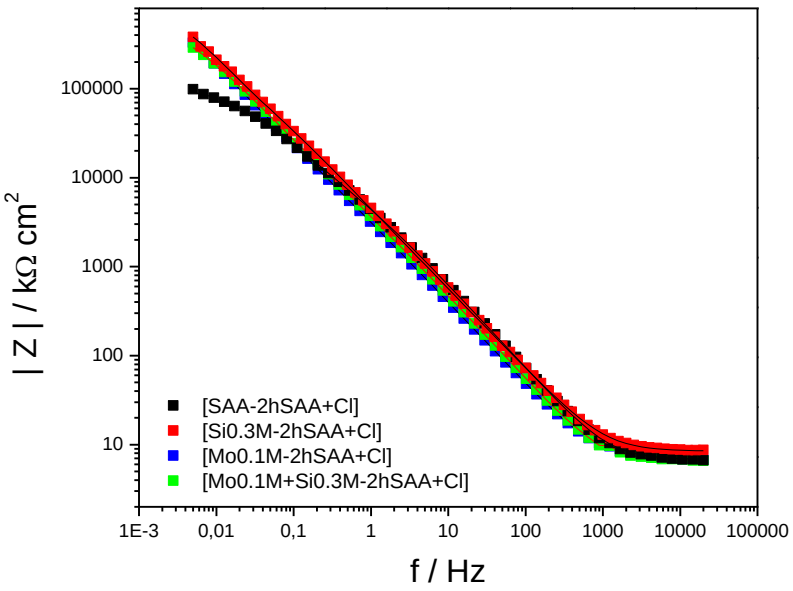


Figura 29: Diagrama de Bode: Log Zmódulo vs Log frecuencia para las condiciones sin nitritos.

Todos los parámetros obtenidos del ajuste realizado con el circuito equivalente a la Figura 14 se presentan en la Tabla 7.

En todas las condiciones, los valores de n son cercanos a 1 con valores de Q_0 cercanos a 50 ΩμF cm^{-2}. Esto sugiere un comportamiento capacitivo asociado a la presencia de una capa pasiva protectora (21).

La condición [SAA-2hSAA+Cl] presenta valores de Rt y Ro notablemente inferiores al resto de las condiciones lo que podía indicar una película pasiva más porosa, y por lo tanto, menos resistente al ataque localizado. En el resto de las condiciones se observan valores de Ro y Rt mayores, lo que indica una película pasiva más protectora y menos porosa. La condición [Si0.3M-2hSAA+Cl] presenta los valores más altos de Ro lo que puede deberse a cambios en la composición química de la película pasiva.

Tabla 7: Parámetros optimizados que ajustan los datos de la Figura 27, Figura 28 y Figura 29 al circuito equivalente de la Figura 14.

	SAA-2hSAA+Cl	**Si0.3M -2hSAA+Cl**	**Mo0.1M-2hSAA+Cl**	**Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl**
$R_s/\Omega cm^2$	6.8	8.4	6.9	6.7
$Q_o/\mu\Omega^{-1}cm^{-2}S^N$	32.3	42.6	57.7	45.2
n_o	0.93	0.90	0.91	0.93

R_o/kΩcm^2	8.6	240.0	48.1	18.4
Q_{dl}/μΩ^{-1}cm^{-2}S^N	33.8	17.9	8.0	13.1
n_{dl}	0.69	0.99	0.87	0.79
R_t/kΩcm^2	101	670	991	491
Chi square	0.001	0.001	0.001	0.001

En la Figura 30, Figura 31 y Figura 32 se presentan los resultados de los ensayos de impedancia, en diagramas de Nyquist y Bode, para las condiciones [SAA-2hSAA+Cl+NO], [Si0.3M-2hSAA+Cl+NO], [Mo0.1M-2hSAA+Cl+NO] y [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl+NO]. En la Tabla 8, se presentan todos los parámetros obtenidos del ajuste realizados con el circuito equivalente de la Figura 14.

Al igual que los resultados sin nitritos, todas las condiciones, presentaron un comportamiento que revela la presencia de una capa pasiva. En todos los casos, los valores de n son cercanos a 1 y Q_0 tiende a 50 ΩμF.cm^{-2} lo que sugiere un comportamiento casi ideal de la respuesta capacitiva asociada a la presencia de una capa pasiva protectora en cada una de ellas (21).

Para todas las condiciones, el valor de Rt fue mayor a 1000 kΩ.cm^2 (Tabla 8), siendo la condición [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl+NO] la que presenta el valor más alto. Los valores de Ro son similares en todas las condiciones, esto puede deberse a que el nitrito es un inhibidor oxidante que favorece la formación de magnetita que es conductora, más que a cambios en la porosidad (13).

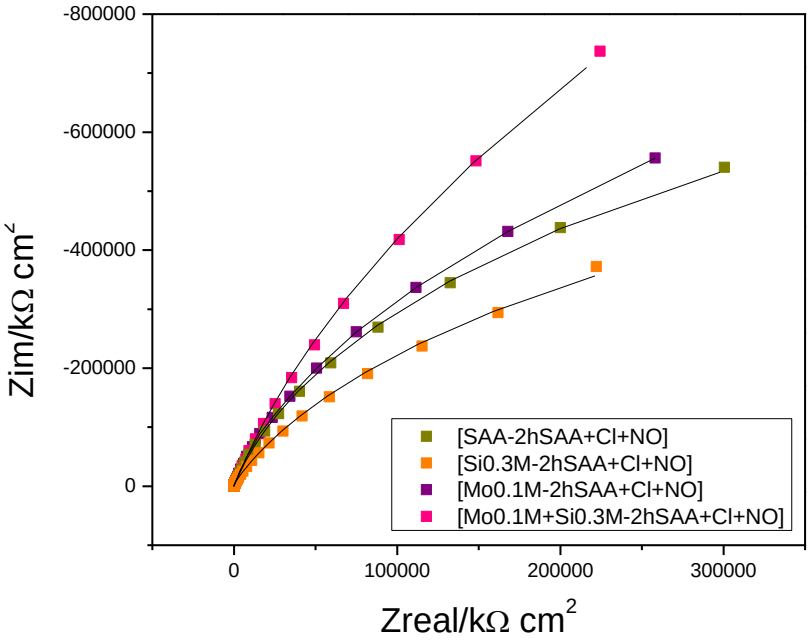


Figura 30: Diagrama de Nyquist: Z imaginario vs Z real para las condiciones con nitritos.

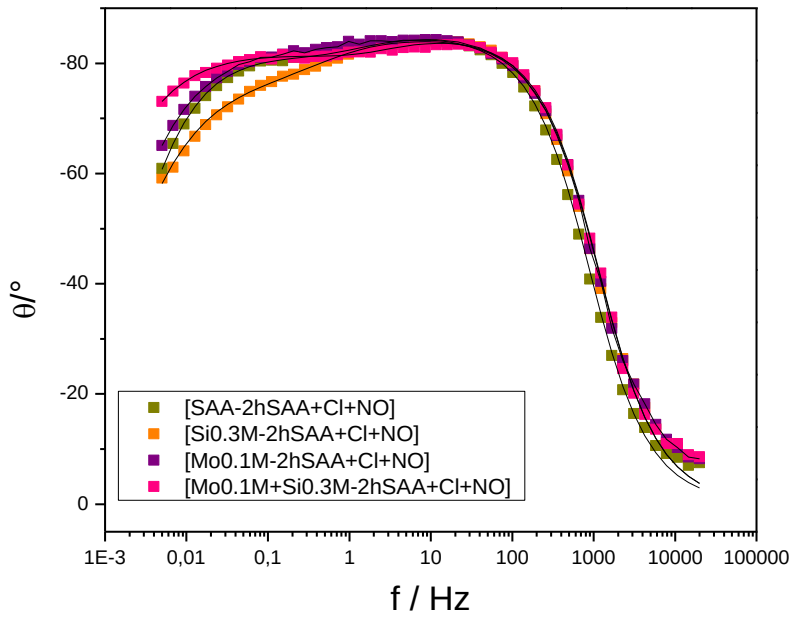


Figura 31: Diagrama de Bode: Fase vs Log frecuencia para las condiciones con nitritos.

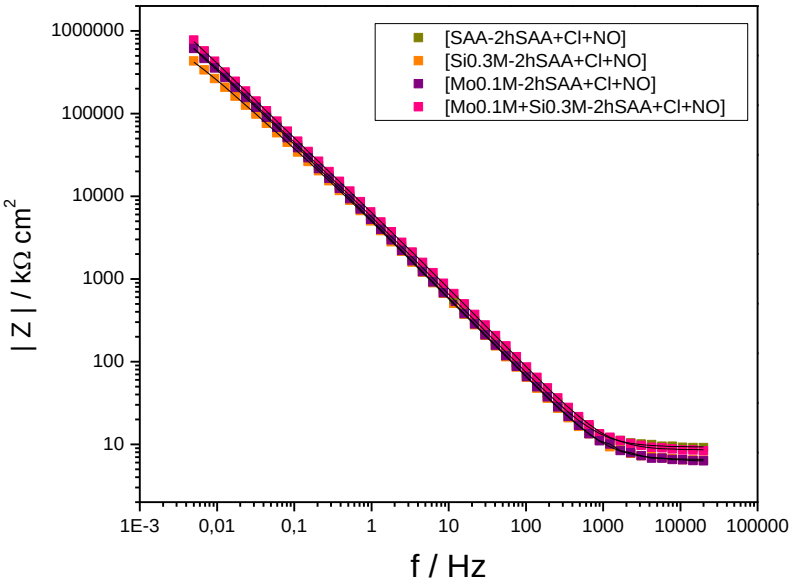


Figura 32: Diagrama de Bode: Log Zmódulo vs Log frecuencia para las condiciones con nitritos.

Tabla 8: Parámetros optimizados que ajustan los datos de la Figura 30, Figura 31y Figura 32 al circuito equivalente de la Figura 14.

	SAA-2hSAA+Cl+NO	**Si0.3M-2hSAA+Cl+NO**	**Mo0.1M-2hSAA+Cl+NO**	**Mo0.1+Si0.3-2hSAA+Cl+NO**
$R_s/\Omega cm^2$	9.3	6.5	6.9	8.5
$Q_o/\mu\Omega^{-1}cm^{-2}S^N$	29.9	34.8	33.1	25.7
n_o	0.95	0.95	0.95	0.95
$R_o/k\Omega cm^2$	62.7	66.2	77.5	33.7
$Q_{dl}/\mu\Omega^{-1}cm^{-2}S^N$	5.3	9.5	4.4	5.1
n_{dl}	0.76	0.67	0.75	0.76
$R_t/k\Omega cm^2$	1652	1398	1967	5437
Chi square	0.001	0.001	0.001	0.002

6.2.2 Resistencia a la polarización (Rp)

En la Tabla 9 se presentan los resultados obtenidos por la técnica Rp. Se realizaron 3 ensayos para cada condición. Los valores de Rp mayores a 100 $k\Omega cm^2$ indican que el acero se encuentra en estado pasivo, mientras que valores inferiores a 10 $k\Omega cm^2$ manifiestan un estado activo (38). En la condición [SAA-2hSAA+Cl] el Rp es de 66 $k\Omega cm^2$ lo que puede indicar que los iones cloruro desestabilizan la película pasiva.

Tabla 9: Resultados de los ensayos de resistencia a la polarización para cada condición.

Condición	Pretratamiento 24 h	Solución	Rp / $k\Omega cm^2$	Estado
Mo0.1M-2hSAA+Cl	**Mo0.1M**	SAA + Cl^-	>100	Pasivo
Mo0.1M+Si0.3-2hSAA+Cl	**Mo0.1M+Si0.3M**	SAA + Cl^-	>100	Pasivo
Mo0.1M-2hSAA+Cl+NO	**Mo0.1M**	SAA + Cl^- + NO_2	>100	Pasivo
Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl+NO	**Mo0.1M+Si0.3M**	SAA + Cl^- + NO_2	>100	Pasivo
SAA-2hSAA+Cl	**SAA**	SAA + Cl^-	66±11	Transición pasivo-activo

6.2.3 Ensayo de picado

En la Figura 33 se observan las curvas obtenidas a partir de los ensayos de picado realizados para las condiciones estudiadas en presencia de cloruro y sin nitrito. En todas las condiciones se observa una región donde la corriente se mantiene constante con el barrido de potencial, llamada región de pasividad, y luego una zona de aumento en la corriente a potencial constante o potencial de picado. En la Tabla 10 se presentan algunos parámetros electroquímicos característicos, como la corriente de pasividad ipas, el potencial de picado Epic y el OCP.

Como ya sabemos, a mayores valores de Epic hay una mayor resistencia a la corrosión por picado (10). Además, menores valores de ipas indican una película pasiva más estable y resistente (4). La condición [SAA] presenta el valor más bajo de Epic y una corriente de pasividad superior al resto de las condiciones, lo que indica una resistencia mucho menor de la película pasiva frente a un ambiente agresivo.

Las tres condiciones: [Si0.3M-2hSAA+Cl], [Mo0.1M-2hSAA+Cl] y [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl] presentan buena resistencia al ataque localizado con Epic mayores a 300 mV junto a valores de ipas un orden de magnitud menores respecto de SAA.

Por último, en ninguna de las condiciones se observa repasivación de las picaduras luego de invertir el barrido.

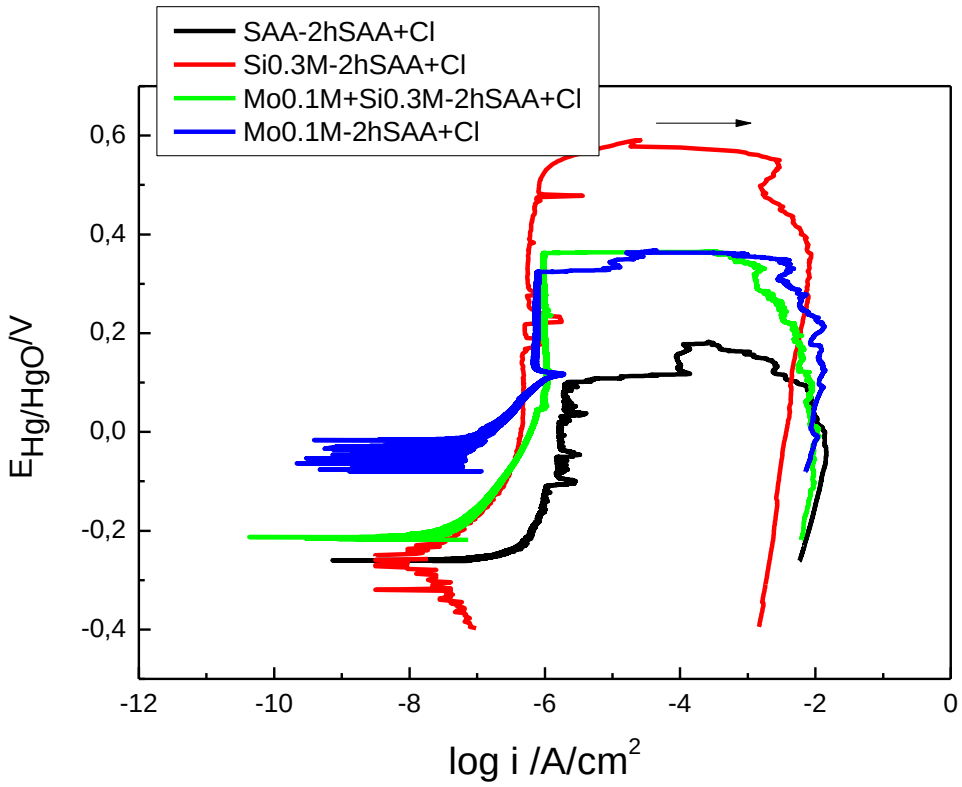


Figura 33: Curvas de polarización anódica para acero al carbono en las condiciones [SAA], [Si0.3M], [Mo0.1M] y [Mo0.1M+Si0.3M] expuestas 2 h a cloruros sin nitritos. Velocidad de barrido: 0.1 mV.s^{-1}.

Tabla 10: Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los ensayos de picado mostrados en la Figura 33.

Condición	OCP / mV	Epic / mV	ipas / µA cm^{-2}
SAA-2hSAA+Cl	-325 ± 82	34 ± 108	2.3 ± 0.8
Si0.3-2hSAA+Cl	−338 ± 62	599 ± 87	0.8 ± 0.5
Mo0.1M-2hSAA+Cl	-138 ± 45	353 ± 45	1.1 ± 0.6
Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl	-200 ± 54	342 ± 28	0.7 ± 0.2

En la Figura 34 se observan las curvas obtenidas a partir de los ensayos de picado realizados para las condiciones estudiadas en presencia de cloruros con nitritos. En todas las condiciones se observa una región donde la corriente se mantiene constante con el barrido de potencial, llamada región de pasividad y luego una zona de aumento en la corriente a potencial constante o potencial de picado. En la Tabla 11 se pueden ver los parámetros electroquímicos obtenidos para cada curva. Todas las condiciones presentan un valor de Epic mayor a 500 mV con corrientes de pasividad similares a la condición [SAA-2hSAA+Cl+NO].

Nuevamente, en ninguna condición se observa repasivación. Esto coincide con lo observado por otros autores que han concluido que es necesaria una concentración de nitritos de 0.2mol/L para lograr la repasivación (39).

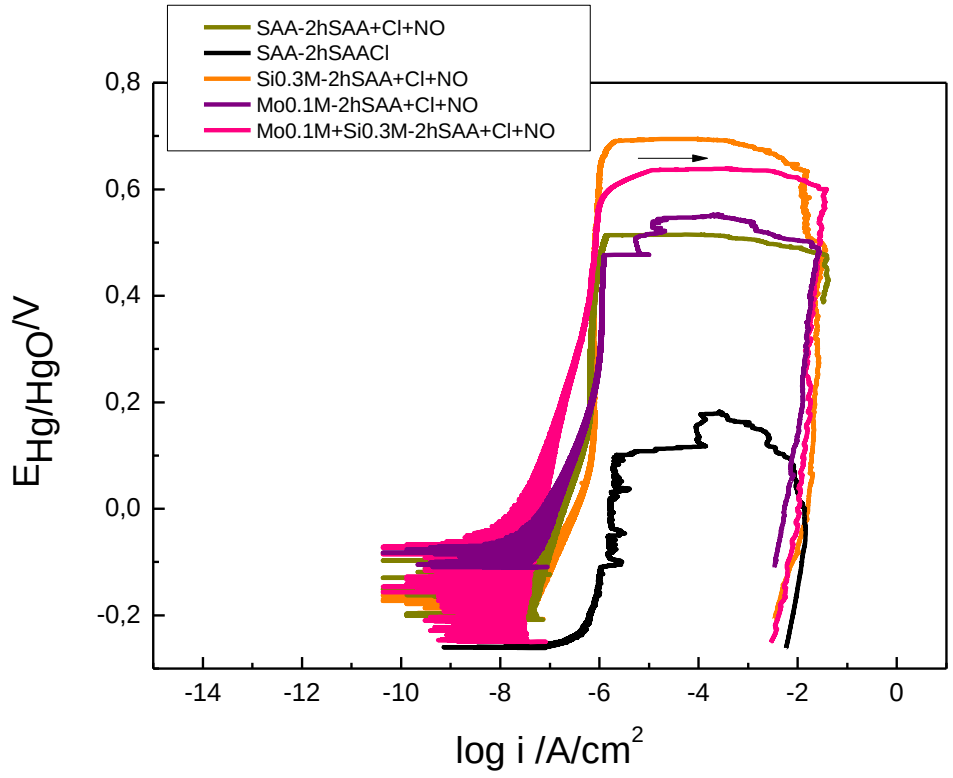


Figura 34: Curvas de polarización anódica para acero al carbono en [SAA] expuesta 2 h a cloruros sin nitritos y en [SAA], [Si0.3M], [Mo0.1M] y [Mo0.1M+Si0.3M] expuestas 2h a cloruros con Nitritos. Velocidad de barrido: 0.1 mV.s^{-1}.

Tabla 11: Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los ensayos de picado mostrados en la Figura 34.

Condición	[NO_2] /mol L^{-1}	OCP / mV	Epic / mV	ipas / µA cm^{-2}
SAA-2hSAA+Cl	0	-325 ± 82	34 ± 108	2.3 ± 0.8
SAA-2hSAA+Cl+NO	0.1	-199 ± 35	567 ± 87	0.7 ± 0.2

Si0.3-2hSAA+Cl+NO	0.1	-245 ± 29	669 ± 62	0.6 ± 0.1
Mo0.1M-2hSAA+Cl+NO	0.1	-141 ± 28	558 ± 94	1.4 ± 1.1
Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl+NO	0.1	-227 ± 16	641 ± 42	0.5 ± 0.3

Se muestran a continuación las fotografías y micrografías de los electrodos después de realizarles el ensayo de picado para cada condición

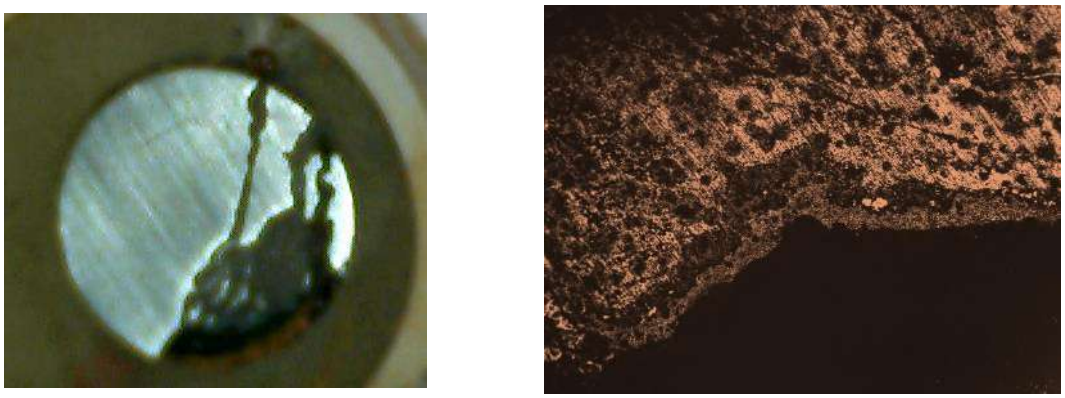


Figura 35: Fotografía y fotomicrografía (50X) de acero al carbono ensayado en la condición [Mo0.1M-2hSAA+Cl]

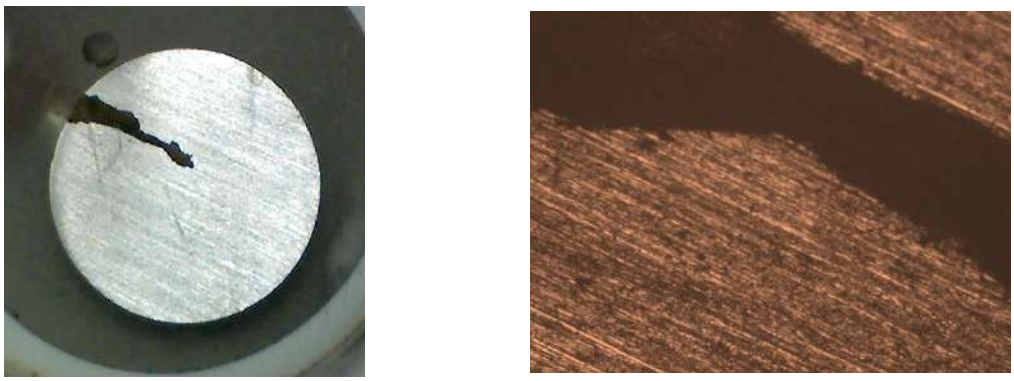


Figura 36: Fotografía y fotomicrografía (50X) de acero al carbono ensayado en la condición [Mo0.1M-2hSAA+Cl+NO]

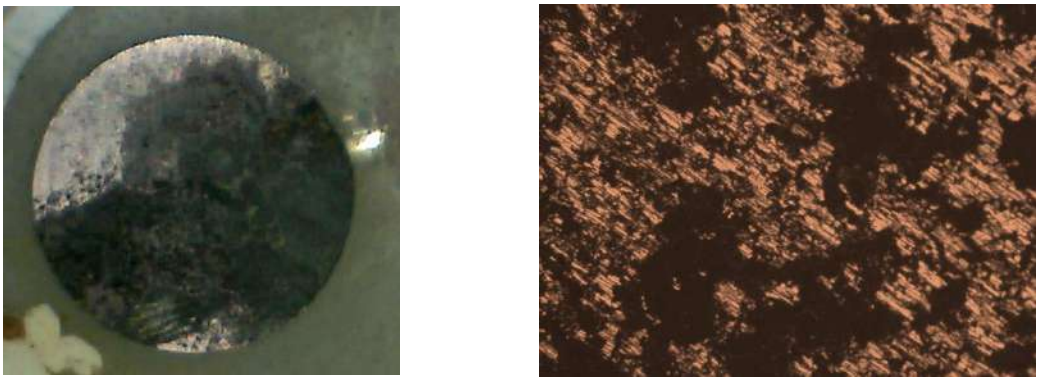


Figura 37: Fotografía y fotomicrografía (50X) de acero al carbono ensayado en la condición [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl]

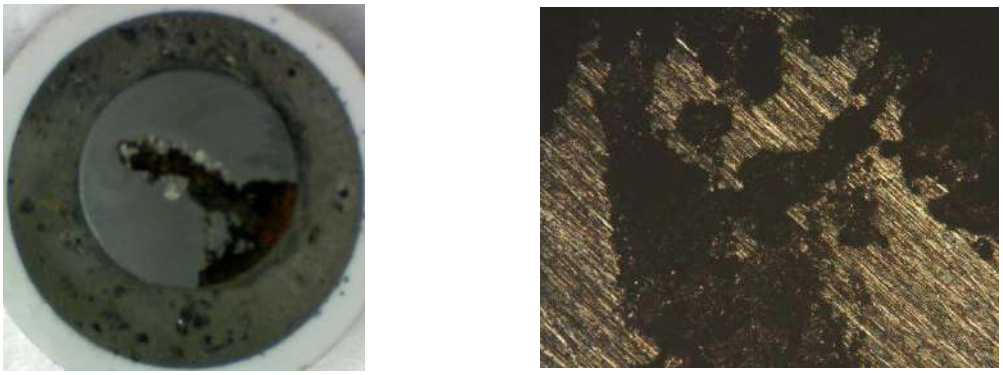


Figura 38: Fotografía y fotomicrografía (50X) de acero al carbono ensayado en la condición [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl+NO]

En la Figura 39, Figura 40 y Figura 41 se observan microscopías extraídas de investigaciones anteriores (23,40).

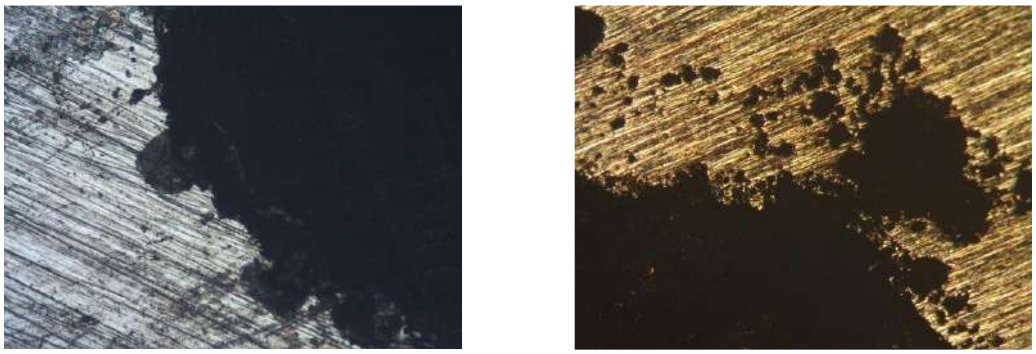


Figura 39: Fotomicrografía (50x) de acero al carbono en [SAA-2hSAA+Cl] (izquierda) y [SAA-2hSAA+Cl +NO] (derecha).

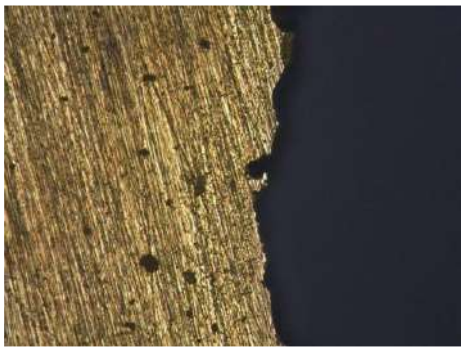


Figura 40: Fotomicrografía (50x) de electrodo evaluado en condición [Si0.3M-2hSAA+Cl].

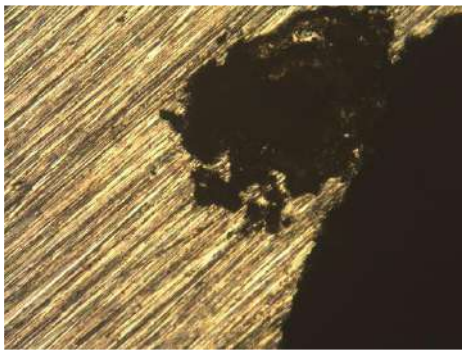


Figura 41: Fotomicrografía de electrodo evaluado en condición [Si0.3M-2hSAA+Cl+NO].

6.2.4 Pérdida de peso

En la Tabla 12 se presentan los resultados del ensayo de pérdida de peso obtenidos después de 60 días. Se indican valores de % de índice de inhibición promedio para cada condición evaluada en cloruros. Las condiciones [Mo0.1M-60dSAA+Cl] y [Si0.3M-60dSAA+Cl] presentaron valores de inhibición mayores al 70% respecto a la condición blanco [SAA-60dSAA+Cl]. La condición [Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl] presenta un porcentaje de inhibición cercano al 90% respecto a [SAA-60dSAA+Cl] lo que indica un efecto sinérgico de ambos iones a tiempos largos.

Tabla 12: Resultados del ensayo de pérdida de peso para todas las condiciones sin nitritos.

Condición	**Morfología del ataque**	**ΔMProm (mg)**	**índice inh. prom %**
SAA-60dSAA+Cl	Localizado	158.7 ± 25.1	-
Si0.3M-60dSAA+Cl	Localizado	41.2 ± 12.9	74.0
Mo0.1M-60dSAA+Cl	Localizado	28.8 ± 13.8	81.8

Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl	Localizado	17.1 ± 4.7	89.2

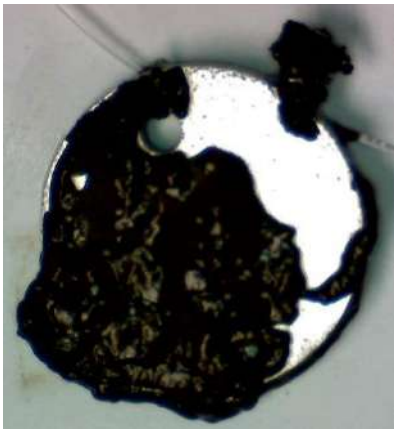
En la Tabla 13 se presentan los valores de inhibición para las condiciones con nitritos. En la condición [SAA-60dSAA+Cl+NO] se observa un gran aumento en el índice de inhibición respecto de la condición sin nitritos. Los porcentajes de inhibición en presencia de nitritos siempre son mayores al 90%, esto corrobora el efecto inhibidor de la corrosión que tienen los nitritos. Sin embargo, en [SAA-60dSAA+Cl+NO] se observa ataque localizado, lo que puede resultar muy peligroso para estructuras de hormigón armado, ya que pueden conducir a la perforación de las barras de refuerzo. Luego, las condiciones [Si0.3M-60dSAA+Cl+NO] y [Mo0.1M-60dSAA+Cl+NO] presentaron un leve ataque localizado con un 99.2% y 98.9% de inhibición respectivamente. Por último, en la condición de la mezcla [Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl+NO] no se observó ataque después de los 60 días, alcanzando un nivel de inhibición cercano al 100%. Por lo tanto, se observa un efecto sinérgico entre molibdatos y silicatos a tiempos largos de exposición.

Tabla 13: Resultados del ensayo de pérdida de peso para todas las condiciones con nitritos.

Condición	**Morfología del ataque**	**ΔMProm (mg)**	**índice inh prom %**
SAA-60dSAA+Cl+NO	Localizado	9.2 ± 7.0	93.1
Si0.3M-60dSAA+Cl+NO	Leve ataque localizado	1.2 ± 0.5	99.2
Mo0.1M-60dSAA+Cl+NO	Leve ataque localizado	1.7 ± 1.1	98.9
Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl+NO	No se observó ataque	0.2 ± 0.1	99.9

Los datos de las condiciones [SAA-60dSAA+Cl], [Si0.3M-60dSAA+Cl], [SAA-60dSAA+Cl+NO] y [Si0.3M-60dSAA+Cl+NO] fueron extraídos de trabajos previos (23,40).

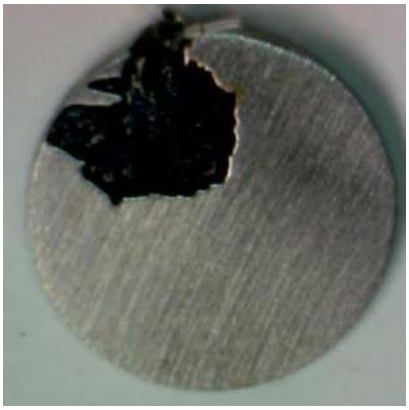
Se presentan las fotografías de los cupones antes [A] y después [B] de la limpieza química para cada condición.



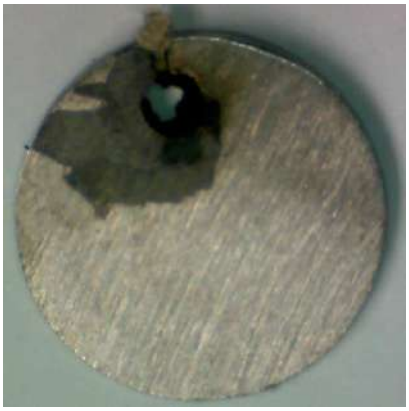
[A]

[B]

Figura 42: Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en la condición [SAA-60dSAA+Cl]; antes [A] y después [B] de la limpieza química.



[A]



[B]

Figura 43: Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en la condición [Si0.3M-60dSAA+Cl]; antes [A] y después [B] de la limpieza química.

[A]

[B]

Figura 44: Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en la condición [SAA-60dSAA+Cl+NO]; antes [A] y después [B] de la limpieza química.

[A]

[B]

Figura 45: Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en la condición [Si0.3M-60dSAA+Cl+NO]; antes [A] y después [B] de la limpieza química.

[A]

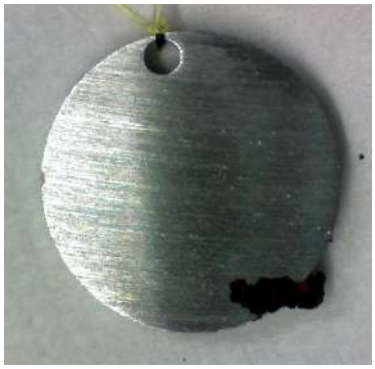
[B]

Figura 46: Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en la condición [Mo0.1M-60dSAA+Cl]; antes [A] y después [B] de la limpieza química.

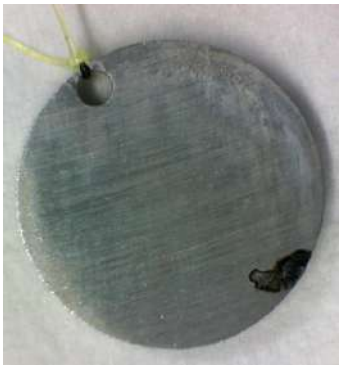
[A]

[B]

Figura 47: Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en la condición [Mo0.1M-60dSAA+Cl+NO]; antes [A] y después [B] de la limpieza química.

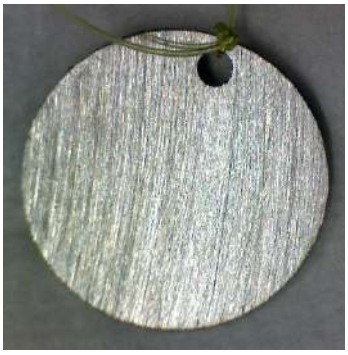


[A]

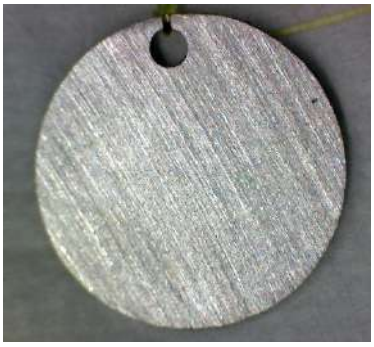


[B]

Figura 48: Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en la condición [Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl]; antes [A] y después [B] de la limpieza química.



[A]



[B]

Figura 49: Fotografías de los cupones ensayados a 60 días en la condición [Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl+NO]; antes [A] y después [B] de la limpieza química.

6.2.5 Espectroscopia Raman

En la Figura 50 y Figura 51 se presentan los resultados del análisis Raman de los productos de corrosión sobre los cupones luego del ensayo de pérdida de peso. Al realizar pretratamientos en los cupones se espera un cambio en la composición de los productos de corrosión, esto se traduce en un espectro con picos en distintas posiciones y de diferentes intensidades.

En la Figura 50 se presenta el espectro de los productos de corrosión de [SAA-60dSAA+Cl], [Mo0.1M-60dSAA+Cl], [Si0.3M-60dSAA+Cl] y [Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl].

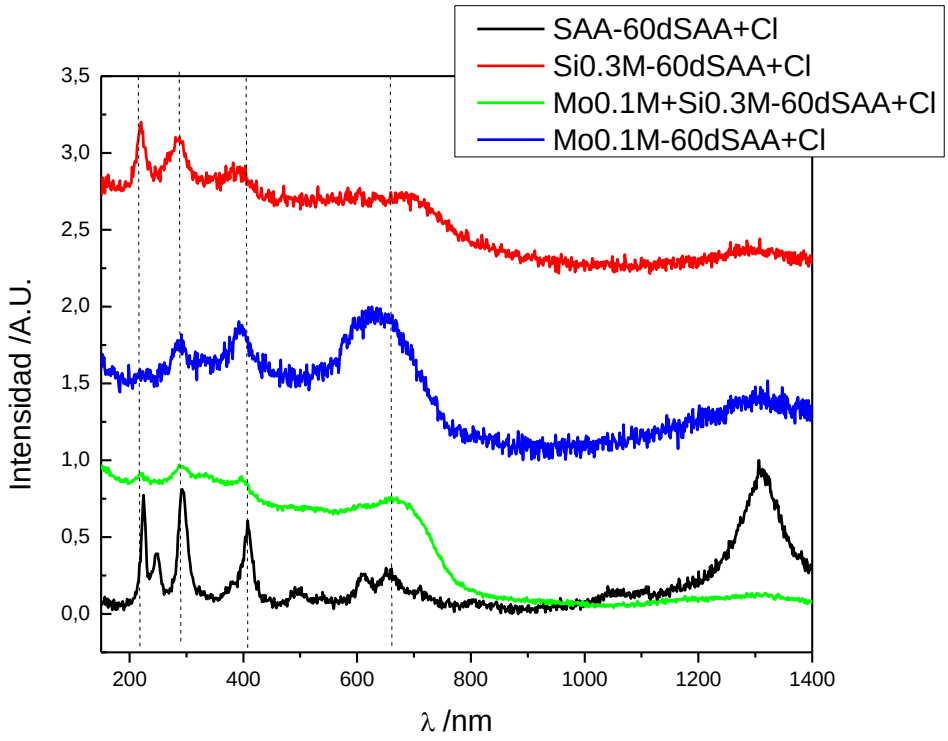


Figura 50: Análisis Raman de los cupones pretratados con las distintas soluciones, evaluados en [SAA] con cloruros.

La espectroscopia Raman del cupón evaluado en [SAA-60dSAA+Cl], muestra bandas características asignadas a la presencia de oxo-hidróxidos de hierro (41). Esta es la condición tomada como caso base para comparar los demás resultados obtenidos (blanco). En este espectro, las bandas que se presentan indican la presencia de α-FeOOH (220; 280; 395 cm^{-1}), y/o α-Fe_2O3 (484, 1317) y -FeOOH (245 cm^{-1}), y magnetita (680 cm^{-1}).

Los espectros Raman de los cupones pretratados con iones silicato y molibdato solos y en conjunto registraron el triplete característico del óxido férrico α-FeOOH (220; 280; 395 cm^{-1}) y magnetita (680 cm^{-1}). No se observaron bandas asociadas a la presencia de compuestos de silicio, ni molibdeno (Tabla 5).

En la Figura 51 se presentan los espectros de los productos de corrosión de [SAA-60dSAA+Cl+NO], [Si0.3M-60dSAA+Cl+NO], [Mo0.1-60dSAA+Cl+NO]. La condición [Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl+NO] no presentó ataque y esta técnica no tiene la sensibilidad apropiada para evaluar películas pasivas ya que son muy delgadas.

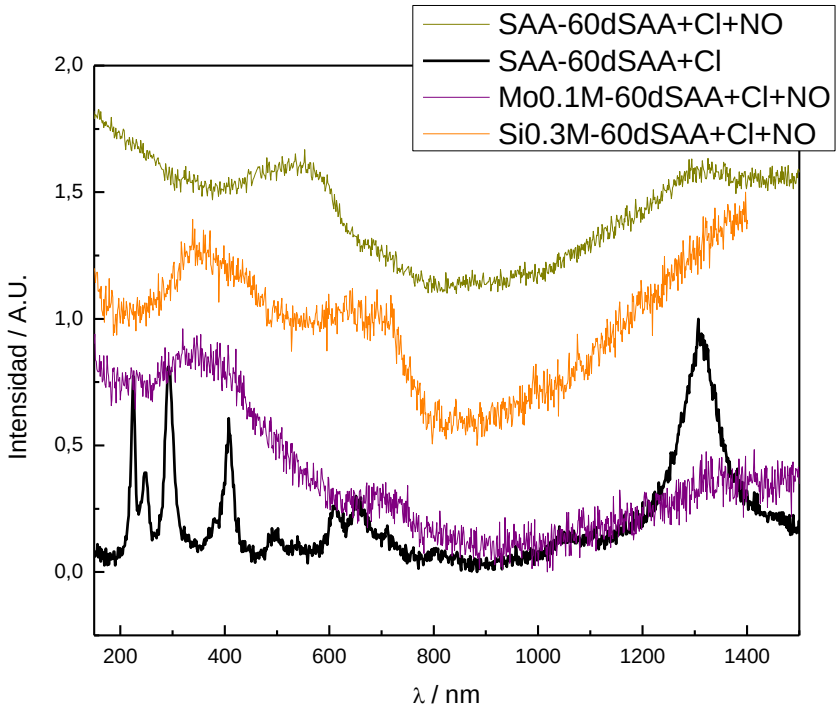


Figura 51: Análisis Raman de los cupones pretratados con las distintas soluciones, evaluados en [SAA] en presencia de cloruros, con y sin inhibidor.

En la Figura 51 las bandas características a los oxo-hidróxidos de hierro en presencia de nitritos no se observan. Por lo que los productos de corrosión que se forman son diferentes. La presencia de bandas anchas se asocia a la presencia de compuestos amorfos. No se observaron bandas asociadas a la presencia de compuestos de silicio, ni molibdeno (Tabla 5).

7 Discusión de Resultados

Se analizan y comparan los resultados obtenidos, con el objetivo de evaluar el efecto inhibidor de dos pretratamientos: uno a base de molibdatos y otro que combina molibdatos con silicatos, sobre la corrosión del acero en solución alcalina. Para interpretar los resultados, se toman como referencia trabajos previos en los que se evaluó el comportamiento del acero con un pretratamiento a base de silicatos [Si0.3M]. El medio de ensayo fue una solución de pH=13 que simula la solución contenida en los poros del hormigón.

El estudio de la película pasiva formada por los diferentes pretratamientos se llevó cabo mediante voltametrías cíclicas y ensayos Mott-Schottky. En todas las condiciones evaluadas el acero se pasiva, y en los voltagramas se observan variaciones en la posición e intensidad de los picos anódicos y catódicos, que indican cambios en la composición de la película pasiva. Además, en todos los casos, las corrientes medidas en la región de pasividad son menores a 70 $\mu A/cm^2$. Las diferencias en la posición e intensidad de los picos anódicos y catódicos, y las conductas diferentes del acero con el número de ciclos en las distintas condiciones evaluadas indican que, los iones presentes en la solución durante el pretratamiento modifican la película pasiva.

El ensayo Mott-Schottky permitió estudiar la capa pasiva que se forma luego de 24 h al OCP en las distintas soluciones pretratantes. En todos los casos se observó un comportamiento de la capa pasiva tipo dúplex y de semiconductor tipo n. Las condiciones [Si0.3M], [Mo0.1M] y [Mo0.1M+Si0.3M] presentan valores de Nd menores respecto a [SAA], esto indica que las películas pasivas formadas en contacto con iones silicato y molibdato, o ambos iones en conjunto, presentan una menor cantidad de defectos respecto de la condición blanco. El pretratamiento con molibdatos [Mo0.1M] presenta valores más altos de $1/C^2$, que se corresponde con bajos valores de C_{sc} y sugiere la presencia de una región de carga espacial con mayor espesor asociada a una película más gruesa y protectora (20,21,37).

Para estudiar la resistencia a la corrosión de las superficies pretratadas en las distintas condiciones, estas se expusieron al efecto de los iones cloruro durante 2 h al OCP. Luego se llevaron a cabo ensayos de resistencia a la polarización, impedancia electroquímica y ensayos de picado. Para complementar los ensayos electroquímicos a tiempos cortos, se realizaron ensayos de pérdida de peso a 60 días. Finalmente se obtuvieron los espectros Raman de los productos de corrosión formados luego de los ensayos de pérdida de peso.

Luego de exponer a la solución de poros contaminada con cloruros, los ensayos de Rp indicaron un estado pasivo para el acero en todas las condiciones. Sin embargo, en la condición [SAA-2hSAA+Cl], la película se encuentra desestabilizada por los iones cloruro. Los ensayos de impedancia electroquímica indican que todas las condiciones presentaron un comportamiento que revela la presencia de una capa pasiva. En todos los casos, los valores de n son cercanos a 1 y Q_0 tiende a 50 $\Omega F.cm^{-2}$ lo que sugiere un comportamiento casi ideal de la respuesta capacitiva asociada a la presencia de una capa pasiva protectora en cada una de ellas (21). Pero en la condición [SAA-2hSAA+Cl] se observaron los valores de Rt y Ro más bajos, lo que indica una película más porosa y menos protectora a la corrosión localizada. El ensayo de picado presentó el valor más bajo de Epic y una corriente de pasividad superior al resto de las condiciones, lo que indica una resistencia mucho menor de la película pasiva frente a un ambiente agresivo. En el

ensayo de pérdida de peso, a tiempos largos, se observó ataque localizado y la mayor pérdida de peso. Los espectros Raman de los productos de corrosión presentaron bandas características asignadas a la presencia de oxo-hidróxidos de hierro. Este comportamiento es el esperado ya que la relación $[Cl^-]/[OH^-]=3$ (12,15).

Los tres pretratamientos evaluados [Si0.3M-2hSAA+Cl], [Mo0.1M-2hSAA+Cl] y [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl] presentaron un incremento de los valores de Rt y Ro, junto a valores de picado mayores a 300 mV y corrientes de pasividad similares. Esto indica que se desarrolla una película pasiva más compacta y protectora en todos los casos. Sin embargo, la condición [Si0.3M-2hSAA+Cl] presenta valores de Ro muy altos lo que puede deberse a la presencia de una película pasiva con una composición química muy diferente a la que se desarrolla en [Mo0.1M-2hSAA+Cl] o [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl]. Los resultados de los ensayos de pérdida de peso presentan porcentajes de inhibición superiores al 70% en todos los casos, siendo el orden el siguiente: %I [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl] > %I [Mo0.1M-2hSAA+Cl] > %I [Si0.3M-2hSAA+Cl]. A tiempos largos de ensayo, el índice de inhibición para [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl] fue cercano al 90% superando el resto de las condiciones. Sin embargo, en todos los casos se detectó ataque localizado. En los espectros Raman no se observaron bandas asociadas a la presencia de compuestos de silicio o molibdeno, pero si a la presencia de oxo-hidróxidos de hierro y magnetita.

Para estudiar la resistencia a la corrosión de las superficies pretratadas en presencia de nitritos y cloruros, las distintas condiciones se expusieron al efecto combinado de ambos iones durante 2 h al OCP. Luego se llevó a cabo la misma secuencia de ensayos electroquímicos ya mencionados en presencia de cloruros. También se completaron estos ensayos a tiempos cortos con ensayos de pérdida de peso a 60 días, y luego se obtuvieron los espectros Raman de los productos de corrosión obtenidos. La concentración seleccionada de nitritos fue la mitad de la dosis recomendada en la bibliografía, siendo la relación $[Cl^-]/[NO_2^-]=3$ (20).

En presencia de nitritos, todas las condiciones estudiadas presentaron valores de resistencia a la polarización mayores a 100 $k\Omega cm^2$. En todos los casos se observó un comportamiento capacitivo propio de películas pasivas protectoras y valores de Ro un orden de magnitud mayores a los medidos en [SAA-2hSAA+Cl], con Rt mayores a 1000 $k\Omega cm^2$. Todas las condiciones presentan un valor de Epic mayor a 500 mV con corrientes de pasividad similares a la condición [SAA-2hSAA+Cl+NO] y menores a la medida en [SAA-2hSAA+Cl]. En presencia de nitritos los porcentajes de inhibición siempre fueron mayores al 90% en todos los casos, siendo el orden el siguiente: %I [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl+NO] > %I [Mo0.1M-2hSAA+Cl+NO] > %I [Si0.3M-2hSAA+Cl+NO] > [SAA-2hSAA+Cl+NO]. Sin embargo, es en la condición [Mo0.1M+Si0.3M-2hSAA+Cl+NO] en la única que se observó la ausencia de ataque localizado. La espectroscopia Raman sobre las condiciones en las que se observaron productos de corrosión, no presentaron las bandas características de los oxo-hidróxidos de hierro, por lo que los productos de corrosión que se forman son diferentes. No se observaron bandas asociadas a la presencia de compuestos de silicio, ni molibdeno.

De los resultados obtenidos se observa que el pretratamiento más eficiente fue [Mo0.1M+Si0.3M], tanto en ausencia como en presencia de iones nitrito, por lo que se observa

un efecto sinérgico entre ambos iones. Este pretratamiento en combinación con iones nitrito en dosis de 0.1 mol L^{-1} en la solución de poros conduce a la ausencia de ataque localizado.

8 Evaluación Económica

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 (42).

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.

La huella de carbono del cemento es un aspecto importante a considerar, ya que su producción requiere un alto consumo energético. Este proceso representa una de las principales fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero dentro del sector industrial. Además, se han identificado emisiones significativas de partículas, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles y metales pesados como el mercurio, lo que puede generar impactos negativos en el ambiente y en la salud humana (43). Por este motivo, resulta fundamental buscar alternativas que permitan reducir el impacto ambiental y fomentar un desarrollo más sostenible.

Para reducir la huella de carbono, se pueden aplicar distintas estrategias, como mejorar la eficiencia en la producción de cemento, por ejemplo, usando hornos de calcinación que consumen menos energía. También se puede disminuir el uso de cemento incorporando materiales alternativos, aprovechar fuentes de energía renovables, reducir el contenido de Clinker en las mezclas y emplear métodos de protección de la corrosión, como inhibidores, ecológicos y no tóxicos que a su vez garanticen la durabilidad del hormigón armado (43).

El molibdato de sodio es un inhibidor de la corrosión eficaz en metales como el hierro y el acero. En comparación con otros inhibidores tradicionales, como el nitrito, destaca por su menor toxicidad y bajo impacto ambiental. Esto lo convierte en una alternativa atractiva para industrias que buscan minimizar su huella ecológica. Además de su efectividad y versatilidad, el uso de molibdatos permite reducir riesgos para la salud proporcionando un método de control de la corrosión seguro y eficiente. Sin embargo, su implementación requiere considerar factores clave como el costo, condiciones operativas óptimas y gestión de residuos (44).

En este contexto, se propone realizar una evaluación comparativa del costo económico asociado al uso de inhibidores de corrosión como nitrito, silicato y molibdato, considerando concentraciones equivalentes a las utilizadas en los ensayos realizados.

Según *Marbe Química* (45), los precios de los compuesto por 1000 g son los siguientes:

- $NaNO_2$: 47,60 USD
- $Na_2SiO_3.5H_2O$: 36,50 USD
- $Na_2MoO_42H_2O$: 522 USD

Los costos estimados por litro de solución se detallan a continuación:

Tabla 14: Costos de los compuestos inhibidores en proporción a un litro de solución.

Compuesto	Concentración [mol L^{-1}]	Masa necesaria [g]	Costo estimado [USD]
$NaNO_2$	0.2 (óptima)	13.80	0.66
$Na_2SiO_3.5H_2O$	0.3	63.64	2.32
$Na_2MoO_42H_2O$	0.1	24.20	12.63

Nota: La solución que contiene la mezcla de molibdato y silicato [Mo0.1M+Si0.3M] tiene asociado el costo de la suma de ambos compuestos en la misma concentración (14.95 USD).

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.

Como se observa en la Tabla 14 el costo asociado a las soluciones que contienen molibdato y/o silicato es superior al de la solución con nitrito únicamente. Por lo cual, económicamente el nitrito es más rentable. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el método de aplicación es diferente en cada caso.

El nitrito se incorpora directamente en la mezcla del hormigón, lo que implica el uso de una cantidad considerable por metro cúbico. En cambio, el esquema de protección con molibdato se basa en un recubrimiento superficial sobre las barras de acero, donde la cantidad total requerida sería mucho menor.

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.

A continuación, se hace el cálculo estimado de los costos para los inhibidores molibdato en comparación con los nitritos teniendo en cuenta su método de aplicación. El cálculo se realiza para una columna de hormigón armado, utilizando la norma CIRSOC (46):

- 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
- Relación agua/cemento: 0.5

Nota: Se realiza la comparación con el inhibidor molibdato debido a que es más caro que el silicato. Por lo tanto, la comparación es válida ambos pretratamientos.

Si utilizamos 350 Kg de cemento/m^3 de hormigón (46), la cantidad de agua es:

$$Agua = 350\frac{Kg}{m^3} * \ 0.5 = 175\frac{Kg}{m^3} \div 1\frac{Kg}{L} = 175\frac{L}{m^3}$$

Ecuación 28

Para una columna de 0.045 m^3 se utilizan 7.9 L de agua. Se calcula la cantidad de nitrito (0.2 mol L^{-1}) necesaria:

$$0.2\ \frac{mol}{L} * \ 7.9\ L = 1.58\ moles\ de\ nitrito$$

Ecuación 29

En contraste, si calculamos el área superficial de cada varilla y lo multiplicamos por la cantidad total:

$$Asup = \pi * 0.012\ m * 2\ m = 0.075\ m^2$$

Ecuación 30

$$Asuptotal = 0.075\ m^2 * 8\ varillas = 0.6\ m^2$$

Ecuación 31

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

$$0.6\ m^2 * 0.001\ m = 0.0006\ m^3 = 0.6\ L$$

Ecuación 32

La cantidad de moles de molibdato (Mo0.1M) necesarios para 0.6 L de solución son:

$$0.6\ L * 0.1\frac{mol}{L} = 0.06\ moles\ de\ molibdato$$

Ecuación 33

El costo asociado a cada inhibidor se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 15: Costos estimados para los métodos de inhibición con iones molibdato y nitrito.

Compuesto	Cantidad [mol]	Masa necesaria [g]	Precio [USD]
$NaNO_2$	1.58	109	5.2
$Na_2MoO_42H_2O$	0.06	14.5	7.6

Como podemos observar en la Tabla 15 los costos asociados a la cantidad requerida de inhibidores molibdato o silicato para cada método es similar. Sin embargo, los inhibidores alternativos como molibdato o silicato permiten desarrollar métodos de control de la corrosión más sustentables y menos contaminantes. Además, al contribuir a prolongar la vida útil de las estructuras, podrían reducir significativamente los costos asociados a reparaciones y prevenir accidentes a largo plazo.

El estudio de métodos alternativos como inhibidores de corrosión resulta, por lo tanto, fundamental para avanzar hacia estrategias más seguras, duraderas y ambientalmente aceptables.

9 Conclusiones

- La presencia de silicatos y/o molibdatos modifica la composición de la película pasiva que se genera en la superficie de las barras de acero. Para evaluar en más detalle los cambios en la composición será necesario realizar estudios complementarios.

- En todas las condiciones estudiadas se formó una película pasiva sobre el acero, con comportamiento de tipo dúplex, compuesta por una capa interna y otra externa de óxidos, con comportamiento de semiconductor tipo n. Las películas formadas en los pretratamientos [Si0.3M], [Mo0.1M] y [Mo0.1M+Si0.3M] presentaron un menor número de defectos en comparación con [SAA], lo que indica una película pasiva más ordenada y con menos defectos.

- En la condición [SAA-2hSAA+Cl], el acero se pasiva. Sin embargo, la película se encuentra desestabilizada por los iones cloruro, con valores de Rp menores a 100 $k\Omega cm^2$ y baja resistencia al ataque localizado. El ensayo de pérdida de peso a tiempos largos indica que es la condición que sufre mayor grado de ataque.

- Las películas pasivas formadas con los pretratamientos [Mo0.1M], [Si0.3M] y [Mo0.1M+Si0.3M] y expuestas al efecto de los iones cloruro, presentan valores de Rp y Rt mayores a 100 $k\Omega cm^2$, con buena resistencia al picado, y valores de índice de inhibición superiores al 70% en ensayos de pérdida de peso. La condición [Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl] presenta un valor cercano a 90% superando el resto de las condiciones.

- En presencia de cloruros y nitritos, todos los pretratamientos presentan muy buena resistencia a la corrosión, con valores de Rp mayores a 100 $k\Omega cm^2$ y Rt mayores a 1000 $k\Omega cm^2$, con muy buena resistencia al ataque localizado, y con valores de índice de inhibición mayores a 90 %, a tiempos largos de exposición. Además, la condición [Mo0.1M+Si0.3M-60dSAA+Cl+NO] fue la única que no presenta ataque localizado.

- El pretratamiento de la mezcla [Mo0.1M+Si0.3M] aumenta el nivel de protección en comparación con los otros. Se observa un efecto sinérgico al combinar [Mo0.1M] y [Si0.3M] tanto en solución con cloruros, como en presencia de iones cloruro e iones nitrito.

- Se ha logrado un recubrimiento protector, que permite reducir la dosis de un inhibidor tóxico a la mitad de la dosis recomendada, y obtener una excelente resistencia a la corrosión localizada.

10 Trabajo a Futuro

- Realizar espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para evaluar la composición de las películas pasivas formadas en los pretratamientos de iones molibdato y/ silicato [Mo0.1M], [Si0.3M] y [Mo0.1M+Si0.3M] con y sin la presencia de cloruro y nitrito.

- Estudiar variantes en la concentración y composición de los pretratamientos para lograr mayor resistencia al ataque localizado en presencia de iones cloruro.

- Evaluar la resistencia a la corrosión reduciendo la dosificación de iones nitrito. Evaluar qué niveles de silicato y molibdato permitirían llevar la concentración de iones nitrito a la mitad de la dosis recomendada brindando una adecuada protección.

- Evaluar la efectividad del mejor esquema de protección [Mo0.1M+Si0.3M] en morteros (pretratamiento en barra + nitrito en mortero).

11 Referencias

1. Bonilla Mieles AF. Efectividad de los Inhibidores de Corrosión en el Hormigón Armado [PhD Thesis]. Universidad Politécnica de Madrid; 2023.

2. Pérez MA, editor. Aplicaciones avanzadas de los materiales compuestos en la obra civil y la edificación. 1st ed. OmniaScience; 2014.

3. Balzamo H, Bascoy DA, Bonavetti, Viviana Lidia. Ese material llamado hormigón. 2da. ed. Carrasco, Buenos Aires: Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón; 2012.

4. Roberge PR. Handbook of corrosion engineering. New York, NY: McGraw-Hill; 2000. 1139 p. (McGraw-Hill handbooks).

5. Gómez PS. INHIBIDORES EN EL INICIO Y PROPAGACIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN EL HORMIGÓN ARMADO. 20 de junio de 2011;

6. Yohai L, Valcarce MB, Vázquez M. Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars. Electrochimica Acta. junio de 2016;202:316-24.

7. Duffó GS, Farina SB. Corrosión en estructuras de hormigón armado: Un fenómeno bien conocido pero que aún sigue causando considerables daños. noviembre de 2019 [citado 9 de junio de 2025]; Disponible en: https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/160885

8. Gani MSJ. Cement and Concrete. London: Chapman & Hall; 1997.

9. Hewlett PC, editor. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4.ª ed. London: Arnold; 1998.

10. Jones DA. Principles and Prevention of Corrosion. Prentice Hall; 1996.

11. Lock AU, Tang ID. Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión. Revista de Química. junio de 1988;II(1).

12. National Physical Laboratory. The Corrosion of Steel in Concrete – Basic Understanding, Monitoring and Corrosion Control Methods [Internet]. Teddington, UK: National Physical Laboratory; 2020. (Guides to Good Practice in Corrosion Control). Report No.: 9. Disponible en: https://www.npl.co.uk/getattachment/research/electrochemistry/corrosion-guides/corrosion-of-steel-in-concrete-gpg-9.pdf.aspx?lang=en-GB

13. Frontini MA, Schreiner W, Vázquez M, Valcarce MB. Nitrite corrosion inhibition in chloride-rich electrolytes correlated to the electrical properties of surface films on carbon steel. Construction and Building Materials. diciembre de 2019;227:116650.

14. Tronconis de Rincón, O. MANUAL DE INSPECCIÓN, EVALUACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO. Río de Janeiro: CYTED; 1997. (Red Temática XV.B. Durabilidad de la armadura).

15. Thangavel K, Rengaswamy NS. Relationship between chloride/hydroxide ratio and corrosion rate of steel in concrete. Cement and Concrete Composites. enero de 1998;20(4):283-92.

16. Zomorodian A, Behnood A. Review of Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete: Conventional and Green Materials. Buildings. 28 de abril de 2023;13(5):1170.

17. Ma IAW, Ammar Sh, Kumar SSA, Ramesh K, Ramesh S. A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies. J Coat Technol Res. enero de 2022;19(1):241-68.

18. Cabrera RP. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN MEDIANTE EL EMPLEO DE INHIBIDORES. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química. 2006;9(1):25-32.

19. Valcarce MB, Vázquez M. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. Electrochimica Acta. junio de 2008;53(15):5007-15.

20. Valcarce MB, López C, Vázquez M. The Role of Chloride, Nitrite and Carbonate Ions on Carbon Steel Passivity Studied in Simulating Concrete Pore Solutions. J Electrochem Soc. 2012;159(5):C244-51.

21. Rolandi AC, Montes F, Morán Ayala L, Frontini A, Vázquez M, Valcarce MB. Pre-treatments in silicate solutions to mitigate reinforcing steel corrosion in chloride-contaminated environments. Corrosion Engineering, Science and Technology. 4 de julio de 2022;57(5):455-63.

22. Medeiros MHF, Real LV, Quarcioni VA, Helene P. Concrete with treated surface and exposed to chlorides solution: thickness of equivalent coatings. 2015;5(3).

23. Fernández T, Valcarce DMB, Vazquez DM. PELÍCULAS FORMADAS EN PRESENCIA DE IONES SILICATO PARA MITIGAR LA CORROSIÓN DEL ACERO DE CONSTRUCCIÓN EN PRESENCIA DE IONES NITRITO. 2024;

24. Verbruggen H, Baert K, Terryn H, De Graeve I. Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution. Surface and Coatings Technology. marzo de 2019;361:280-91.

25. Lin B, Zuo Y. Inhibition of Q235 Carbon Steel by Calcium Lignosulfonate and Sodium Molybdate in Carbonated Concrete Pore Solution. Molecules. 31 de enero de 2019;24(3):518.

26. Yang H, Zhang P, Nie G, Zhou Y. The Synergistic Inhibitions of Tungstate and Molybdate Anions on Pitting Corrosion Initiation for Q235 Carbon Steel in Chloride Solution. Materials. 16 de diciembre de 2022;15(24):8986.

27. Maurice V, Marcus P. Molybdenum effects on the stability of passive films unraveled at the nanometer and atomic scales. npj Mater Degrad. 6 de enero de 2024;8(1):3.

28. Frontini MA, Vázquez M, Valcarce MB. Effective electrode preparation and evaluation of crevice-free steel electrodes. Corrosion Engineering, Science and Technology: The

International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control. diciembre de 2024;59(8):572-6.

29. Van Benschoten JJ, Lewis JY, Heineman WR, Roston DA, Kissinger PT. Cyclic voltammetry experiment. J Chem Educ. septiembre de 1983;60(9):772.

30. Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. J Chem Educ. 13 de febrero de 2018;95(2):197-206.

31. Bott A. Electrochemistry of semiconductors [Internet]. West Lafayette, IN: Bioanalytical Systems, Inc.; [citado 10 de junio de 2025]. Disponible en: https://www.basinc.com/assets/files/education/ec-semi.pdf

32. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. New York, NY: Springer New York; 2014.

33. Pessall N, Liu C. Electrochemical investigation of locally depassivated iron. Electrochimica Acta. 1971;16(11):1987-2003.

34. Pourbaix M. Significance of protection potential in pitting and intergranular corrosion. Corrosion. 1970;26(10):431-8.

35. ASTM International. ASTM G61-86(1998): Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. West Conshohocken, PA: ASTM International; 1998.

36. Ferrer Espinilla P, Ruiz Moreno S. Una contribución a la investigación de la espectroscopia Raman en el análisis de pigmentos : resultados teóricos y experimentales. Universitat Politècnica de Catalunya; 2014.

37. Fattah-alhosseini A. Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5M H2SO4 solution studied by Mott–Schottky analysis in conjunction with the point defect model. Arabian Journal of Chemistry. noviembre de 2016;9:S1342-8.

38. Morris W, Vico A, Vázquez M. Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements. Electrochimica Acta. octubre de 2004;49(25):4447-53.

39. Valcarce MB, Vázquez M. Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions. Materials Chemistry and Physics. mayo de 2009;115(1):313-21.

40. Montes FG. Iones silicato evaluados como inhibidores de la corrosión del acero de construcción. 2019;

41. Rusch B, Hanna K, Humbert B. Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. enero de 2010;353(2-3):172-80.

42. NACE International. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study (IMPACT) [Internet]. Houston, TX: NACE International; 2016. Disponible en: https://impact.nace.org/Portals/0/docs/Impact_report_final.pdf

43. Hottle T, Hawkins TR, Chiquelin C, Lange B, Young B, Sun P, et al. Environmental life-cycle assessment of concrete produced in the United States. Journal of Cleaner Production. agosto de 2022;363:131834.

44. Yee JC, Kee KE, Hassan S, Nor MFM, Ismail MC. Corrosion Inhibition of Molybdate and Nitrite for Carbon Steel Corrosion in Process Cooling Water. Journal of Engineering Science and Technology. 2019;14(4):2431-44.

45. Inicio | MARBE S.A. [Internet]. [citado 3 de junio de 2025]. Disponible en: https://www.marbequimica.com.ar/

46. CIRSOC. CIRSOC 201: Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón. Proyecto, Cálculo y Ejecución. Buenos Aires; 2005.