



I N T E R M A



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

PROYECTO FINAL – INGENIERÍA EN MATERIALES

Ana Clara Rolandi

Directora: Dra. María Beatriz Valcarce

Co-directora: Dra. Marcela Vázquez

UNMDP | FACULTAD DE INGENIERÍA



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

DEDICATORIA

A mi papá, por ser un pilar incondicional en mi vida.

ÍNDICE

1	Introducción	1
1.1	Introducción al problema.....	1
1.2	Objetivo general.....	2
1.3	Objetivos específicos	2
2	Antecedentes.....	3
2.1	Corrosión en estructuras de hormigón armado	3
2.2	Características del hormigón	4
2.2.1	Proceso de hidratación del cemento Portland.....	5
2.3	Características del acero de refuerzo	6
2.4	Porosidad del hormigón armado	7
2.5	Conceptos teóricos de la corrosión	7
2.5.1	Estado de equilibrio de un electrodo y polarización	7
2.5.2	Corrosión del acero en hormigón armado	9
2.6	Pasivación del acero en el hormigón	9
2.6.1	Diagramas de Pourbaix para el acero.....	9
2.6.2	Características de la película protectora	11
2.6.3	Curvas de polarización	11
2.7	Proceso corrosivo en hormigón armado.....	13
2.7.1	Etapa de iniciación.....	13
2.7.2	Etapa de propagación de la corrosión.....	14
2.7.3	Métodos de control de la corrosión	15
2.7.4	Métodos de estudio de la corrosión en hormigón armado.....	16
2.7.5	Métodos de evaluación de la corrosión en hormigón armado	16
2.8	Inhibidores de corrosión.....	19
2.8.1	Definición.....	19

2.8.2	Aspectos de la dosificación de un inhibidor en hormigón armado	22
2.8.3	Ejemplos de inhibidores utilizados en hormigón armado.....	23
2.8.4	Inhibidores de la corrosión a base de iones silicato	24
3	Materiales y métodos.....	28
3.1	Preparación de electrodos	28
3.2	Composición del electrolito	28
3.3	Condiciones de estudio.....	29
3.4	Celda de tres electrodos	30
3.5	Técnicas de evaluación electroquímica	31
3.5.1	Voltametría cíclica	31
3.5.2	Espectroscopía de impedancia electroquímica	32
3.5.3	Ensayos de picado	36
3.5.4	Resistencia a la polarización	36
3.5.5	Curvas de reducción.....	37
3.6	Técnicas de caracterización.....	37
3.6.1	Espectroscopía Raman.....	37
3.6.2	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	39
4	Análisis de resultados.....	41
4.1	Ensayos electroquímicos sobre metal desnudo	41
4.1.1	Voltametrías cíclicas.....	41
4.1.2	Curvas de polarización anódica	43
4.2	Evaluación electroquímica de las superficies pretratadas	44
4.2.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica	44
4.2.2	Curvas de polarización anódica	48
4.2.3	Resistencia a la polarización	51
4.3	Análisis de los óxidos formados durante los pretratamientos	52

4.3.1	Curvas de reducción	52
4.4	Caracterización superficial de productos de corrosión y de película pasiva ..	53
4.4.1	Espectroscopía Raman.....	53
4.4.2	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	55
5	Discusión de resultados.....	59
6	Aspectos económicos y de implementación.....	62
7	Conclusiones	64
8	Referencias	65

1 INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN AL PROBLEMA

El hormigón armado es ampliamente utilizado en la industria de la construcción a nivel mundial debido a su versatilidad en formas, acabados y tamaños; excelentes propiedades mecánicas; elevada durabilidad frente a determinados agentes que resultan agresivos para otros materiales; fácil disponibilidad y bajo costo relativo.

El hormigón, también llamado concreto, se forma a partir de cemento, agua y áridos dando un compuesto semifluido y maleable capaz de rellenar huecos y cimientos. Al fraguar adquiere dureza, lo cual le permite soportar grandes esfuerzos de compresión. Por el contrario, presenta una baja resistencia a la tracción, razón por la cual se añaden barras de acero a la estructura, dotándola de cierta ductilidad.

Durante el proceso de hidratación del cemento se produce hidróxido cálcico, que origina un medio alcalino en el hormigón con un pH entre 12 y 13. En estas condiciones, en la superficie de la barra de acero se forma una capa de óxidos compacta y continua, llamada película pasiva, la cual protege al material de la corrosión.

En general, las causas que dan lugar al proceso corrosivo son el ingreso de iones cloruros a la estructura y la carbonatación del hormigón por CO_2 atmosférico. Estos agentes agresivos pueden difundir por el material debido a que el hormigón presenta cierta porosidad, y así, pueden alcanzar la superficie del acero y destruir la capa pasiva.

A menudo, se requieren costosos trabajos de reparación producto de los deterioros generados por la corrosión. Se han planteado diversos métodos para evitar estos daños. Por un lado, se puede proteger el acero, tratando de conferirle un nivel de pasividad que lo inmunice frente a los agentes y medios corrosivos, como la protección catódica y los recubrimientos, entre otros. Por otro lado, se puede actuar sobre el hormigón, dotándolo de cualidades que lo hagan menos permeable y más resistente a la penetración y al ataque de los agentes agresivos para que, en consecuencia, proteja mejor al acero. [1]

Una de las soluciones más utilizadas es el empleo de inhibidores debido a su bajo costo y facilidad de puesta en práctica, ya que no se requiere mano de obra especializada. En el presente caso de estudio, se busca evaluar el efecto inhibidor de los iones silicato.

1.2 OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo consiste en desarrollar distintas películas protectoras en presencia de iones silicato sobre acero utilizado como refuerzo en hormigón armado. Así, se evaluará el potencial efecto de este inhibidor sobre la capacidad protectora de la película pasiva del acero. Para ello, el acero será expuesto a condiciones que simulan un hormigón armado en un ambiente marino. También, se evaluará el efecto de los iones silicato sobre la calidad de la película protectora, al anodizar a distintos potenciales. Se buscará comparar diferentes métodos de aplicación para poder seleccionar a los que garanticen la máxima estabilidad del acero en condiciones de servicio.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Se evaluará el efecto de pre-tratar las barras de acero en soluciones ricas en iones silicato a potencial libre, analizando si se ve favorecida su incorporación a la película pasiva.
- ✓ Se evaluará el efecto de anodizar las barras de acero en soluciones ricas en iones silicato a distintos potenciales sobre la calidad de la película protectora.
- ✓ Se evaluará la resistencia a la corrosión del acero recubierto con las diferentes películas protectoras, en condiciones que simulen un hormigón de buena calidad contaminado con cloruros. Para ello, se determinarán los parámetros que permitan evaluar la susceptibilidad a la corrosión (potencial de picado, resistencia a la polarización, potencial de repasivación, etc).
- ✓ Se evaluará la composición y las propiedades electrónicas de las distintas películas protectoras que se formarán sobre acero al carbono y el efecto de los iones silicato y anodizado.
- ✓ Los datos obtenidos se analizarán conjuntamente, a fin de optimizar las condiciones de uso para alcanzar máxima protección.

2 ANTECEDENTES

2.1 CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

El hormigón armado es uno de los materiales de construcción por excelencia. Se ha utilizado en edificios, obras industriales, puentes, túneles y otras diversas estructuras.

Entre sus ventajas, podemos encontrar que es de fácil acceso y bajo costo, ya que sus componentes son muy comunes y abundantes. Además, presenta una larga durabilidad, por lo que requiere poco mantenimiento. Su resistencia a la compresión es elevada y, gracias a la armadura metálica, también lo es su resistencia a la tracción.

Dentro de las desventajas se sabe que, frente a otros materiales, el hormigón armado requiere de grandes secciones y, como consecuencia, el peso de la estructura resultante es muy elevado. Adicionalmente, su puesta en obra es más lenta y muy dependiente del clima.

A pesar de la durabilidad de este material, las estructuras de hormigón armado están sujetas a potenciales daños y deterioros por múltiples causas. Entre ellos podemos mencionar:

- Daños debidos a ataques químicos como la corrosión por cloruros, la carbonatación, el ataque por sulfatos, entre otras.
- Deterioros por causas físicas como la retracción, los ciclos de hielo – deshielo.
- Daños por diseño inadecuado, mala ejecución de la construcción, errores de cálculo, etc.

La corrosión del acero constituye la causa más importante de daño prematuro y deterioro de este tipo de estructuras a escala internacional. Consiste en una reacción termodinámicamente espontánea e inevitable en los metales, que ataca especialmente a los aceros.



Figura 1. Estructura de hormigón armado dañada por corrosión.

Además de originar una disminución de la vida útil por pérdida de sección de las barras y de su resistencia estructural, la corrosión genera óxidos que ocupan mayor volumen que el acero y pueden ocasionar rajaduras, delaminación o desprendimientos de hormigón (Figura 1). También puede causar filtraciones que generen pérdidas y, si los productos son tóxicos, que contaminen el medioambiente.

En términos económicos, la corrosión genera costos directos e indirectos. Los directos están relacionados al mantenimiento e inspección, métodos de protección, arreglos por fallas prematuras de una estructura y la aplicación de materiales de construcción más costosos. Los costos indirectos se refieren a la pérdida del tiempo de producción, que puede ser causada por reparaciones, mantenimiento, filtraciones, contaminación por productos de corrosión, etc.

Se estima que aproximadamente un 10% de la producción de acero mundial se realiza para reemplazar acero corroído. Este material está completamente perdido y no es aceptable para su uso como chatarra. Además, en casos de fallas de equipamiento o medios de transporte, las pérdidas no son solo económicas, sino que también pueden ocasionar daños a la salud de las personas.

Por lo tanto, resulta fundamental una prevención efectiva y un control de la corrosión que contribuyan a la limitación de todas las consecuencias mencionadas anteriormente y a una extensión de su vida útil para disminuir el consumo de energía y recursos.

2.2 CARACTERÍSTICAS DEL HORMIGÓN

El hormigón es un material compuesto esencialmente por un aglomerante con agregados, agua y aditivos.

El aglomerante es un cemento formado a partir de caliza y arcilla, calcinadas y molidas. Al ser mezclado con agua, genera una masa flexible que se adhiere a otros materiales. Se solidifica en algunas horas y endurece progresivamente durante un periodo de varias semanas hasta adquirir su resistencia característica. El aglomerante más utilizado en la construcción es el cemento Portland, que está formado por una mezcla de óxidos de calcio, silicio, aluminio, hierro y magnesio en proporciones determinadas, llamada clinker. Existen diferentes tipos de cementos Portland que presentan variaciones en el porcentaje de los componentes o adiciones de otras sustancias.

Los agregados o áridos son materiales inertes, de forma granular, naturales o artificiales, que ocupan una gran parte del volumen total del hormigón (50 – 80%). Se clasifican en agregados finos (arena o piedra triturada) y gruesos (grava).

El agua debe cumplir con ciertas normas de calidad que varían según el país. Además, debe dosificarse de manera precisa según la relación agua/cemento que asegura la trabajabilidad y plasticidad del hormigón. Si el agua se añade en exceso, se puede obtener una resistencia a la compresión menor a la esperada, debido a que el agua sobrante origina huecos en la estructura al evaporarse. La reacción de hidratación entre el agua y el cemento genera enlaces o estructuras cristalinas, que lo convierten en un material aglutinante.

Los aditivos son compuestos químicos que, introducidos al hormigón en pequeñas cantidades, permiten modificar sus propiedades en una forma susceptible de ser prevista y controlada. Algunos de estos aditivos son los retardadores o aceleradores de fraguado, los plastificantes y los fluidificantes.

2.2.1 Proceso de hidratación del cemento Portland

El clinker contiene cuatro fases principales: alita (silicato tricálcico - C_3S), belita (silicato dicálcico - C_2S), celita (aluminato tricálcico - C_3A) y brownmillerita (ferro-aluminato tetracálcico - C_4AF), ordenados de mayor a menor proporción. Al hidratarse, el cemento forma una pasta y sus fases precipitan como partículas nanométricas con un sistema poroso asociado. Las reacciones de hidratación se resumen a continuación:

- I. La celita reacciona inmediatamente con el agua, haciendo que fragüe al instante. Para evitar esto se agrega yeso, que reacciona con la celita formando etringita (trisulfoaluminato de calcio).
- II. La brownmillerita se hidroliza, formando celita hexahidratada y ferrito monocálcico.
- III. La alita, al reaccionar con agua, se convierte en silicato cálcico (CSH) y en hidróxido de calcio, llamado portlandita, según:



Esta reacción es exotérmica, es decir, libera calor durante su ejecución. La generación de portlandita tiene como resultado la pasividad del acero. Se considera que el 70% de la alita reacciona en menos de un mes y finaliza completamente al año.

IV. La belita tiene los mismos productos de reacción que la alita pero en menor cantidad. Solo el 30% de la belita reacciona a los 28 días.

Resumiendo, los productos de hidratación son el silicato cálcico hidratado (*CSH*), la portlandita, el aluminato tricálcico hexahidratado y ferrito monocálcico. [2]

2.3 CARACTERÍSTICAS DEL ACERO DE REFUERZO

Como se mencionó anteriormente, la resistencia a la tracción del hormigón es mucho menor que su resistencia a la compresión (aproximadamente un 7 – 10%). También, la deformación que pueden sufrir antes de producirse una fisura es muy baja, es decir, son materiales frágiles. Para vencer esta deficiencia, se agregan refuerzos con alta resistencia a la tracción (Figura 2), principalmente en regiones donde se esperan dicho tipo de esfuerzos y fisuras. Estos refuerzos pueden distribuirse a lo largo de la sección, como también en dos o tres direcciones. También, se puede hacer uso de las técnicas de pretensado o postensado incluyendo esfuerzos de compresión externos para mejorar aún más la resistencia estructural. [3]

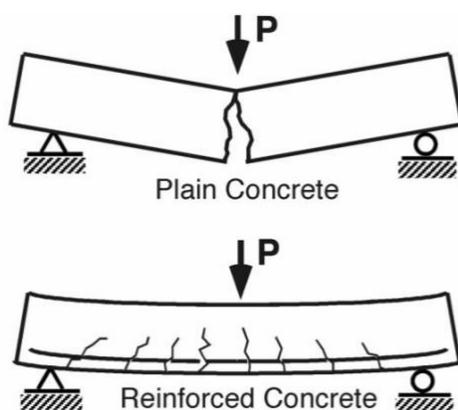


Figura 2. Efecto del refuerzo sobre el comportamiento del hormigón a la carga del servicio.

La composición química de las barras de acero de refuerzo es principalmente hierro (Fe), con el agregado de los elementos mostrados en la Tabla 1.

Elemento	Mn	C	Si	Cu	Otras impurezas
<i>Composición (%)</i>	0.635	0.299	0.258	0.227	0.245

Tabla 1. Composición química de la barra de acero.

El acero que se utiliza debe cumplir, como mínimo, con requerimientos de determinadas propiedades mecánicas que incluyen el límite de fluencia, resistencia a la tracción, alargamiento porcentual de rotura, aptitud al doblado y desdoblado. Otros requisitos adicionales pueden ser exigidos dependiendo de la aplicación, como soldabilidad y resistencia a la fatiga. Estas características están reguladas por normas nacionales e internacionales.

2.4 POROSIDAD DEL HORMIGÓN ARMADO

La porosidad es uno de los factores principales que influyen en la resistencia y durabilidad del hormigón armado; mientras más poroso sea, menor es su resistencia mecánica. En la Figura 3, se puede observar la red de poros originada durante el curado del hormigón, que lo hace más permeable a líquidos y gases. Por lo tanto, los poros en el concreto pueden determinar su exposición a sustancias agresivas como cloruros.

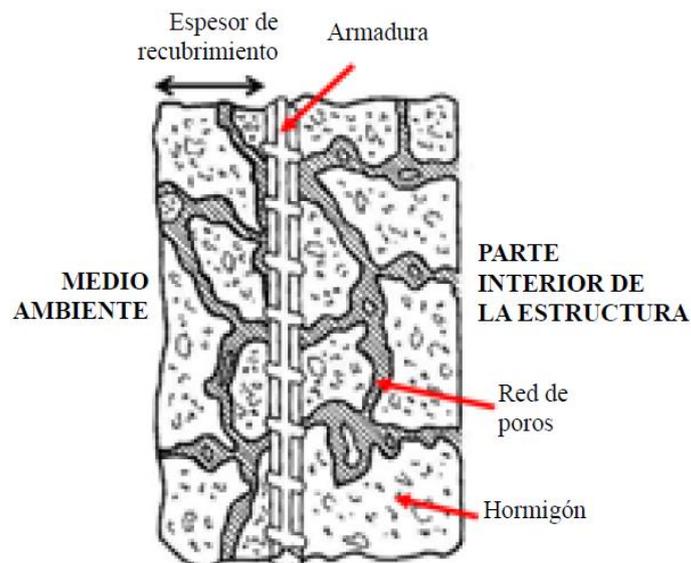


Figura 3. Red de poros en una estructura de hormigón armado.

El tamaño de los poros puede variar desde unos pocos nanómetros hasta algunos milímetros. El volumen y su distribución dependerán fundamentalmente de la relación agua/cemento de la mezcla, la forma y el tiempo de curado, la introducción de agua en la mezcla, entre otros.

2.5 CONCEPTOS TEÓRICOS DE LA CORROSIÓN

2.5.1 Estado de equilibrio de un electrodo y polarización

Un metal (M) colocado en un electrolito que contiene iones (M^{z+}) está sujeto a la reacción de equilibrio que se ilustra en la Figura 4. Al potencial de equilibrio, el flujo eléctrico neto

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

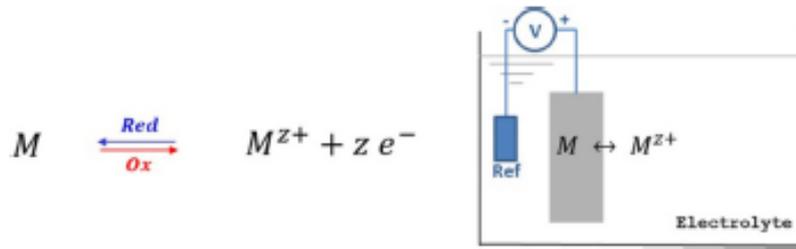


Figura 4. Reacción de equilibrio de un metal M.

Este equilibrio se puede desbalancear mediante la polarización (η), que se define como el sobrevoltaje impuesto al electrodo sobre el potencial de equilibrio. Esto se realiza con la ayuda de un contraelectrodo, mediante el cual se “extraen” o “introducen” electrones al metal. De esta forma, se polariza anódicamente forzando la oxidación, o catódicamente, forzando la reducción (Figura 5).

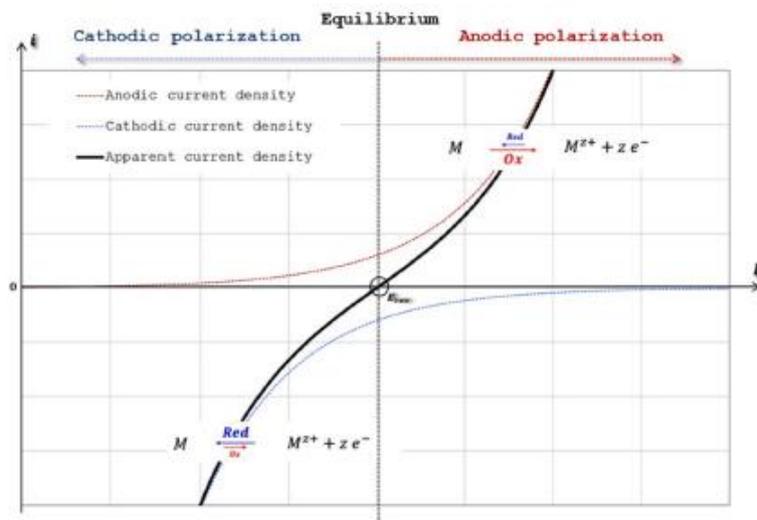


Figura 5. Curva de polarización del electrodo.

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

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

Donde i_o es la densidad de corriente de intercambio, E_{eq} es el potencial de equilibrio, β_a y β_c son las constantes de Tafel y, por último, E e i son el potencial aplicado y la corriente resultante.

2.5.2 Corrosión del acero en hormigón armado

La corrosión es el deterioro de un material por el ataque electroquímico de su entorno como consecuencia del acoplamiento eléctrico de dos electrodos, un ánodo y un cátodo.

Para el caso de la corrosión del acero en hormigón, las semirreacciones involucradas son:

- Ánodo: $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$
- Cátodo: $2OH^{-} \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^{-}$

El acoplamiento eléctrico de estos electrodos con diferente potencial de equilibrio ($E_{eq}^{\text{ánodo}} < E_{eq}^{\text{cátodo}}$) da lugar a una polarización hacia un potencial libre común, llamado potencial de corrosión E_{corr} (Figura 6), que constituye el potencial de equilibrio del sistema. También queda definida la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} . Esto implica una polarización anódica del metal, generando una disolución del mismo o, en otras palabras, la corrosión del refuerzo de acero.

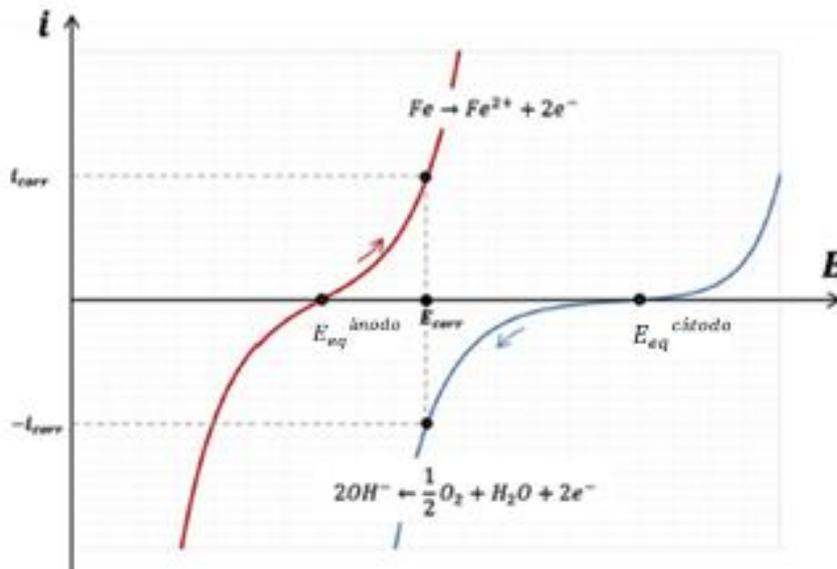


Figura 6. Equilibrio de sistema de corrosión ánodo – cátodo.

2.6 PASIVACIÓN DEL ACERO EN EL HORMIGÓN

2.6.1 Diagramas de Pourbaix para el acero

Los diagramas de Pourbaix representan la relación entre el potencial y el pH. Estos factores determinan si los metales se corroen o no. Permiten predecir la dirección

espontanea de una reacción, la composición de los productos de corrosión y el efecto que pueden tener los cambios en el medio.

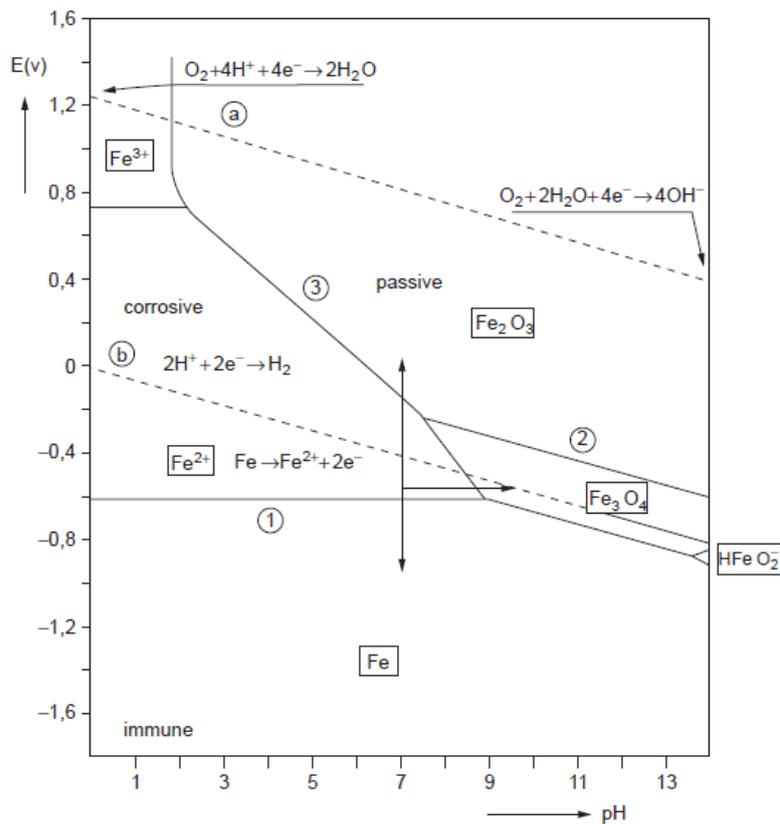


Figura 7. Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro - agua a 25°C.

En la Figura 7 se simplifica el diagrama de Pourbaix para el sistema hierro – agua a 25°C, en el cual se puede observar que por debajo de un pH de aproximadamente 9, el hierro tiende espontáneamente a disolverse. Se diferencian zonas de corrosión, inmunidad y pasividad, dependiendo de qué producto de reacción sea estable termodinámicamente para ese rango de potencial y pH. En la zona de corrosión el Fe^{+2} es estable, es decir, ocurre la oxidación del hierro. En la zona de inmunidad, es estable el metal reducido. Por último, en las zonas de pasividad son estables los óxidos Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , formados gracias a la naturaleza altamente alcalina de la solución de poros en el hormigón.

Durante la hidratación del cemento, se forma portlandita ($Ca(OH)_2$), la cual está presente en estado sólido como “reserva alcalina”. Al disolverse, mantiene el pH de la solución de poros entre 12 y 13. Según el diagrama de Pourbaix, en este ambiente alcalino es posible la formación espontanea de una capa protectora de óxidos, llamada capa pasiva.

2.6.2 Características de la película protectora

La película pasiva consiste en una doble capa: una capa interna, formada por óxidos directamente en contacto con el metal, y una capa externa, compuesta por hidróxidos en contacto con el electrolito. Mediante observaciones experimentales, es posible afirmar que la capa interna está formada por magnetita (Fe_3O_4) y, alejándose de la superficie del acero, es observable la presencia de hematita ($\alpha - Fe_2O_3$), hidróxidos tipo $FeOOH$ y maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$). [4] Mediciones ópticas indican un film compacto y transparente con un espesor de entre 1 y 10 nm. [5]

El film protector genera una barrera física entre el acero y el hormigón, de manera que la velocidad de corrosión disminuye a valores despreciables. Esta pasividad no debe confundirse con inmunidad, es decir, cuando la estructura de hormigón armado presente una larga vida de servicio, la corrosión debe tenerse en cuenta por más que la estructura esté en condiciones de pasividad.

2.6.3 Curvas de polarización

Las curvas de polarización muestran la relación entre el potencial aplicado y la intensidad de corriente. El comportamiento del electrodo frente a polarizaciones anódicas es diferente según el potencial aplicado (Figura 8). A bajos potenciales, se observa una relación lineal de disolución general donde se dice que el electrodo se corroe en forma activa (zona 1-2). Una vez alcanzado el potencial de pasivación (E_{pp}), se forma un film protector estable y, por lo tanto, la velocidad de corrosión disminuye significativamente (zona 3-8).

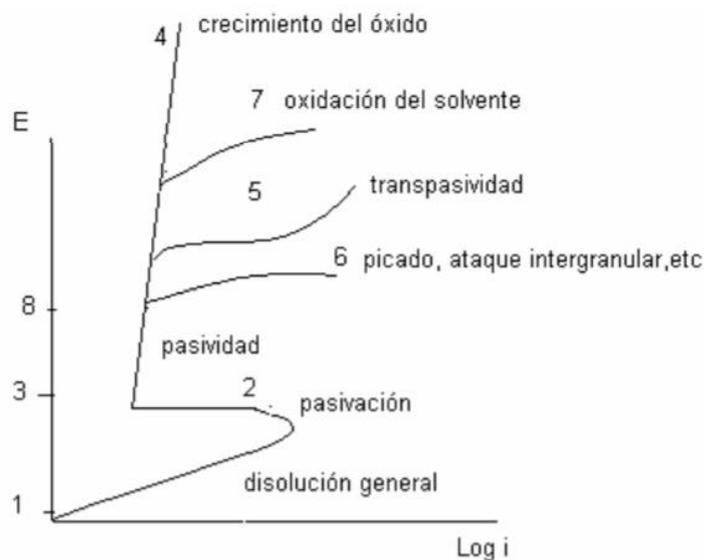


Figura 8. Relación entre potencial aplicado y velocidad de corriente.

Luego de la zona de pasividad, pueden presentarse diversos escenarios:

- Crecimiento de óxido (curva 4): si la película pasivante es aislante, al aumentar el potencial, el óxido aumentará de espesor sin notar un cambio importante en la corriente. Este es el caso del Al, Zr, Te, etc.
- Transpasividad (curva 5): ocurre cuando la película está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor, como el cromo o el manganeso. Se produce una disolución del metal acompañada por un aumento de corriente.
- Picado, ataque intergranular (curva 6): ataque localizado, generalmente asociado a la presencia de agentes agresivos, que sucede una vez alcanzado un determinado potencial. Este es el caso del hierro, el cromo, etc.
- Oxidación del solvente (curva 7): si el óxido pasivante es buen conductor de electrones, una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y aumentará la densidad de corriente.

La corrosión localizada consiste en el ataque puntual a sitios específicos de un metal. Dichos puntos se corroen más rápido que el resto de la superficie debido a la ruptura localizada de la película pasiva. Un tipo de corrosión localizada es la corrosión por picado, que ocurre por la disolución local de la superficie metálica formando profundas picaduras en metales pasivos expuestos a un medio acuoso con sales disueltas. Es una de las formas de ataque más frecuente en estructuras de hormigón armado.

Se pueden utilizar métodos electroquímicos para estudiar la corrosión por este mecanismo. El ensayo de picado consiste en obtener curvas de polarización anódicas (Figura 9) a partir de las cuales se determinan dos potenciales importantes.

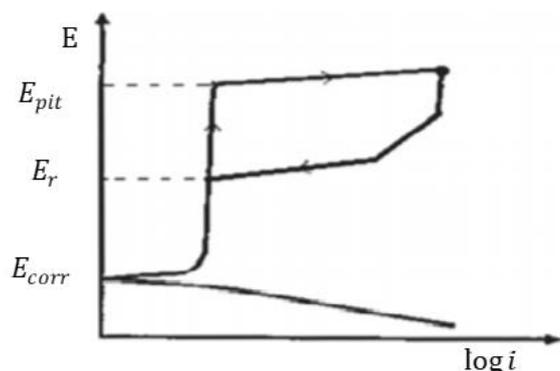


Figura 9. Curvas de polarización en ensayo de picado

Por un lado, el potencial de picado (E_{pit}) marca el potencial por encima del cual pueden nuclear y crecer picaduras estables. Además, superado E_{pit} , la película pasiva es localmente inestable y no es posible la repasivación. Por otro lado, se puede obtener el potencial de repasivación (E_r) para el cual hay que polarizar de manera inversa, es decir, al alcanzar un valor determinado de corriente, se invierte el sentido de polarización, como es indicado por las flechas en la figura. Así, al disminuir el potencial, la superficie puede repasivarse. Por debajo del potencial de repasivación, el metal permanece pasivo, no pueden nuclear ni crecer picaduras. Entonces, si $E < E_r$, la pasivación es perfecta. Para valores de $E > E_{pit}$, nuclean y crecen nuevas picaduras. En los valores intermedios, donde $E_r < E < E_{pit}$, no se forman nuevas picaduras, solo crecen las existentes. [6]

2.7 PROCESO CORROSIVO EN HORMIGÓN ARMADO

Dentro del proceso corrosivo se pueden considerar dos etapas: la iniciación y la propagación. La duración de la iniciación depende fundamentalmente de los parámetros de transporte de las especies agresivas como, por ejemplo, sus coeficientes de difusión. El período de inducción finaliza cuando las especies agresivas llegan hasta las armaduras de acero, es decir, cuando atravesaron completamente el espesor de recubrimiento y rompen la pasividad, en forma generalizada o localizada. A partir de dicho instante, se entra en el período de propagación, donde se pone de manifiesto el ataque. La velocidad dependerá de factores tales como el contenido de humedad en la estructura, la presencia de oxígeno, la temperatura, la relación Cl^- / OH^- , etc.

Una vez iniciado el proceso corrosivo, a menos que se intervenga la estructura, no se puede detener. Luego, su vida útil estará dada por la máxima profundidad de ataque corrosivo aceptable, que dependerá principalmente de factores estructurales.

2.7.1 Etapa de iniciación

Durante esta etapa, las sustancias agresivas (iones cloruro, CO_2) penetran desde la superficie al interior del concreto. El tiempo que transcurrido hasta la despasivación del acero depende del espesor del hormigón, la velocidad de penetración, la concentración necesaria de sustancias agresivas, etc. La velocidad de penetración está altamente condicionada por la calidad del concreto (porosidad y permeabilidad) y por las condiciones climáticas.

2.7.1.1 Despasivación por iones cloruro

Los iones cloruro pueden provenir de ambientes marinos, de agregados contaminados o de sales utilizadas para el deshielo. Pueden penetrar al concreto por diversos mecanismos como la difusión de iones, la succión capilar o la migración de iones. Se ha comprobado que su ingreso se ve más restringido en concretos con una menor relación agua/cemento, ya que tienen una menor porosidad. También, un hormigón menos permeable presentará una mayor resistencia al ataque de cloruros.

Los iones cloruro que penetran al concreto pueden estar unidos tanto física como químicamente en el sistema de poros (Sección 2.4), dejando solo una fracción de iones libres. Estos pueden atravesar la capa de concreto que rodea a las barras de refuerzo y comprometer la pasividad al estar en contacto con su superficie. [7].

2.7.1.2 Despasivación por carbonatación del concreto

La carbonatación resulta de la penetración del CO_2 atmosférico, que reacciona con los hidratos del cemento originando calcita ($CaCO_3$). Al consumir iones hidroxilo, el pH desciende a valores entre 8 y 9. A partir del diagrama de Pourbaix presentado en la Sección 2.6.1, se observa que en dicho rango de pH se produce la disolución de la capa pasiva, induciendo una forma de corrosión más generalizada. El tiempo de despasivación depende de la disponibilidad de CO_2 , de la permeabilidad del concreto, de la humedad del ambiente, entre otros factores.

2.7.2 Etapa de propagación de la corrosión

En el caso de corrosión localizada, una vez despasivado el acero, los sitios de iniciación (las picaduras) pueden repasivarse o estabilizarse. La estabilización puede deberse a una acidificación dentro de la picadura, que no puede compensarse con el medio por razones geométricas. Se observa la formación de macroceldas, donde las áreas activas y pasivas constituyen el ánodo y cátodo de una celda galvánica (Figura 10). Los iones de hierro que se disolvieron en la picadura se hidrolizan y, como consecuencia, disminuye el pH. Esta acidificación promueve más disolución de la barra de acero. En el cátodo se generan hidróxidos, lo que aumenta el pH y estabiliza la capa pasiva.

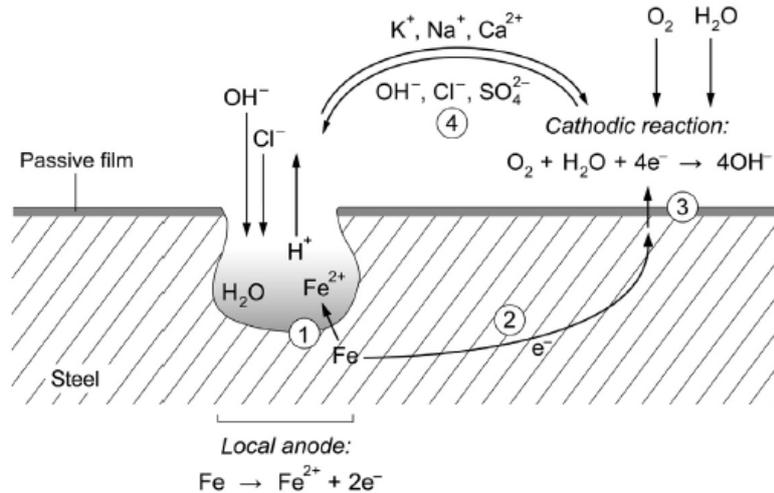


Figura 10. Formación de macrocelda por corrosión inducida por cloruros.

Este escenario depende de la relación iones cloruro/hidróxido. Varios autores han fijado el valor límite inferior en 0.1. [8] La concentración de iones hidróxido (en otras palabras, el pH de la solución de poros) es de gran importancia debido a que “compiten” con los iones cloruro por los sitios de enlace de reacción con los iones de hierro dentro de la picadura.

Es posible observar productos de corrosión que suelen ser voluminosos y, al generar fuerzas de expansión dentro del concreto, pueden agrietarlo. En la Figura 11, se puede observar uno de estos óxidos, llamado hidróxido de hierro ($Fe(OH)_2$).



Figura 11. Óxido de color verde producto de la corrosión.

2.7.3 Métodos de control de la corrosión

Para el control de la corrosión, se pueden tomar diversas medidas:

- ✓ Elección de un material para las barras de refuerzo con mayor resistencia a la corrosión, teniendo en cuenta también las propiedades mecánicas y las consideraciones económicas.
- ✓ Aplicación de recubrimientos para separar al material del electrolito.

- ✓ Cambios en el electrolito como disminución del oxígeno disuelto, incremento del pH, eliminación de contaminantes como iones cloruro, entre otros.
- ✓ Dosificación de inhibidores
- ✓ Métodos electroquímicos como la protección catódica, que consiste en convertir la superficie metálica a proteger en un cátodo al conectarla con otro metal que se corroe preferentemente y actúa como ánodo de la celda electroquímica, o haciendo circular electrones desde una fuente externa.

En el presente trabajo final, interesa estudiar los inhibidores de corrosión que, comparados con otros métodos de protección, tienen algunas ventajas como versatilidad y bajo costo. Para ello, se buscará desarrollar distintas películas protectoras conteniendo un inhibidor de corrosión sobre acero de construcción.

2.7.4 Métodos de estudio de la corrosión en hormigón armado

Para hacer un análisis del comportamiento del acero en el concreto y estudiar el fenómeno de la corrosión, se puede hacer uso de un mortero o de una solución simuladora de poros.

El empleo de morteros requiere de tiempos largos para que los cloruros lleguen a la superficie metálica del refuerzo. Por lo tanto, para poder hacer un análisis preliminar del comportamiento del acero en las condiciones expuestas, se puede hacer uso de una solución simuladora de poros. La desventaja que presentan es que la resistividad del medio y la cinética de difusión pueden ser muy diferentes a la de un hormigón real. [9]

2.7.5 Métodos de evaluación de la corrosión en hormigón armado

Si se sospecha que una estructura está afectada por la corrosión, se debe analizar el grado de deterioro. Para ello, se realiza una inspección que puede contar con diversos pasos, como los que se describen brevemente a continuación:

➤ *Inspección visual*

Consiste en la detección de manchas de óxido paralelas a las barras de refuerzo, fisuras en el hormigón y/o regiones con delaminación o desprendimientos de hormigón. Los productos de corrosión, cuyo volumen es varias veces superior al del acero, originan tensiones de tracción que generan fisuras paralelas a las barras de refuerzo. Si este proceso no se detiene a tiempo, el siguiente estadio es la delaminación del recubrimiento de hormigón.

➤ *Localización de las armaduras*

Localizar las armaduras desde el exterior de la estructura y determinar la cantidad y diámetro es de vital importancia para poder evaluar la capacidad de soportar cargas del componente estructural. Para ello, se usa un equipo llamado “pacómetro” que detecta la posición de las barras mediante campos electromagnéticos.

✓ *Medición de la resistividad eléctrica del hormigón*

La resistividad del hormigón es función de la distribución de poros, su contenido de humedad y la presencia de especies iónicas. La técnica más habitual es el método de Wenner, que induce una corriente entre dos electrodos y mide del potencial generado. La resistividad resulta de la relación entre ambos parámetros. A partir del valor de resistividad medido es posible, por medio del empleo de tablas de referencia, conocer la agresividad del hormigón para la corrosión de las armaduras.

✓ *Medición del potencial de corrosión.*

El valor del potencial de corrosión permite determinar, de manera cualitativa, cuál es el estado de corrosión de las armaduras (activo, pasivo o indefinido). Para su medición, se hace un contacto eléctrico con las armaduras utilizando un electrodo de referencia y se mide el potencial entre ellos con un voltímetro de alta impedancia. La manera habitual de interpretar los resultados es hacer empleo de la norma ASTM C 876 (Tabla 2).

E_{corr}	Probabilidad de corrosión
< -0.350	$> 95\%$ (estado activo)
-0.200 a -0.350	50% (estado indefinido)
> -0.200	$< 5\%$ (estado pasivo)

Tabla 2. Probabilidad de corrosión según el potencial de corrosión medido contra un electrodo de cobre/sulfato de cobre.

✓ *Medición de la velocidad de corrosión de las armaduras.*

La velocidad de corrosión permite establecer relaciones cuantitativas con el grado de deterioro de la estructura, ya que su medición provee el valor

instantáneo de la velocidad del daño en términos de disminución del diámetro de las armaduras. Hay varias técnicas y equipos comerciales que permiten su determinación. Conocido el valor, es posible emplear normas o recomendaciones que dan cuenta del riesgo de corrosión (Tabla 3).

i_{corr} ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Riesgo de corrosión
<1.2	Despreciable
1.2 a 5.8	Baja
5.8 a 11.6	Moderada
> 11.6	Alta

Tabla 3. Riesgo de corrosión en función de la velocidad de corrosión

✓ *Extracción de testigos de hormigón.*

La extracción de testigos se lleva a cabo con una máquina perforadora que permite extraer testigos de 5 o 10 cm de diámetro. Estas muestras son empleados in-situ o en el laboratorio para la determinación de la profundidad del frente carbonatado y la concentración de iones cloruro.

✓ *Medición de la profundidad de carbonatación.*

Se mide sobre los testigos obtenidos de la estructura rociando la superficie de la muestra recién extraída con una solución de fenolftaleína disuelta en etanol. La relación entre la profundidad del frente carbonatado (x) y el tiempo desde que la obra ha sido ejecutada (t) es $x = k * t^{0.5}$. De esta manera, calculado el valor de la constante k para la estructura analizada, es posible predecir el tiempo necesario para que el frente carbonatado recorra todo el espesor de recubrimiento, llegue hasta las armaduras y se inicie el proceso de despasivación.

✓ *Determinación del perfil de concentración de iones cloruro.*

Se corta el testigo en rodajas de 5 a 10 mm, para luego pulverizarlas y realizar el análisis del contenido de cloruro. Con este perfil de concentraciones, y a través del empleo de ecuaciones que describen la difusión de iones cloruro hacia el interior de la estructura, es posible predecir en qué momento alcanzará la

concentración crítica en la superficie metálica, dando inicio a la corrosión localizada. [10]

2.8 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

2.8.1 Definición

Los inhibidores de corrosión se definen como compuestos químicos, tanto orgánicos como inorgánicos, que cuando están presentes en un sistema reducen la velocidad de corrosión, sin afectar significativamente la concentración de ningún agente corrosivo. Generalmente son efectivos en pequeñas concentraciones.

La vida útil de una estructura puede dividirse en una fase de iniciación y una fase de propagación de la corrosión. Su prevención puede lograrse en la etapa de diseño. En ella, pueden usarse los inhibidores como agregados, que pueden actuar por dos medios (Figura 12): primero, aumentar la etapa de iniciación (t_d) y, una vez iniciada, disminuir la velocidad de corrosión para que el riesgo aceptable por corrosión en una estructura se alcance más adelante en el tiempo (t_p), extendiendo su vida útil.

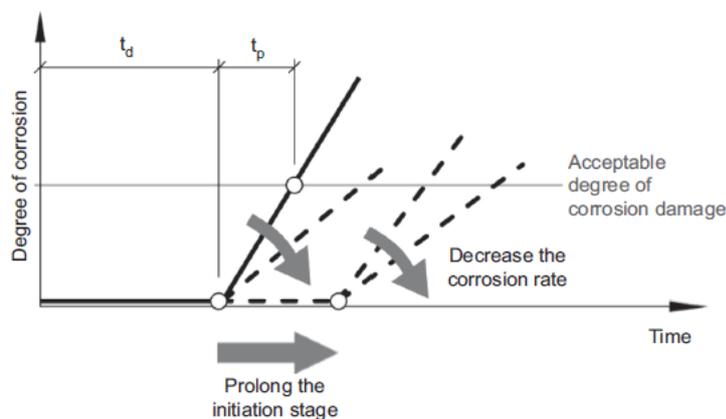


Figura 12. Representación esquemática del efecto de los inhibidores sobre la vida útil de una estructura.

2.8.1.1 Clasificación de inhibidores según la reacción que afectan

Los inhibidores pueden clasificarse como anódicos, catódicos o mixtos dependiendo del proceso principal en el cual interfieren. Su acción consiste en reducir la superficie activa o pasiva del metal y/o cambiar la energía de activación de los procesos de oxidación o reducción del sistema.

Los inhibidores anódicos presentan la desventaja de que, si la cantidad utilizada no es suficiente, pueden acelerar la corrosión y el ataque por picado. Por lo tanto, es necesaria una supervisión constante de la concentración de la sustancia en la superficie del acero de refuerzo. Este inconveniente no se observa en los inhibidores catódicos, pero que pueden considerarse menos efectivos.

2.8.1.2 Clasificación de inhibidores según su interacción con la superficie del metal

Cualquiera sea la reacción obstaculizada por el inhibidor, la interacción con la interfase metal – solución formará capas de adsorción, de pasivación o de precipitación. Se aplican tanto para corrosión general como para corrosión localizada. (Figura 13)

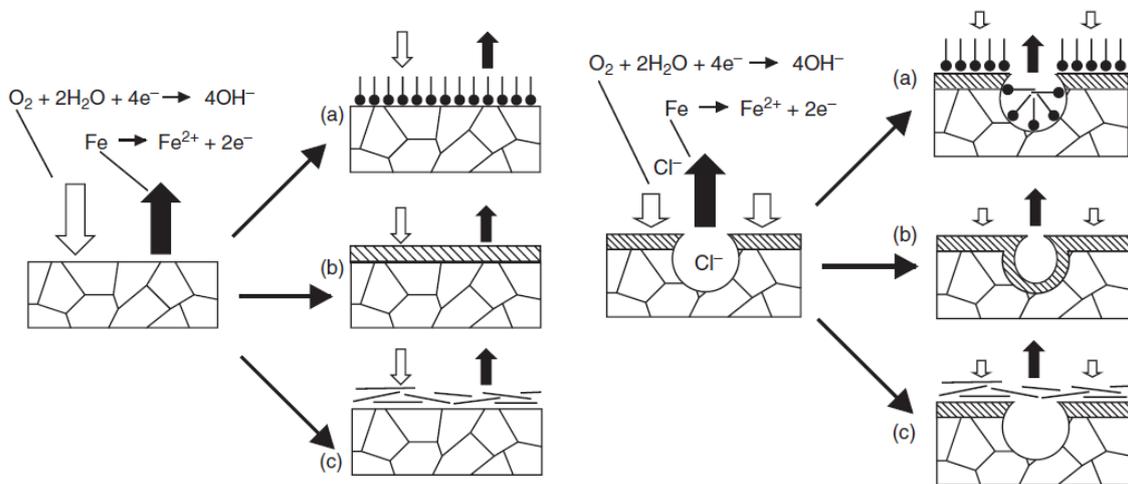


Figura 13. A la izquierda se observa la acción inhibitoria en corrosión general y, a la derecha, para corrosión localizada: (a) inhibidores por adsorción; (b) inhibidores de pasivación; (c) inhibidores por precipitación.

2.8.1.2.1 Inhibidores por adsorción

Son sustancias que forman películas protectoras por adsorción en los sitios activos del metal y reducen significativamente la velocidad de corrosión (Figura 13 a). Contienen una parte hidrofílica, capaz de enlazarse con la superficie metálica, y una parte hidrofóbica, que se orienta hacia la solución limitando la difusión de oxígeno y el acceso de agua.

La adsorción puede darse por atracción electroestática entre las moléculas del inhibidor en forma de iones o dipolos, con la superficie del metal eléctricamente cargada (adsorción física) o por la formación de enlaces coordinados con intercambio de electrones desde el inhibidor hacia el metal (adsorción química).

2.8.1.2.2 Inhibidores de pasivación

Este tipo de inhibidores promueve la formación de una película pasiva compacta, delgada y adherente, disminuyendo drásticamente la velocidad de corrosión. Pueden actuar de diversas formas.

Los inhibidores oxidantes actúan reparando la película pasiva a pH=13 cuando hay ataque localizado. Además, en el caso de que el pH de la solución sea menor a 10, la pasivación espontánea es posible mediante la adición de inhibidores oxidantes como los iones nitrito (Figura 13 b).

Por otro lado, hay inhibidores de pasivación que fomentan la creación de la película pasiva por formación de compuestos insolubles. Como por ejemplo fosfatos, boratos y ácidos orgánicos.

En todos los casos de inhibidores es necesario controlar su concentración continuamente debido a que, si disminuye por debajo de un valor crítico, pueden acelerar la corrosión del metal.

Como se explicó anteriormente, en el caso de corrosión localizada, la estabilización de una picadura consiste en una competencia entre la migración de los iones cloruro e hidróxidos dentro de ella. Los inhibidores abordados en esta sección, además de permitir la repasivación, intervienen disminuyendo la adsorción de iones cloruros (Figura 14) y, por lo tanto, reduciendo también la densidad de corriente crítica para la pasivación.

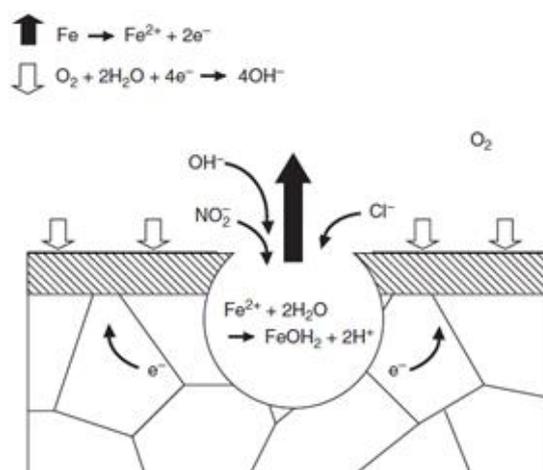


Figura 14. Migración de iones cloruro, hidróxidos y cloruros durante la corrosión localizada.

2.8.1.2.3 Inhibidores de barrera

Previenen la corrosión mediante la formación de precipitados insolubles en la superficie del metal, que impiden que el metal se disuelva o que el agente oxidante alcance su superficie (Figura 13 c). Ejemplos de este tipo son los ortofosfatos o las poliaminas de baja solubilidad. Pueden presentar cierta porosidad y no ser perfectamente adherentes, dando una protección deficiente.

2.8.2 Aspectos de la dosificación de un inhibidor en hormigón armado

Es importante tener en cuenta aspectos como costo, toxicidad, disponibilidad e impacto medioambiental para elegir un inhibidor óptimo para el sistema. Esta selección se realiza mediante diversos ensayos de laboratorio, en donde se estudia el impacto que tiene la adición del inhibidor en el hormigón armado. Los inhibidores pueden dosificarse al concreto con dos tipos de objetivos diferentes. Por un lado, debido al gran número de estructuras sometidas a la corrosión, se pueden utilizar como estrategia de reparación. En estos casos, como el proceso corrosivo ya está iniciado, la concentración de cloruros es elevada. Por lo tanto, su velocidad de transporte debe ser lo suficientemente alta para igualar o superar la concentración de cloruros en la superficie de la barra de refuerzo. Además, tienen que sobrepasar los productos de corrosión que generan una barrera física adicional. Por otro lado, se pueden utilizar como estrategia preventiva, donde se agrega el inhibidor antes de que el contenido de cloruros sea crítico y que se presenten daños en las estructuras.

Una de las posibles formas para administrar inhibidores al hormigón armado es agregándolos como aditivos en el agua de la mezcla. Esto presenta la ventaja de asegurar una distribución homogénea dentro de la estructura. Se debe asegurar que no interfieran en el proceso de endurecimiento ni afecten a otros aditivos como plastificantes, formadores de poros, etc. Al estar el inhibidor presente desde el comienzo de la vida útil de la edificación, su velocidad de consumo debe ser baja y tampoco debe ser "lavado" ni evaporado.

Otra manera es colocarlo sobre la superficie de la estructura de hormigón armado ya existente. Requieren ser transportados hasta la barra de refuerzo atravesando toda la capa de concreto. El único mecanismo que asegura un transporte del inhibidor a una velocidad lo suficientemente alta es la acción capilar, la cual está fuertemente determinada por los periodos climáticos. Durante las épocas húmedas, el aumento en el contenido de agua mejora la penetración del inhibidor. Claramente, este proceso es posible para inhibidores que presenten alta solubilidad en la solución de poros. La

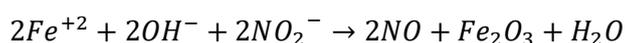
concentración requerida es alta, ya que debe ser igual o mayor a la concentración de cloruros, que también se transportan por acción capilar durante los periodos húmedos. Este inconveniente no se presenta cuando el inhibidor es agregado al agua de la mezcla de cemento, ya que llegan a la superficie del refuerzo antes que los cloruros.

Una alternativa significativamente más rápida es utilizar inhibidores volátiles donde la humedad del concreto es un factor menos crítico. Por la propia naturaleza del proceso de difusión, la dirección y velocidad depende del gradiente de concentración como también de la constante de difusión. La evaporación hacia la fase gaseosa debe ser mínima para obtener una concentración alta del inhibidor en la superficie de la barra de acero. [Error! Bookmark not defined.]

Por último, la forma de aplicación que se estudia en el presente trabajo consiste en incorporar el inhibidor en un recubrimiento sobre la superficie del material. La aplicación de un recubrimiento polimérico es un método de protección muy utilizado en aceros al carbono y otros metales. Sin embargo, cuando el recubrimiento se daña y dichas sustancias alcanzan la superficie metálica, no hay forma de detener el proceso corrosivo. Por lo tanto, para proveer una protección contra la corrosión activa se dosifica el inhibidor en el recubrimiento de modo que se libere en el área dañada y suprima la velocidad de corrosión. [11]

2.8.3 Ejemplos de inhibidores utilizados en hormigón armado

El inhibidor estándar utilizado es el nitrito, generalmente en forma de sales de calcio, sodio o litio. Este inhibidor anódico y pasivante previene la corrosión en presencia de cloruros sin afectar las propiedades del hormigón. Para dosificarlo, es agregado al agua de la mezcla de cemento. Su acción consiste en reparar los puntos débiles de la capa pasiva, la cual al ser del orden de monocapas confiere una velocidad de consumo del inhibidor baja. Además, compite con los iones cloruro e hidróxido al reaccionar con los iones de hierro a partir de la siguiente reacción:

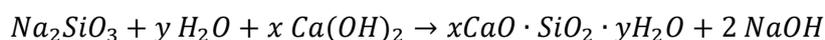


Sin embargo, por restricciones ecológicas, la toxicidad del nitrito ha motivado la búsqueda de sustancias inhibidoras menos peligrosas. Se han estudiado y aplicado inhibidores inorgánicos como el monofluorofosfato de sodio (MFP) que puede añadirse a la mezcla o a la superficie de concreto y, también, sustancias orgánicas como las alcanolaminas (AMA) que se producen en fase gaseosa y migran relativamente rápido reduciendo la velocidad de corrosión. [12]

2.8.4 Inhibidores de la corrosión a base de iones silicato

La sílice (SiO_2) es un material muy duro que abunda en la corteza terrestre como arenisca, arena de sílice o cuarcita. Es el material de partida para la producción de silicatos de sodio. Existen diversas variantes de estos compuestos caracterizadas por la relación $SiO_2:Na_2O$. En el presente trabajo se hizo uso de una solución de metasilicato de sodio cuya composición química es Na_2SiO_3 .

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



Como resultado, mejoran las propiedades del hormigón porque baja la permeabilidad, aumenta la dureza y, por lo tanto, las estructuras adquieren una mayor durabilidad. [9,13]

Asimismo, el silicato de sodio se ha usado como inhibidor de la corrosión en sistemas de enfriamiento de agua. Resulta muy atractivo por ser de bajo costo, presentar alta disponibilidad y no ser tóxico. En muchos países, el interés en el estudio de este inhibidor ha aumentado por consideraciones medioambientales tendientes a prevenir la contaminación derivada del empleo de otras sustancias.

Se han postulado diversos mecanismos de formación de las películas protectoras en presencia de iones silicato, pero es complejo alcanzar conclusiones definitivas debido a la cantidad de parámetros experimentales que dominan el proceso: la composición del metal o aleación, la concentración de silicato de sodio, el pH, la temperatura, la relación $SiO_2:Na_2O$, la presencia o ausencia de oxígeno y las especies presentes en la solución, entre otras. [14]

Los óxidos de hierro se consideran responsables de la disminución de la velocidad de corrosión del metal en contacto con soluciones de silicato aireadas y deaireadas [15] ya que se asume que es necesario un poco de corrosión previa del metal para promover la formación de la película protectora. Los productos de corrosión sólidos reaccionan con los iones silicato en solución. La película formada en presencia de silicato usualmente se describe como un depósito de dos capas: la interna, compuesta por productos de

corrosión, y la externa, como un conglomerado de compuestos de sílice, hidróxido metálico y gel de sílice. [16,17] Se ha observado la adsorción activa de aniones de silicato cargados negativamente como $Si(OH)_3^-$ con la magnetita en soluciones de silicato con un pH mayor a 10. Esta afinidad también se presenta en la interacción del silicato con otros compuestos como la maghemita y la goethita. [18]

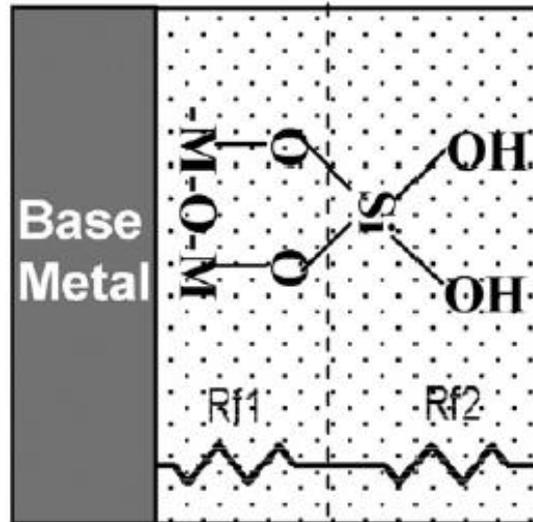


Figura 15. Diagrama esquemático de la capa de sílice adsorbido sobre los productos de corrosión en la superficie.

La película protectora formada por productos de corrosión y silicatos se representa en la Figura 15 como una capa interna y una externa, con sus respectivas resistencias. [19] Dichas capas retardan el proceso de corrosión debido a un bloqueo físico del electrodo [14] impidiendo también la difusión de oxígeno hacia la superficie metálica. [20]

En la Figura 16, se puede apreciar el potencial inhibitor del ion silicato en un pretratamiento por inmersión 24 h al potencial de circuito abierto. Para ello se realizaron pretratamientos sobre el acero en distintas soluciones de silicato de sodio, variando su concentración y el tiempo de exposición. Los resultados se contrastan con el comportamiento mostrado por el hierro pretratado, en soluciones de hidróxido de sodio de igual pH (blancos) que las distintas soluciones de silicato ensayadas.

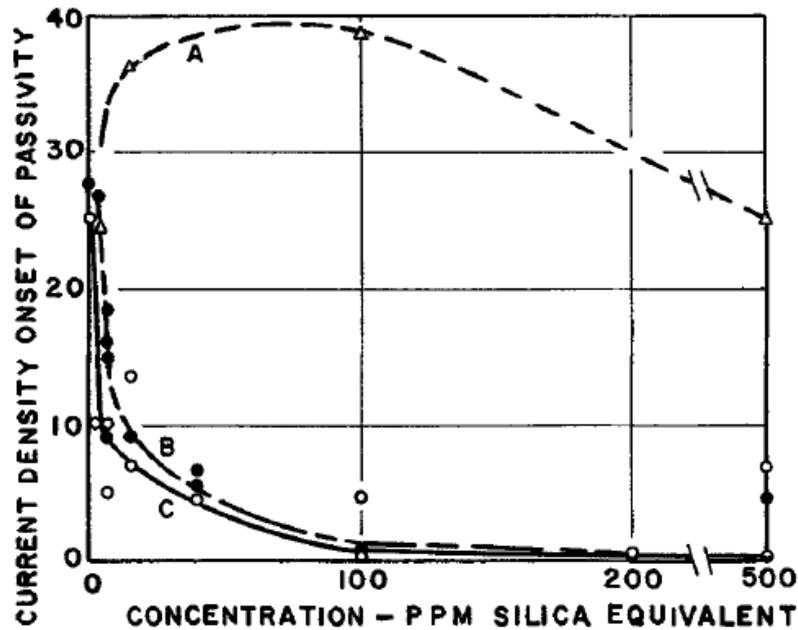


Figura 16. Densidad de corriente de pasividad de acero en Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} luego de distintos pretratamientos. (A) pretratando en hidróxido de sodio 24hs al mismo pH que las distintas soluciones de silicato empleabas en B y C; (B) distintas concentraciones de silicato de sodio 24h; (C) distintas concentraciones de silicato de sodio 48h.

La pasivación del acero se observa a densidades de corriente mucho menores que en las soluciones de hidróxido de sodio de igual pH. También se puede apreciar el efecto de la concentración de silicato de sodio: a menor concentración, el tiempo para volverse efectivo es mayor. [21]

Algunos estudios han probado que el silicato de sodio aumenta la resistencia a la transferencia de carga, lo que disminuye la reacción de disolución del metal. [19] Probablemente, este aumento en la resistividad podría ser causado por la absorción del silicato en la película pasiva con una consecuente disminución del transporte iónico. [22]

La concentración de silicato es un factor importante. La absorción aumenta con dicho factor y con el pH. [14] Sin embargo, se ha observado que, en soluciones con una concentración de silicato mayor a la óptima, los monómeros de sílice tienden a auto polimerizarse, evitando que los aniones de silicato se adsorban en la superficie. [19]

2.8.4.1 Efecto del anodizado sobre el potencial inhibitor

El anodizado es usado frecuentemente para proteger al aluminio y al titanio de la abrasión y de la corrosión. Es una técnica utilizada para generar una capa de protección

artificial mediante procesos electroquímicos que sea más gruesa y protectora que la película formada naturalmente sobre la superficie del metal. Se ha demostrado que es posible anodizar acero en soluciones de KOH o de NaOH para generar un óxido adherente en su superficie, en ciertas regiones de potencial aplicado y temperatura. Estas películas anodizadas mejoran la protección contra la corrosión y, además, son sustratos adecuados para la aplicación de recubrimientos orgánicos. [23]

Burstein ha probado que un tratamiento de anodizado suave sobre superficies de acero inoxidable en soluciones de metasilicato de sodio reduce la frecuencia de eventos de nucleación de picaduras, aumentando el potencial de picado notoriamente. A través del anodizado, la película de óxido puede engrosarse, de manera que reduzca la velocidad de migración de aniones a través de la misma. La reducción en la velocidad de acumulación de cloruros en la interface tiene como consecuencia una disminución de la velocidad de nucleación de picaduras sobre el metal. La acción específica del metasilicato no consiste en una pasivación general, sino que resulta de “cubrir” los sitios de nucleación de picaduras con una película rica en sílice o silicato. Podrían formarse silicatos férricos que frenen la migración de cloruros. La incorporación del metasilicato en la película pasiva reduciría su ductilidad, lo que podría generar nucleación de picaduras con una amplitud más pequeña, que son menos propensos a desarrollar una propagación de la corrosión por picado. [24] A su vez, Oliveira ha mostrado que la interacción de los iones silicato con la superficie del acero es potenciada cuando se aplican anodizados. De esta manera, se da lugar a una película rica en sílice con buena adherencia y resistencia a la corrosión. Por otro lado, se comparó el anodizado con un tratamiento catódico observando que el entorno reductor no favoreció una buena formación de la película. [18]

El comportamiento anódico del hierro y sus aleaciones se explora principalmente a potenciales de disolución activa y de pasividad. El comportamiento del hierro a potenciales transpasivos se estudia mucho menos. Comprender esto podría representar un rol muy importante en la inhibición de la corrosión del hormigón armado. Es por ello que el presente trabajo también busca dilucidar como se ve afectada la capacidad inhibitoria del ion silicato al anodizar el hierro a diversos potenciales. Para ello, se plantearon diferentes condiciones de pretratamiento del electrodo de trabajo en una solución que contiene 0.3 mol/L de metasilicato de sodio con un pH igual a 13: (a) a potencial libre, (b) anodizando a un potencial de la zona de pasividad, (c) anodizando a un potencial de la zona de transpasividad.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

Para la confección del electrodo de trabajo, se utilizaron varillas de acero al carbono típicas de estructuras de hormigón armado. En primer lugar, las varillas fueron cortadas en rodajas cuyo diámetro es 0.84 cm dando un área geométrica de 0.554 cm². La rugosidad de la superficie se desconoce, por lo que no es posible calcular el área electroactiva. En una de sus caras, se soldó un cable de cobre utilizando estaño y, posteriormente, las muestras fueron incluidas en pequeños tubos de PVC utilizando resina epoxi (Figura 17) dejando la soldadura ocluida. Finalmente, se procedió a lijar la cara expuesta hasta un grado 1000 de papel lija con el objetivo de alcanzar una terminación superficial homogénea.

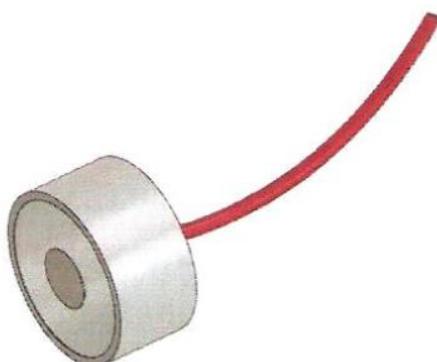


Figura 17. Electrodo de trabajo

3.2 COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO

Se prepararon las siguientes soluciones:

- *Solución altamente alcalina (SA)*: compuesta por hidróxido de sodio 0.02 mol/L, hidróxido de calcio 0.001 mol/L, hidróxido de potasio 0.08 mol/L. Tiene un pH de 13 y simula la solución presente en los poros del hormigón.
- *Solución altamente alcalina contaminada con cloruros (SA + Cl)*: compuesta por la solución anterior con un agregado de 0.3 mol/L de cloruro de sodio. Simula la condición de una estructura de hormigón con presencia de iones cloruros que podría estar ubicada en ambientes marinos o en la cual se emplearon áridos contaminados.

- *Solución alcalina contaminada con cloruros conteniendo iones silicato (SA + Cl + Si):* el agregado de 0.3 mol/L de metasilicato de sodio ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) simula la incorporación del inhibidor dentro de la mezcla del hormigón. El pH medido es de 13.1.
- *Solución de iones silicato:* compuesta por $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ 0.3 mol/L. Presenta un pH de 13.4.

3.3 CONDICIONES DE ESTUDIO

Para los ensayos electroquímicos se propuso el conjunto de condiciones que se observa en la Tabla 4. Antes de cada ensayo, se permitió un periodo de estabilización al potencial de circuito abierto (OCP). El OCP es el potencial del electrodo de trabajo relativo al electrodo de referencia cuando no se está aplicando ningún potencial ni corriente al sistema. Sirve para encontrar el potencial de reposo o potencial de corrosión.

Condición	Pretratamiento			Ensayo	
	Tiempo	Solución	Potencial	Tiempo	Solución
SA-2hCl	24h	SA	OCP	2h	SA+Cl
SA-2hCl+Si	24h	SA	OCP	2h	SA+Cl+Si
Si-2hCl	24h	Si	OCP	2h	SA+Cl
Si-24hCl	24h	Si	OCP	24h	SA+Cl
Si0.5V-24hCl	1h	Si	0.5V	24h	SA+Cl
Si2.0V-24hCl	1h	Si	2V	24h	SA+Cl

Tabla 4. Condiciones estudiadas para los preacondicionamientos y ensayos.

El objetivo de estudiar estas 6 condiciones es analizar el efecto, ya sea positivo o negativo, de la presencia del ion silicato en la inhibición de la corrosión del acero y, también, examinar el impacto de las variables tiempo y potencial.

Para la condición SA-2hCl se utiliza la solución alcalina (SA) y se evalúa el comportamiento de la película pasiva en presencia de iones cloruro generada en el pretratamiento. Así, sirve como punto de comparación de los resultados de los demás casos (blanco). Siguiendo con el caso SA-2hCl+Si, este difiere en la solución utilizada

en el ensayo, con el fin de observar que sucede con la pasividad del acero cuando iones cloruro y silicato están presentes en forma simultánea.

En el caso Si-2hCl se examina el efecto del ion silicato, pero durante el pretratamiento. Es decir, manteniendo los mismos parámetros de SA-2hCl, el pretratamiento se lleva a cabo en la solución de iones silicato. Sabiendo que el ion silicato es un inhibidor de corrosión, se desea evaluar su capacidad para desarrollar sobre el acero una película protectora, si la superficie pretratada permanece en contacto con la solución agresiva de cloruros. En el caso Si-24hCl, se incrementa la duración del ensayo de 2h a 24h.

Por último, se propone realizar procesos de anodizado durante el pretratamiento y evaluar su efecto sobre la pasividad del acero, al comparar dicho ensayo con el caso Si-24hCl. Los potenciales 0.5V (Si0.5V-24hCl) y 2V (Si2.0V-24hCl) se eligen en base a las curvas de polarización anódica como se verá más adelante.

3.4 CELDA DE TRES ELECTRODOS

Para la realización de ensayos, se empleó una celda de tres electrodos tal como la que se muestra en la Figura 18. La misma consta del electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un electrodo auxiliar (EA).

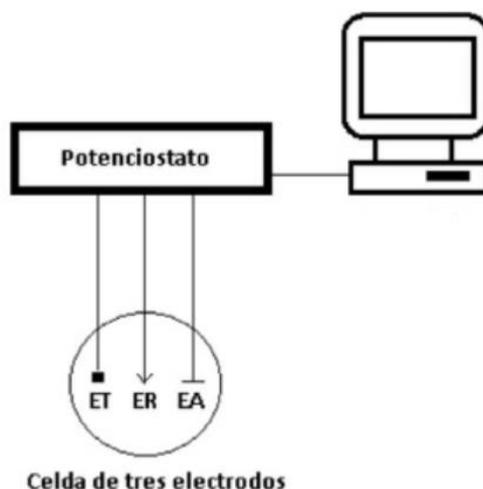


Figura 18. Celda de tres electrodos.

El electrodo de trabajo tiene un potencial de equilibrio estable y conocido, por lo tanto, establece un potencial contra el cual pueden medirse otros potenciales en la celda electroquímica. Como electrodo de referencia se utilizó HgO/Hg en solución K(OH) 0.1 mol/L cuyo potencial respecto al electrodo normal de hidrogeno es 0.123 V.

El electrodo auxiliar, también llamado contraelectrodo, sirve para poder aplicar una corriente al electrodo de trabajo. Se empleó un electrodo de platino con un área suficientemente grande.

3.5 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.5.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (VC) es una de las técnicas más utilizadas en el campo de la electroquímica debido a su versatilidad y facilidad de medición, en especial para obtener información cualitativa en reacciones redox, estudiar los fenómenos que ocurren en la interfaz electrodo – solución y en los procesos de pasivación.

Esta técnica consiste en aplicar un potencial al electrodo de trabajo y registrar la corriente resultante. El potencial se aplica tanto en el sentido positivo como en el negativo (Figura 19), donde la pendiente de la curva corresponde a la “velocidad de barrido de potencial”. El ensayo permite repetir el ciclo de barrido múltiples veces.

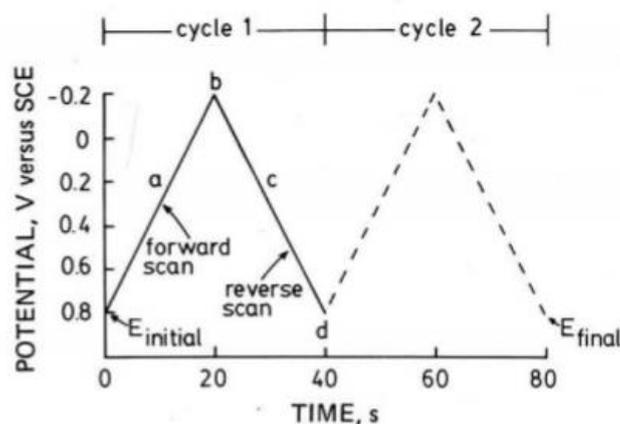


Figura 19. Barrido triangular de potencial en ensayo de VC.

En la Figura 20 se grafican los valores de corriente registrada en función del potencial aplicado. Primero, partiendo del potencial inicial, se realiza el barrido en sentido directo que da lugar a una corriente negativa por la reducción de especies. Luego, cuando esta especie comienza a agotarse, dicha corriente catódica comienza a disminuir dando lugar al pico observado en a figura. Por último, al alcanzar el potencial de corte, se produce el barrido en el sentido inverso hasta alcanzar nuevamente el potencial inicial. En este caso se registra una corriente positiva por la oxidación de las especies. [25]

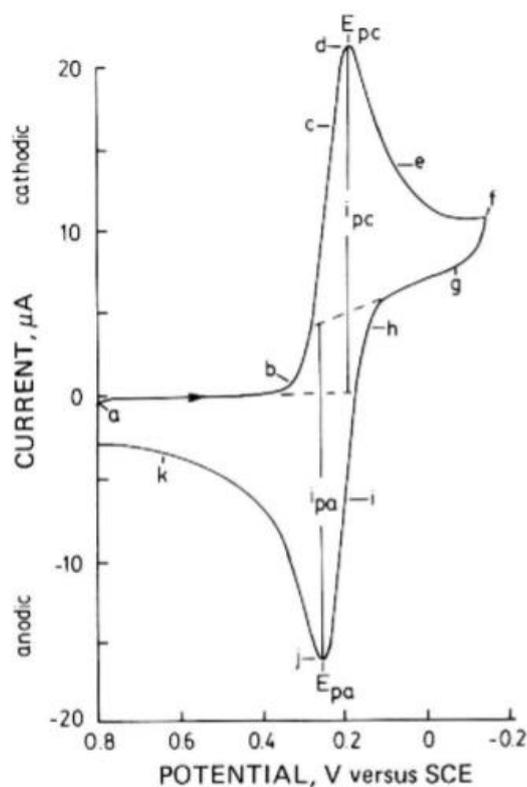


Figura 20. Corriente en función del potencial aplicado en ensayo de VC.

El electrolito dentro de la celda fue deaireado durante 15 minutos con nitrógeno. Seguido de esto el electrodo se mantuvo a un potencial de -1100 mV constante durante 5 minutos con el objetivo de partir de una superficie libre de óxidos. Luego, se realizó un barrido hacia voltajes positivos formando la película pasiva in situ, desde -1100 mV hasta invertir el barrido hacia valores negativos a un potencial conveniente en cada caso, con una velocidad de 10 mV/s.

3.5.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es un método versátil que permite el estudio de los mecanismos de reacción complejos. En las técnicas electroquímicas típicas se perturba un sistema aplicando un potencial o una corriente y se mide la respuesta en la otra variable en función del tiempo. La diferencia en la EIS radica en que la perturbación es sinusoidal y pequeña con una determinada amplitud y fase (generalmente se asume nula). Como consecuencia, se obtiene una respuesta también sinusoidal la cual tiene una amplitud característica, pero está corrida en fase respecto a la perturbación. Esto es debido a diversos procesos superficiales que absorben energía eléctrica en frecuencias discretas. Este procedimiento se repite en un amplio rango de frecuencias en condiciones estacionarias.

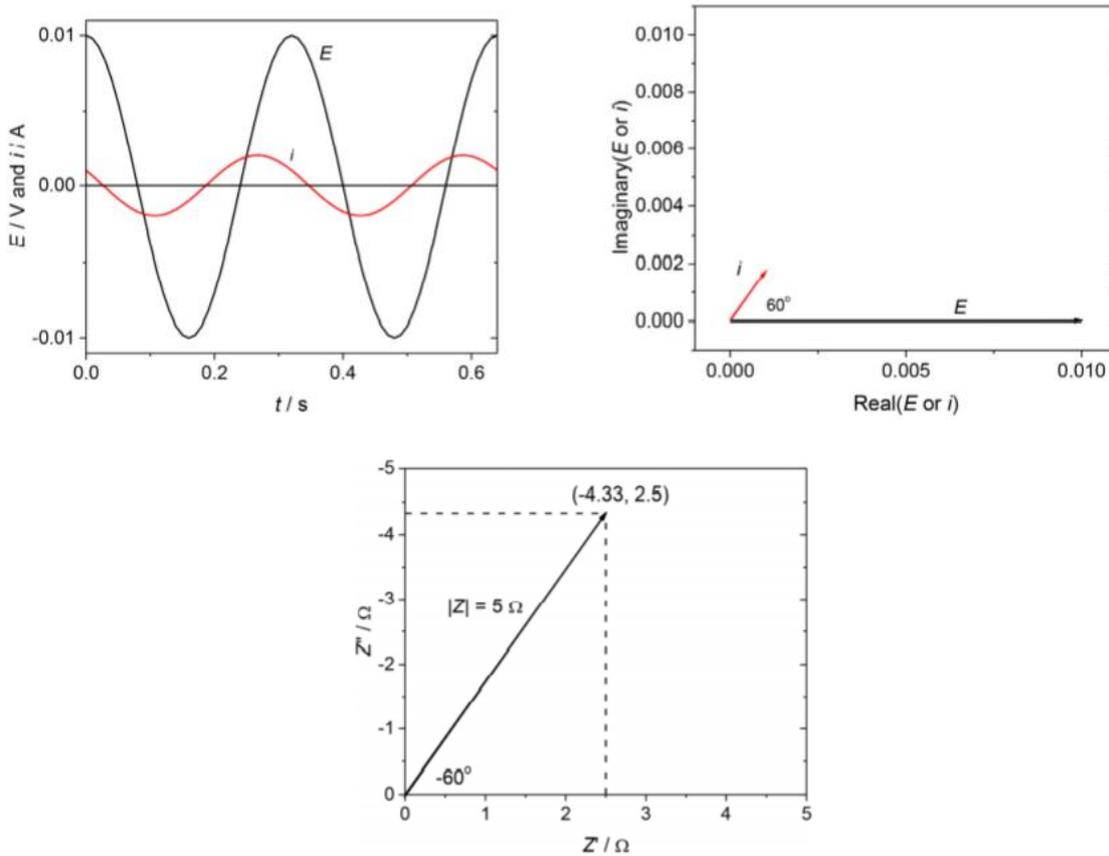


Figura 21. Representación de funciones obtenidas en un ensayo de EIS.

En las figuras anteriores, se puede apreciar un ejemplo representativo de esta técnica en donde se aplica un potencial sinusoidal, $E(t)$, y se obtiene una corriente $i(t)$. El módulo de la impedancia es la relación entre las amplitudes de potencial y corriente, $Z(\omega) = E(t)/i(t)$, cuyo resultado presenta un valor complejo como se puede observar en la representación polar de la Figura 21. Las componentes pueden obtenerse por operaciones trigonométricas o por transformada de Fourier. [26]

A partir de los ensayos de EIS se obtienen los gráficos de Nyquist y de Bode. En el primer caso, se representa la componente imaginaria de la impedancia ($-Z''$) contra la componente real ($-Z'$). En el segundo, el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log_{10}|Z|$) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log_{10} f$).

Se pueden considerar dos tipos de situaciones: control por activación y control por difusión. Un circuito simple en paralelo que simboliza una superficie que se corroe con control por activación se presenta en la Figura 22.

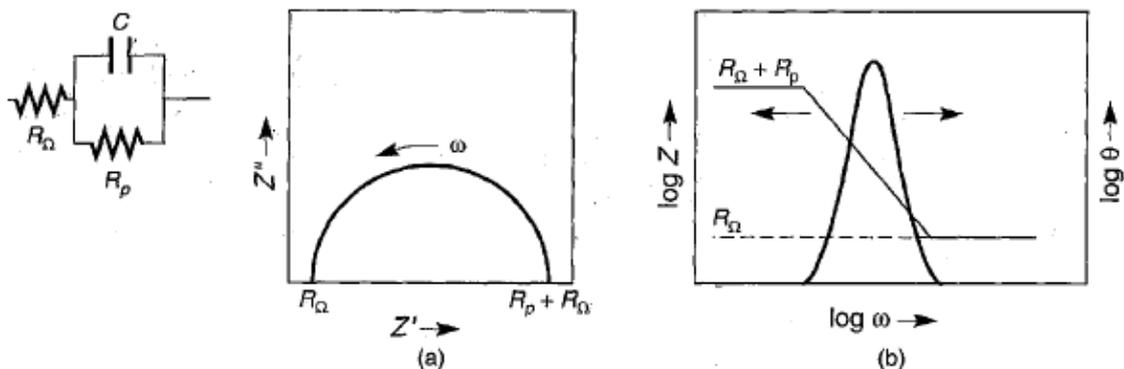


Figura 22. Gráficos de EIS para el caso simple de control por activación: (a) grafico de Nyquist; (b) gráfico de Bode.

El gráfico de Nyquist es un semicírculo dado que tanto a alta frecuencia como a baja frecuencia la componente imaginaria desaparece; a alta frecuencia, permanece únicamente la resistencia de la solución (R_Ω), mientras que, a baja frecuencia, a R_Ω se suma la resistencia a la polarización (R_p).

Para el caso de control por difusión en el electrolito o en un recubrimiento, se añade al circuito representativo (Figura 23) otro componente llamado impedancia de Warburg (W). Este elemento se evidencia a bajas frecuencias como una línea recta a 45° . [5]

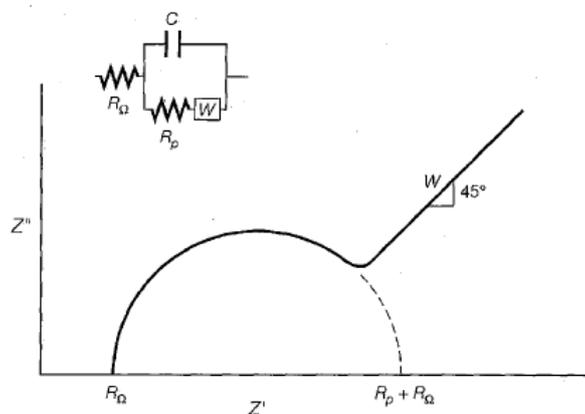


Figura 23. Gráficos de Nyquist. de EIS para caso de control por difusión.

La instrumentación para el ensayo se muestra en la figura a continuación. Se aplica al electrodo un potencial sinusoidal en un amplio rango de frecuencias a través de un potencióstato que permita aplicar un potencial modulado. La respuesta es enviada a un analizador de respuesta en frecuencia que la muestra digitalmente.

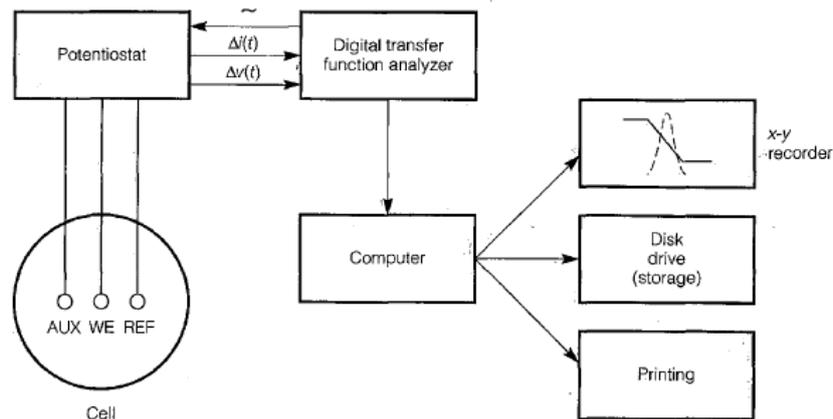


Figura 24. Esquema de la instrumentación de EIS.

A partir de estos ensayos se obtuvieron los espectros de impedancia electroquímica, luego de mantener a la superficie al potencial de corrosión durante 24 h. El barrido se efectuó desde 20 kHz a 5 mHz, con una amplitud de 10 mV. El análisis de los datos obtenidos se realizó con el programa Zview®.

Para interpretar cualitativamente los diagramas de Bode se ajustaron los datos experimentales de EIS al sistema equivalente presentado en la Figura 25. El sistema simboliza una interface entre el electrodo recubierto y el electrolito, y es de los más utilizados para simular el comportamiento del acero al carbono en soluciones alcalinas.

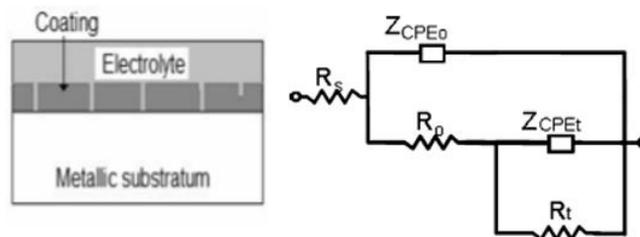


Figura 25. Sistema equivalente utilizado para el modelado.

El circuito representa un metal que esta recubierto de una película protectora porosa o defectuosa. El componente R_s representa la resistencia del electrolito, R_o es la resistencia de la película protectora y, por último, R_t simboliza la resistencia a la transferencia de carga en la interface formada por el electrolito que entra en contacto con el metal. [27]

3.5.3 Ensayos de picado

El ensayo de picado consiste en obtener curvas de polarización anódicas como se explicó en la Sección 2.6.3. El ensayo se llevó a cabo sobre electrodos previamente sometidos a los precondicionamientos mencionados en la Tabla 4. Se implementó una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} partiendo de -1.1 V hasta llegar a una densidad de corriente de aproximadamente $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, en donde se invirtió el barrido hasta alcanzar E_{corr} nuevamente.

3.5.4 Resistencia a la polarización

El método de resistencia a la polarización (R_p) es ampliamente usado para determinar velocidades de corrosión en medios acuosos. Consiste en aplicar un sobrepotencial respecto del potencial de equilibrio y registrar la corriente resultante. La velocidad de corrosión (i_{corr}) se puede obtener considerando que mantiene una relación inversamente proporcional con la resistencia a la polarización para pequeñas perturbaciones ($\pm 15 \text{ mV}$), según la ecuación a continuación:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{i_{corr}}$$

Donde i_{corr} es la velocidad de corrosión y β_a, β_c son las constantes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La Figura 26 muestra la curva obtenida mediante un ensayo de resistencia a la polarización. Al ser la resistencia a la polarización la razón entre la variación de potencial y la variación de corriente, a partir de la pendiente de la zona lineal y considerando la ecuación presentada anteriormente, se obtiene la velocidad de corrosión. [5]

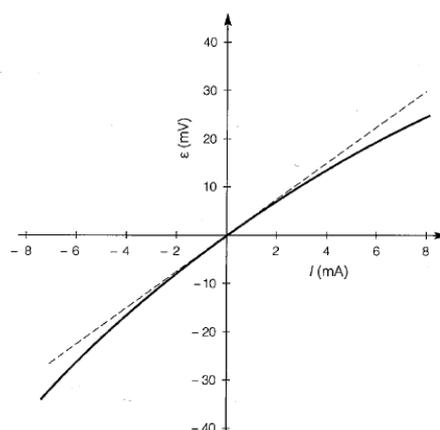


Figura 26. Curvas de R_p generadas mediante un ensayo potenciodinámico.

Para las pruebas, los electrodos fueron preconditionados como se indica en la Tabla 4 de la Sección 3.3. Se utilizó una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, barriendo ± 15 mV respecto a E_{corr} .

3.5.5 Curvas de reducción

El ensayo para obtener las curvas de reducción se realiza manteniendo el electrodo a un potencial anódico constante un tiempo fijo; y luego llevando a cabo un barrido catódico potenciodinámico. En este proceso, se forman óxidos a un potencial constante que luego son reducidos a una velocidad de 5 mV s⁻¹. La reducción se realiza en SA bajo una corriente de N₂ con el objetivo de eliminar el oxígeno presente. Si hubiera O₂ la reducción de los óxidos quedaría solapada por la reducción del mismo.

Con este ensayo se obtiene la carga puesta en juego para reducir los óxidos. A mayor carga asociada, el óxido formado es más grueso.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.6.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de alta resolución mediante la cual se puede identificar la composición de diversos materiales como también obtener información de su estructura química. Es ampliamente utilizada para caracterizar la naturaleza de las películas pasivas generadas sobre los electrodos de trabajo. Esta técnica posee diversas ventajas al proporcionar resultados en pocos segundos y no requerir preparación previa especial de la superficie.

Al hacer incidir un haz monocromático de frecuencia ν_0 sobre una muestra, la luz puede reflejarse, absorberse o dispersarse. Si analizamos la radiación dispersada, una gran parte de la misma interacciona de manera elástica, es decir, mantiene la misma frecuencia que la radiación incidente dando lugar a la dispersión de Rayleigh. Pero una pequeña porción de la dispersión es inelástica, presentando una frecuencia que puede ser $\nu_0 + \nu$ o $\nu_0 - \nu$ que son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Este cambio energético de la onda dispersada con respecto a la onda incidente se genera por una transferencia de energía entre el fotón y la molécula. Esta última puede absorber o perder energía dando lugar a las ondas Raman, es decir, pueden ser menos o más energéticas, y se conocen como ondas Stokes y anti – Stokes, respectivamente

(Figura 27). Esta alteración en la longitud de onda es debida a cambios en la polarizabilidad de las moléculas y provee información estructural de la muestra. [28]

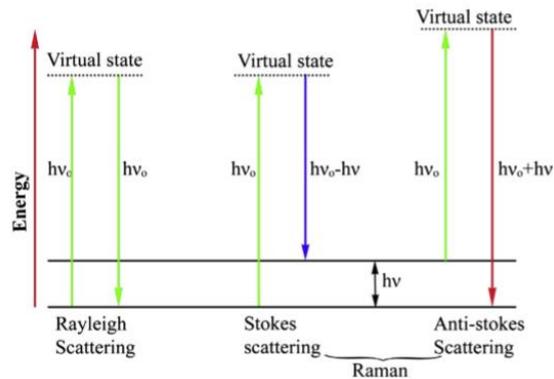


Figura 27. Interacción entre ondas incidentes y dispersadas.

La Figura 28 ilustra la configuración del ensayo Raman. La fuente es un rayo láser que, previo a incidir sobre la muestra, pasa a través de un filtro que se encarga de dejar pasar únicamente la frecuencia de excitación. La radiación dispersada es recolectada por una lente y filtrada por un monocromador. El dispositivo de carga acoplada (CCD) captura el espectro dispersado completo dado por las señales de monocromador y las digitaliza.

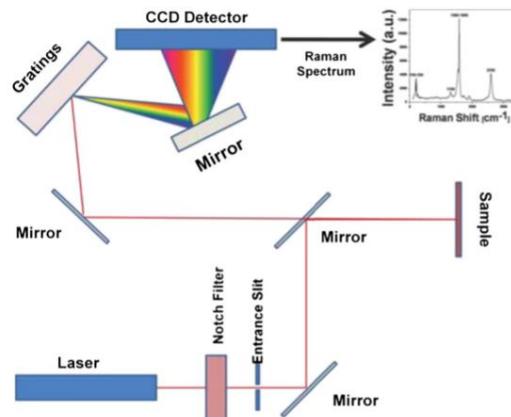


Figura 28. Esquema de la configuración de un ensayo Raman

Se analizaron las muestras estudiadas en los ensayos de picado, mediante el método de espectroscopía Raman. Para ello se obtuvieron espectros en las zonas pasivas y sobre los productos de corrosión.

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

En la Tabla 5 se visualizan los valores característicos para distintos compuestos. Se detalla en negrita las bandas más intensas. [29,30]

Compuesto	Banda (cm⁻¹)
<i>α-FeOOH y/o α-Fe₂O₃, hematita</i>	220; 280; 395; 595; 1317
<i>α-FeOOH</i>	245; 380
<i>Fe₃O y magnetita</i>	590; 680
<i>Ortosilicato SiO₄⁻⁴</i>	810 - 850
<i>Disilicato Si- Si₂O₇⁻⁶</i>	700; 800
<i>Metasilicato Si = SiO₃⁻</i>	600; 960
<i>Laminas Si ≡ Si₂O₅⁼</i>	500 – 600; 690; 1050 - 1100
<i>Sílice, Cuarzo Si ≡ SiO₂</i>	450; 800; 1050 - 1250

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

3.6.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica de caracterización superficial que proporciona información sobre el estado químico de la superficie del material estudiado. Como la capacidad de excitación de fotoelectrones del sólido es de corto alcance, la profundidad promedio de análisis es menor a 10 nm.

Al hacer incidir rayos X sobre una muestra (Figura 29), el fotón puede transferirle la energía a un electrón de un orbital atómico. Como la energía del fotón es mayor que la energía de enlace del átomo, el electrón es expulsado con una energía cinética aproximadamente igual a la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace. Por lo tanto, al medir la energía cinética del electrón emitido y conociendo la energía del fotón, se obtiene la energía de enlace. A partir de datos tabulados de la misma, se pueden identificar los elementos presentes, a excepción del hidrógeno y el helio.

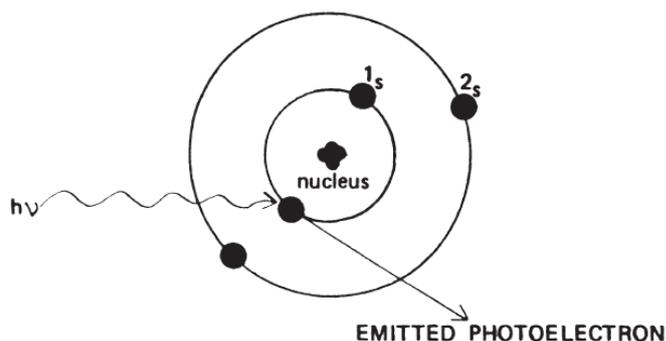


Figura 29. Esquema de la interacción de un fotón de rayos X con un electrón.

Para realizar este ensayo (Figura 30) se coloca la muestra en condiciones de alto vacío y se irradia con fotones emitidos por una fuente de rayos X monocromáticos (usualmente de aluminio o magnesio) que interaccionan con los electrones de los orbitales atómicos. Un analizador mide el número de fotoelectrones emitidos con diferentes energías cinéticas. Así, se obtiene un espectro de intensidad del fotoelectrón en función de la energía de enlace. Como se mencionó anteriormente, a partir de la energía de enlace se pueden reconocer los elementos presentes y, analizando la intensidad de cada pico, la cantidad de cada uno. [31]

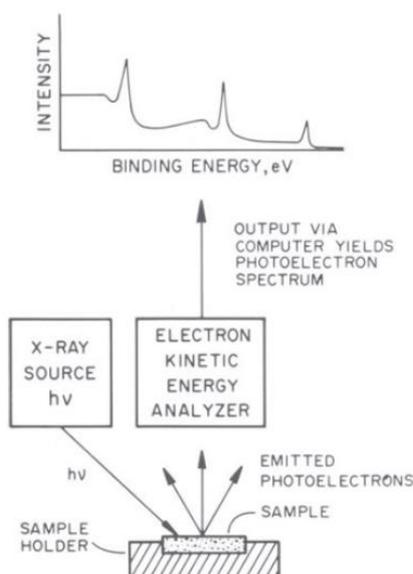


Figura 30. Diagrama de XPS.

Los espectros de XPS fueron obtenidos mediante un XPS VG Microtech ESCA3000 (radiaciones MgK α y AlK α) y fueron registrados entre 0-1100 eV. La presión de operación se fijó en 3 mbar, con un ángulo incidente de 45°. El software utilizado para el procesamiento de datos fue XPSPEAK 4.1. Los efectos de la carga superficial fueron compensados al utilizar la energía de enlace del C1s como referencia (284.5 eV). [32]

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS SOBRE METAL DESNUDO

4.1.1 Voltametrías cíclicas

La Figura 31 corresponde a la voltametría cíclica de acero al carbono en solución alcalina (SA). Los electrodos se confeccionaron a partir de barras comerciales empleadas en la industria de la construcción. Por eso, es un ensayo usual llevado a cabo con todos los electrodos de trabajo a fin de controlar su estado.

Se puede observar un comportamiento típico del acero al carbono en soluciones alcalinas, indicando la ausencia de contaminantes. [33] Al obtener una curva sin ninguna anomalía se descarta que puedan existir imperfecciones en la interfaz metal-resina como, por ejemplo, crevice. Por lo tanto, se puede proceder con los siguientes ensayos electroquímicos tales como EIS, curvas de polarización anódica, etc. Este es un ensayo de control al que fueron sometidos todos los electrodos que se prepararon y usaron en el presente trabajo.

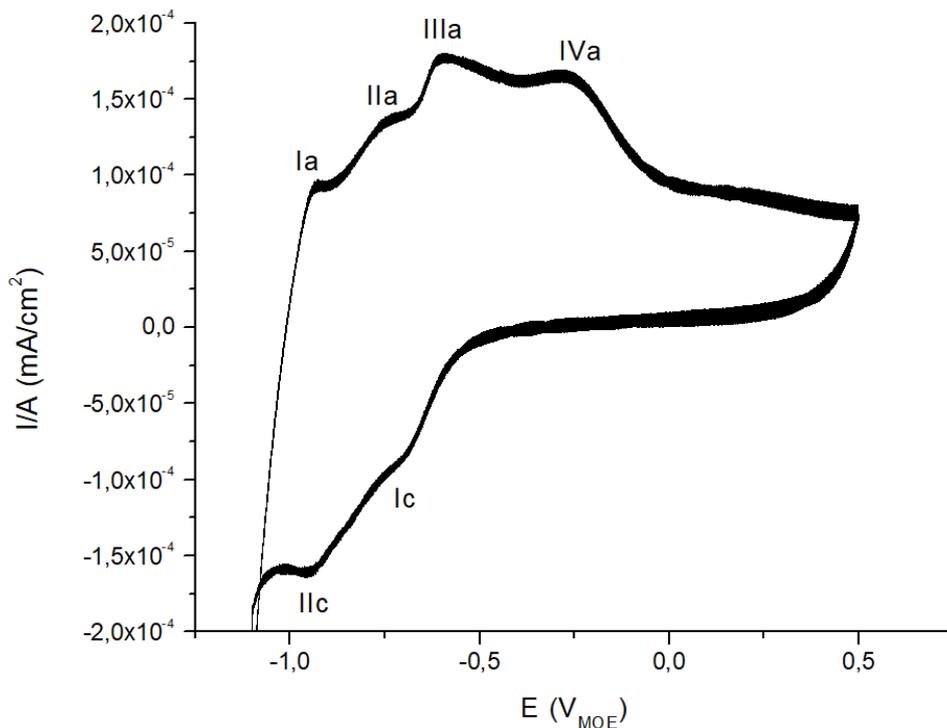
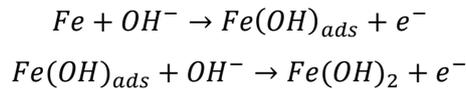
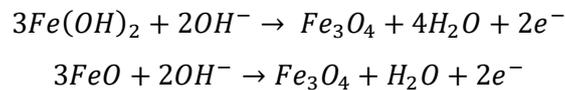


Figura 31. Voltagrama representativo realizado sobre acero al carbono en SA.
Velocidad de barrido: 10mV/s.

En la Figura 31, la evolución de la densidad de corriente en función del potencial da lugar a picos que pueden asignarse a diferentes procesos durante la formación de la película protectora. [34] En la rama de barrido positivo, el pico anódico a $-0.92 V_{MOE}$ (*Ia*) se asocia a la oxidación de hidrógeno atómico, generado durante el proceso de pre-reducción catódica. El segundo pico en $-0.74 V_{MOE}$ (*Ila*) se puede atribuir a la formación de ciertas especies hidratadas de $Fe(II)$ y $Fe(III)$ según:

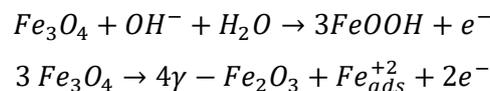


El pico (*Ila*) también se vincula con la formación de magnetita (Fe_3O_4) que se representa a partir de las siguientes ecuaciones:



Estas reacciones indican la transición de una disolución activa a un estado de pasividad del acero. La intensidad del pico (*Ila*) disminuirá al caer el pH debido a que, a menor concentración de iones OH^- , disminuirá la cantidad de magnetita en la capa de óxidos según sus reacciones de formación. El hierro en la magnetita está presente en diferentes estados de oxidación ya que es un óxido compuesto por wüstita (FeO) y hematita (Fe_2O_3) y cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con estructura de espinela inversa.

El tercer pico en $-0.60 V_{MOE}$ (*IIIa*) se adjudica al proceso de oxidación de la magnetita, a partir de la cual se forman otras especies como goethita y maghemita:



El último pico de la rama anódica a $-0.30 V_{MOE}$ (*IVa*) podría deberse a la conversión de $Fe(OH)_2$ en especies de hidróxido u oxo-hidróxido de $Fe(III)$ distintas a las que se observan en (*IIIa*).

Al invertir el barrido, se observan picos correspondientes a la reducción de $Fe(III)$ y $Fe(II)$ a $-0.69 V_{MOE}$ (*Ic*) y $-0.94 V_{MOE}$ (*IIC*), respectivamente.

La carga catódica resultó menor a la carga anódica debido a que todo lo oxidado durante el barrido anódico no pudo ser reducido durante el barrido catódico. Uno de los

compuestos responsable de este comportamiento es la magnetita, que no se puede reducir por completo. [35]

4.1.2 Curvas de polarización anódica

Para realizar las curvas de polarización anódica mostradas en la Figura 32 se parte de un electrodo pulido. Los óxidos se generan in situ al barrer a 0.1 mV s^{-1} desde -1.1 V hasta una densidad de corriente de 40 mA cm^{-2} , en donde se invirtió el barrido hasta alcanzar E_{corr} nuevamente. El objetivo es registrar el rango de pasividad y elegir los potenciales a los cuales posteriormente se llevarán a cabo los pretratamientos de anodizado.

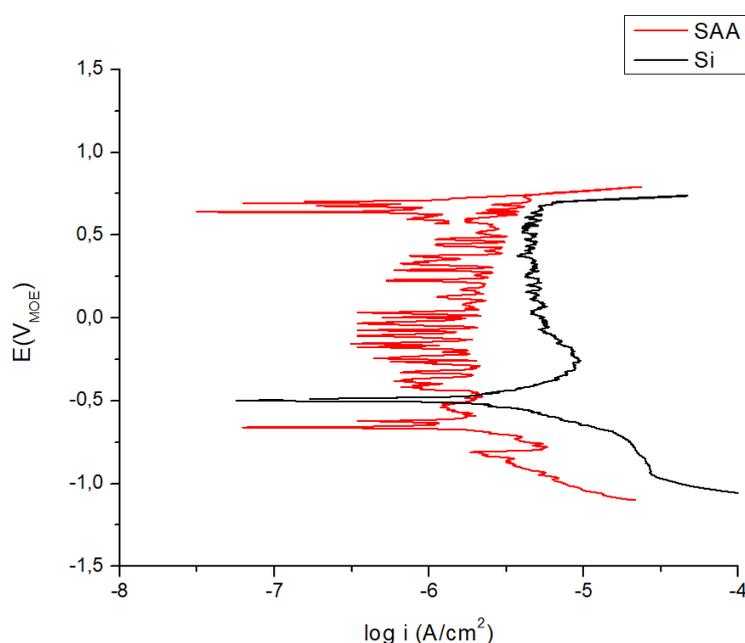


Figura 32. Curvas de polarización realizadas sobre metal desnudo en solución SA y en solución de Si puro. Velocidad de barrido: 0.1 mV s^{-1} . El barrido se invirtió a $40 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$.

Se observa que, tanto en la solución pura de silicatos (Si) como en solución alcalina (SA), el metal permanece pasivo. El rango de pasividad para Si comprende desde -0.5 V hasta 0.6 V con densidades de corriente mayores que las correspondientes a SA.

La densidad de corriente aumenta a potenciales superiores a 0.6 V . Sin embargo, no es debido a que ocurra corrosión por picado ya que, si lo hubiese, la corriente aumentaría y se generaría una histéresis. Entonces, el aumento de corriente podría justificarse en base a dos situaciones: podría ser que el solvente (agua) se descomponga por acción de una película conductora, la cual es originada por los electrones generados en la interface metal-óxido; o podría deberse a que el metal se comienza a corroer por una disolución de la película pasiva que no es localizada.

A partir de las curvas presentadas, se decidió utilizar 0.5 V y 2 V para estudiar la influencia de los anodizados sobre el efecto inhibitorio de los recubrimientos obtenidos en solución de silicatos a un potencial de pasividad y de traspasividad, respectivamente.

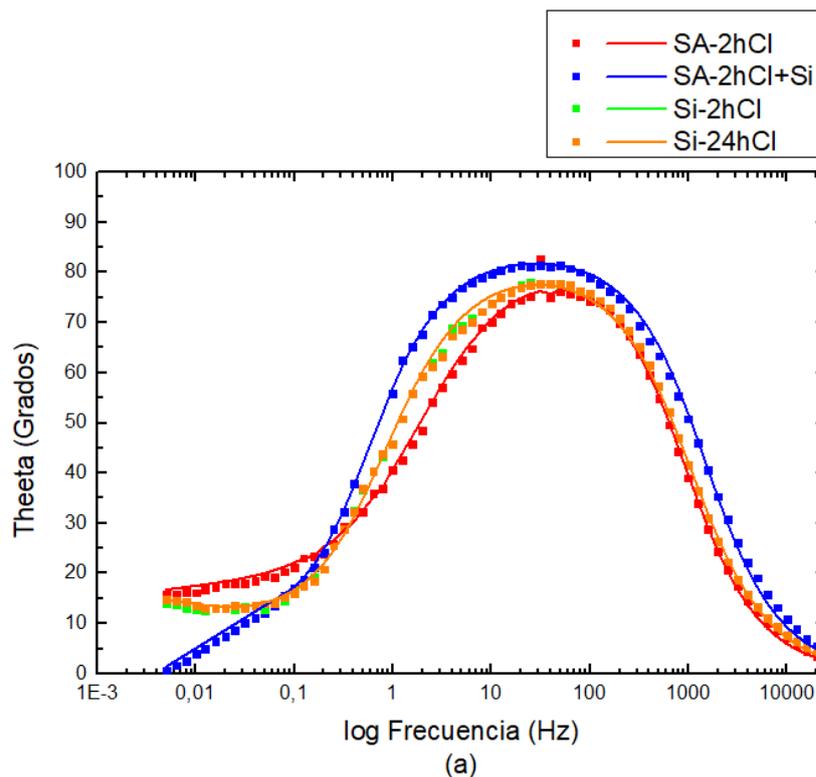
4.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS SUPERFICIES PRETRATADAS

Los ensayos electroquímicos expuestos en la presente sección se realizaron para las seis condiciones propuestas en la Tabla 4:

SA-2hCl	Si-2hCl	Si0.5V-24hCl
SA-2hCl+Si	Si-24hCl	Si2.0V-24hCl

4.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en las seis condiciones propuestas dan lugar a los diagramas de Bode mostrados a continuación. Para una mejor visualización, se separaron las curvas: en las Figuras 33(a) y 34(a) se presentan los ajustes de los ensayos realizados con pretratamientos al OCP (SA-2hCl, SA-2hCl+Si, Si-2hCl y Si-24hCl) y, por otro lado, en las Figuras 33(b) y 34(b) se muestran los ensayos en los que se llevaron a cabo anodizados como pretratamiento (Si0.5V-24hCl y Si2.0V-24hCl), dejando como comparación el caso correspondiente a Si-24hCl.



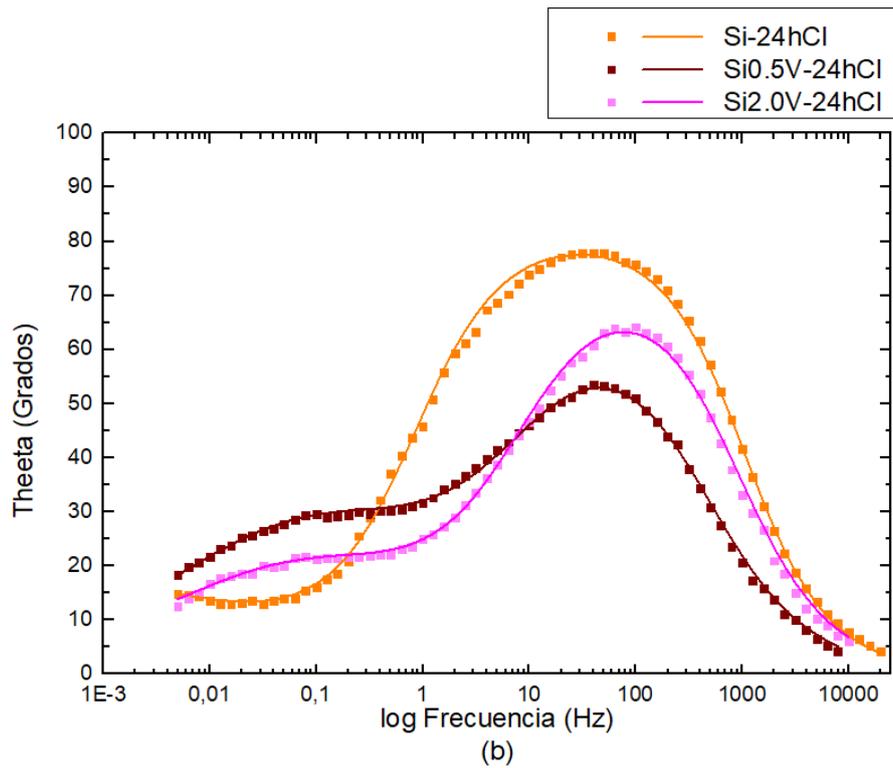
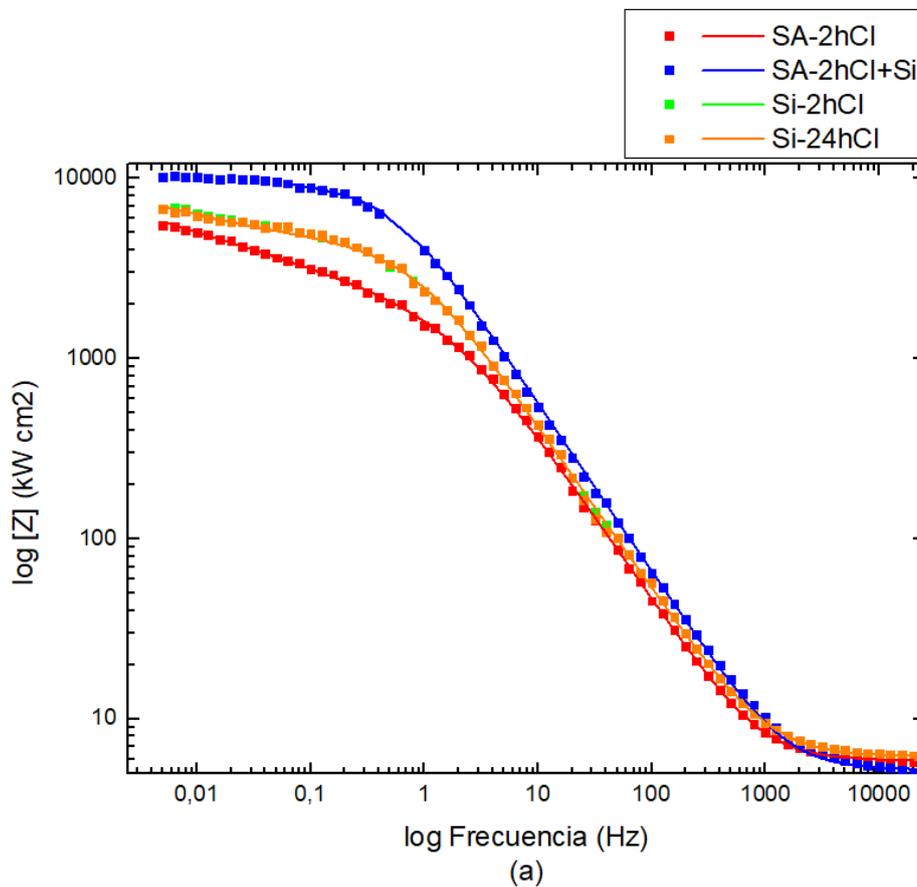


Figura 33. Diagrama de Bode de fase vs. Log frecuencia:
 (a) SA-2hCl, SA-2hCl+Si, Si-2hCl, Si-24hCl; (b) Si-24hCl, Si0.5V-24hCl, Si2.0V-24hCl



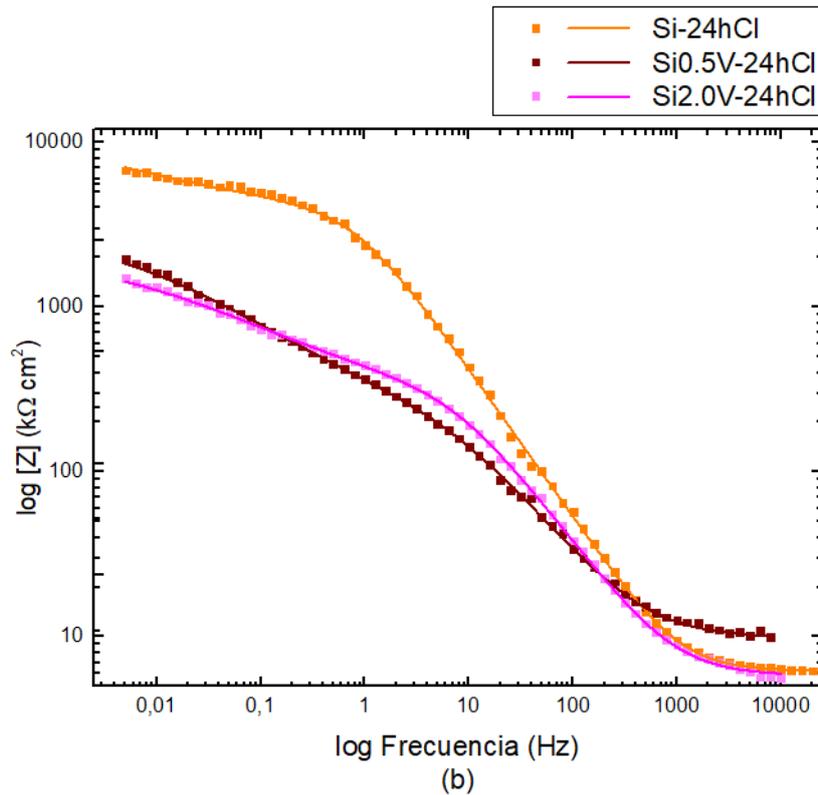


Figura 34. Diagrama de Bode de Log módulo vs. Log frecuencia:
 (a) SA-2hCl, SA-2hCl+Si, Si-2hCl, Si-24hCl; (b) Si-24hCl, Si0.5V-24hCl, Si2.0V-24hCl

En las curvas de la Figura 33(a) se observa que el máximo es ancho para todas las condiciones presentadas, lo que hace referencia a la existencia de dos máximos superpuestos. Este fenómeno no se aprecia en la Figura 33(b) correspondiente a los anodizados, donde solo se diferencia un máximo a frecuencias intermedias. Para comprender la situación hay que referirse al circuito equivalente presentado en la Sección 3.5.2 y mostrado nuevamente en la Figura 35.

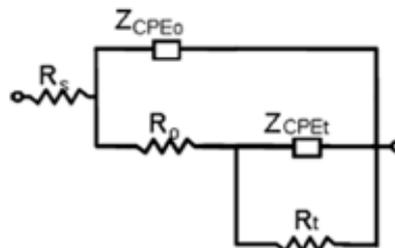


Figura 35. Circuito equivalente utilizado para representar el sistema.

El sistema abarca dos constantes de tiempo con una resistencia y una capacidad cada una. La primera constante está asociada a una película compacta y resistiva, que frena el proceso de disolución activa al impedir la difusión de cationes metálicos desde la

superficie hacia la solución. Dicha película tiene una resistencia que es la propia del electrolito a fluir a través de los poros. La segunda constante se relaciona con un proceso de disolución activa que ocurre en el fondo de los poros, donde está el metal desnudo, formando una doble capa cuya capacidad corresponde a dicha constante. Cada constante de tiempo presenta un máximo a 90° en algún valor de frecuencia. Por lo tanto, el hecho de que se observe un solo máximo en los casos Si0.5V-24hCl y Si2.0V-24hCl es un indicador de que no hay una película pasiva y el metal está en disolución activa. El ajuste se realizó con el mismo circuito equivalente para todas las condiciones con objeto de hacer una comparación más sencilla.

La Figura 34 muestra el módulo ($|Z|$), que es un indicador de la resistencia total del sistema. Dicha resistencia es análoga al R_p y, como se explicó en la Sección 3.5.4, permite obtener la velocidad de corrosión. Como los anodizados presentaron los valores de $|Z|$ más bajos, corresponden a los sistemas con menor resistencia (o menor R_p) del conjunto. Por lo tanto, las condiciones que fueron sometidas a anodizado tienen las mayores velocidades de corrosión.

Los parámetros presentados en la Tabla 6 se obtuvieron de ajustar los datos experimentales al circuito equivalente (Figura 35) y sirven para calificar el grado de protección a la corrosión dado por los diversos pretratamientos y ensayos.

Condición	SA-2hCl	SA-2hCl+Si	Si-2hCl	Si-24hCl	Si0.5V-24hCl	Si2.0V-24hCl
$R_s (\Omega cm^2)$	5.8	5.2	6.1	7.7	9.7	5.8
$Q_0 (\mu\Omega^{-1}cm^{-2}S^n)$	53.24	35.9	54.0	85.8	205	110
n_0	0.93	0.93	0.91	0.87	0.78	0.83
$R_o (\Omega cm^2)$	821	8536	3841	335	265	336
$Q_t (\mu\Omega^{-1}cm^{-2}S^n)$	399	957	906	545	1713	2100
n_t	0.27	0.51	0.35	0.53	0.50	0.47
$R_t (k\Omega cm^2)$	20.8	88.9	49.5	3.9	2.6	1.7

Tabla 6. Parámetros obtenidos a partir del circuito propuesto.

Uno de los parámetros a estudiar es la pseudo-capacitancia (Q_0) cuyo valor tiende a $50 \mu\Omega^{-1}cm^{-2}S^n$ en películas de óxido pasivantes. Otro indicio de la pasividad es que n_0 toma valores cercanos a 1 para aceros al carbono en soluciones alcalinas. [36] Asimismo, se debe analizar los valores de resistencia de la película pasiva (R_0) y de resistencia a la transferencia de carga (R_t).

En SA-2hCl y SA-2hCl+Si, los valores Q_0 y n_0 indican la presencia de una película pasiva por estar cercanos a $50 \mu\Omega^{-1}cm^{-2}S^n$ y mayores a 0.9, respectivamente. Sin embargo, al comparar los valores de R_0 y R_t , se observa que la película pasiva formada en presencia de iones silicato es más resistiva y, por lo tanto, más protectora. Un análisis similar se identifica entre el SA-2hCl+Si y el Si-2hCl, que compara el uso del ion silicato durante el ensayo o durante el pretratamiento. Se comprueba la pasividad del acero en las dos condiciones, pero en Si-2hCl, la resistencia del sistema es menor debido a la degradación de la película, ya que R_0 y R_t presentan valores más bajos.

También resulta notable la disminución del valor de R_0 y R_t entre los casos Si-2hCl y Si-24hCl, lo que puede estar asociado a un incremento en la porosidad de la película pasiva, como consecuencia de haber sido sometido el electrodo a un tiempo más prolongado a la solución agresiva de cloruros. Además, esta disminución de R_0 está acompañada por un aumento en el valor de Q_0 debido a que los poros se llenan de agua, lo que trae como consecuencia un descenso de n_0 . [37] A pesar de que Q_0 y n_0 se distanciaron de los valores correspondientes a la pasividad en Si-24hCl, se puede observar en el diagrama de Bode (Figura 33) un máximo ancho, que hace referencia a la presencia de una película protectora pero que está muy degradada. Por lo tanto, la acción inhibitoria del pretratamiento no fue lo suficientemente efectiva frente al ataque de los iones cloruro durante 24h de ensayo.

Por último, se ve que los anodizados no resultan útiles para aumentar la protección del acero contra la corrosión por cloruros. Esto es así ya que Q_0 es muy elevado y n_0 es menor a 0.9. Además, los parámetros de resistencia del sistema son los más bajos del conjunto propuesto. La película pasiva es inexistente y el acero se encuentra en disolución activa, como se había notado en el análisis de los gráficos de Bode.

4.2.2 Curvas de polarización anódica

Durante los pretratamientos, se desarrollan películas pasivas sobre la superficie del metal que actúan como protección durante el ensayo de picado cuando la superficie es expuesta a la solución contaminada con iones cloruro. Así, para cada condición se

pueden extraer parámetros que permiten evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada: el potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de picado (E_{pic}) y la corriente de pasividad (i_{pas}). Los valores de E_{corr} fueron medidos 5 minutos en SA+Cl antes de obtener la curva de polarización anódica y fueron estables. Estos resultados se encuentran plasmados en la Tabla 7. Las curvas de polarización anódica se presentan en las Figuras 36 y 37 de la misma forma que en EIS para una mejor visualización de los resultados y son representativos de los promedios numéricos que se muestran en la Tabla 7.

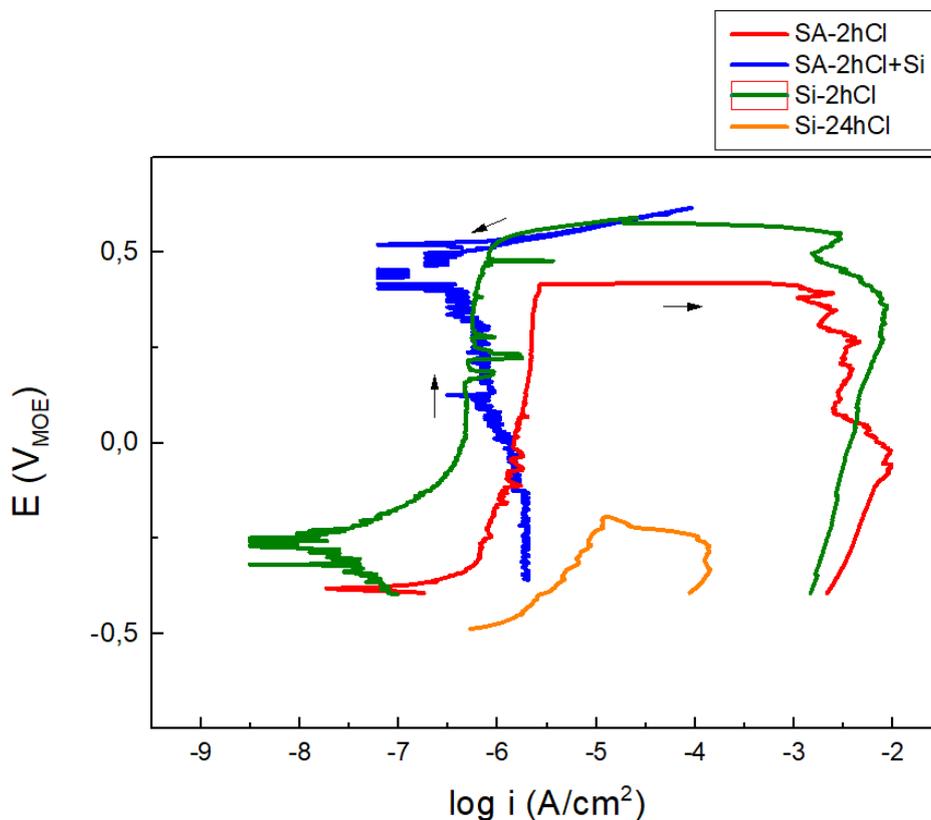


Figura 36. Curvas de polarización anódica para SA-2hCl, SA-2hCl+Si, Si-2hCl y Si-24hCl. Velocidad de barrido: 0.1 mV s^{-1} . El barrido se invirtió a $100 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Al comparar las curvas SA-2hCl y Si-2hCl, se puede examinar la influencia de utilizar diferentes soluciones durante los pretratamientos y el efecto de la presencia de silicatos durante el ensayo de picado. Se observa que cuando los silicatos están presentes mejora la resistencia a la corrosión debido a que el potencial de picado es mayor y la corriente de pasivación es baja.

Entre los casos Si-2hCl y Si-24hCl, es nuevamente notable el impacto negativo de haber sometido el electrodo a un tiempo más prolongado en la solución con cloruros. El potencial de picado resultó significativamente inferior en el caso de 24h en Cl porque las

películas protectoras estaban más degradadas. También, se observa un aumento en la corriente de pasividad.

La condición que más inhibe la corrosión por cloruros es la correspondiente a la curva SA-2hCl+Si con los silicatos presentes durante el ensayo ya que, en dicho sistema, no se observa ataque localizado. El caso Si-2hCl resultó en valores de E_{pic} y i_{pas} similares a los observados en SA-2hCl+Si por lo que es posible considerar que el pretratamiento en Si-2hCl muestra un buen desempeño en la protección de los electrodos contra el ataque de Cl. Sin embargo, dicho efecto se pierde en Si-24hCl y la película se degrada.

Se realizaron anodizados a 0.5V y a 2V presentados en la Figura 37. Se observa que dichos pretratamientos empeoran el desempeño durante el ensayo de picado. En el caso de Si2.0V-24hCl no hay histéresis, es decir, no se ataca porque probablemente no exista una película pasiva que pueda sufrir daño localizado. En la curva Si0.5V-24hCl, se puede considerar que el acero presenta un potencial de picado en -0.4V, pero también podría atribuirse a ruido del ensayo. Además, la histéresis es muy pequeña. Por lo tanto, se considera que el metal en ambos casos está en disolución activa.

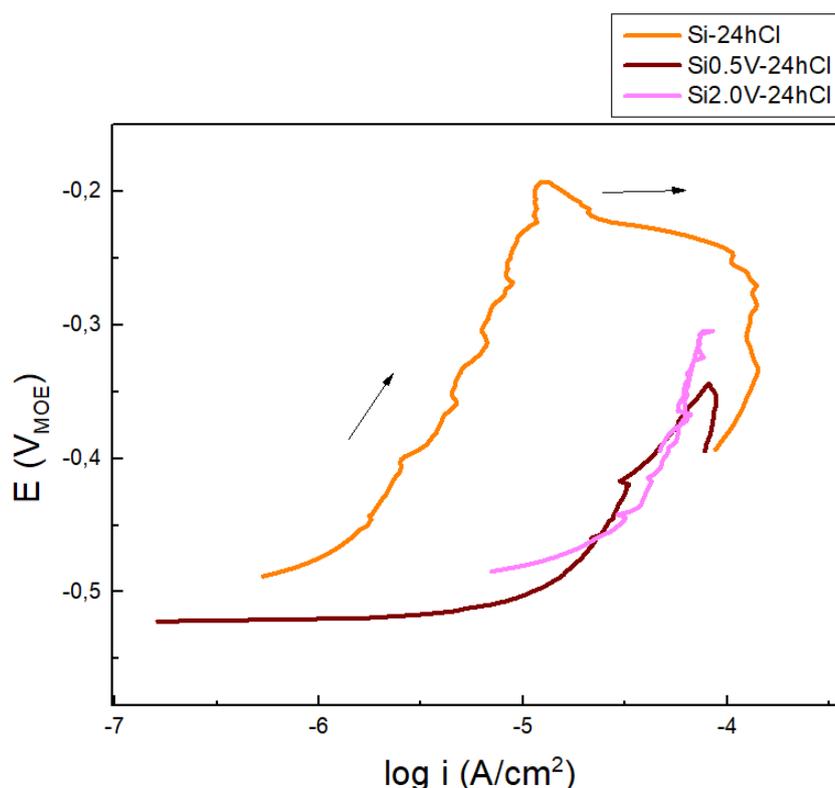


Figura 37. Curvas de polarización anódica para Si-24hCl, Si0.5V-24hCl y Si2.0V-24hCl.

Velocidad de barrido: 0.1 mV s⁻¹.

Como se mencionó anteriormente la Tabla 7 resume los resultados de las curvas de picado. Al igual que en el ensayo de EIS, se puede concluir que la condición SA-2hCl+Si fue la más propicia debido a que fue la única que presentó una película pasiva que no sufrió ataque localizado. En Si0.5V-24hCl y Si2.0V-24hCl se considera que el metal está en disolución activa y, por eso, no presenta un valor de E_{pic} . Por el mismo motivo, los valores de corriente presentados no corresponden a i_{pas} . Los valores de E_{corr} fueron medidos luego de someter los electrodos al OCP durante 24h.

Ensayo	Ecorr (mV)	Epic (mV)	lpas (uA cm-2)
SA-2hCl	-421 ± 55	464 ± 58	2.4 ± 0.8
SA-2hCl+Si	--328 ± 59	-	1.3 ± 0.7
Si-2hCl	-338 ± 62	559 ± 87	1.3 ± 0.3
Si-24hCl	-483 ± 31	-165 ± 41	5.9 ± 3.9
Si0.5V-24hCl	-525	-	25.1
Si2.0V-24hCl	-452 ± 58	-	28.9 ± 4.1

Tabla 7. Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización anódicas.

4.2.3 Resistencia a la polarización

La determinación de la resistencia a la polarización (R_p) es una medida electroquímica sumamente útil ya que, como se mencionó anteriormente, a través de la ecuación de Stern-Geary se puede obtener la velocidad de corrosión (i_{corr}). En la bibliografía, está establecido que si el valor de R_p resulta mayor a $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ el acero se encuentra en estado pasivo, mientras que si es menor a $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, el metal se disuelve activamente. [38]. Comparando con los datos obtenidos por EIS (Tabla 6) se considera que el acero está pasivo con R_p mayores a $50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

Los resultados obtenidos para los ensayos en cada condición mostraron mucha dispersión, por lo que un promedio de dichos valores no sería representativo del comportamiento observado. En la Tabla 8 se muestra la tendencia que tuvieron los resultados de los ensayos de resistencia a la polarización.

Ensayo	R_p (kΩ cm²)	Estado
SA-2hCl	50 > R _p > 100	Pasivo
SA-2hCl+Si	R _p > 100	Pasivo
Si-2hCl	R _p > 100	Pasivo
Si-24hCl	R _p ≅ 10	Activo
Si0.5V-24hCl	R _p < 10	Activo
Si2.0V-24hCl	R _p < 10	Activo

Tabla 8. Valores de R_p para las condiciones estudiadas.

Se puede observar que los casos SA-2hCl+Si y Si-2hCl son los que presentaron la condición más favorable ya que poseen una velocidad de corrosión general más baja.

Una vez más, se aprecian las consecuencias negativas que tuvo el anodizado sobre el efecto inhibitorio del ion silicato. Los valores de R_p resultaron menores a 10 kΩ cm², es decir, el electrodo está en disolución activa porque no hay película pasiva.

4.3 ANÁLISIS DE LOS ÓXIDOS FORMADOS DURANTE LOS PRETRATAMIENTOS

4.3.1 Curvas de reducción

Como se mencionó en la Sección 3.5.5, para las curvas de reducción se crecen óxidos sobre las superficies metálicas a potenciales constantes durante un determinado tiempo. Estos son: 24h SA a OCP; 24h Si a OCP; 1h Si a 0.5V; 1h Si a 2.0V. Luego, cada una de esas superficies se redujo en solución alcalina libre de cloruros (SA) a 5 mV s⁻¹ bajo corriente de N₂. En la Figura 38 se presentan las curvas de reducción obtenidas.

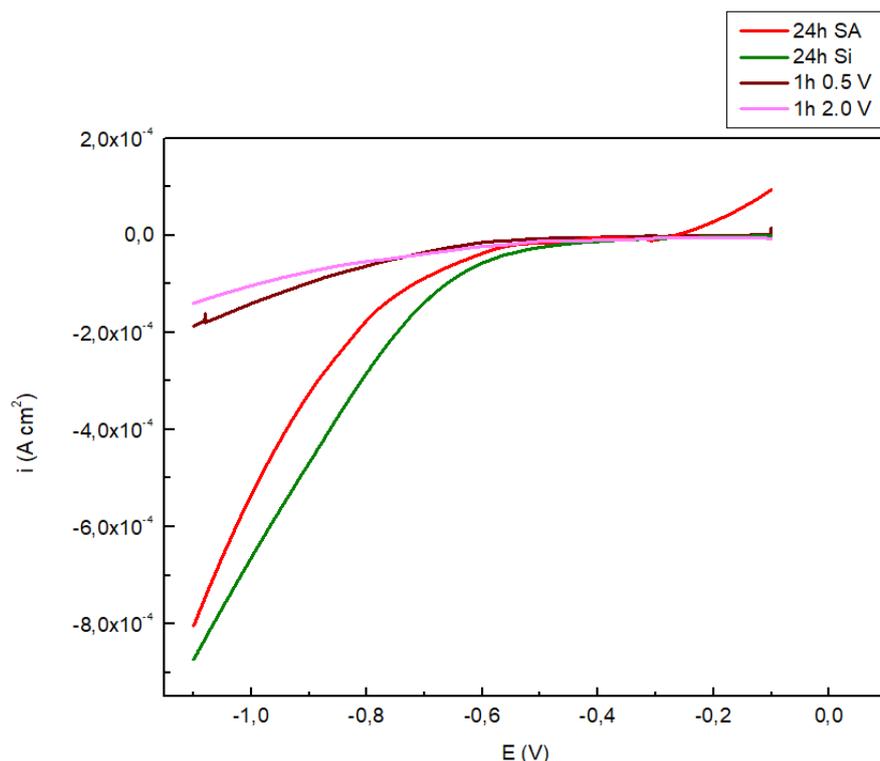


Figura 38. Curvas de reducción potenciodinámicas obtenidas para los precondicionamientos: 24h SA a OCP; 24h Si a OCP; 1h Si a 0.5V; 1h Si a 2.0V. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

Se busca comparar la carga catódica puesta en juego en cada reducción; si es mayor, el óxido es más grueso. Se observa que la carga asociada para reducir los óxidos formados durante los anodizados (1h Si a 0.5V; 1h Si a 2.0V) es mucho menor que la usada para reducir los óxidos que crecieron a OCP (24h SA a OCP; 24h Si a OCP). Por lo tanto, tomando la condición SA a OCP como blanco, se ve que los anodizados disuelven la película pasiva debido a que hay menos cantidad de óxidos.

4.4 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN Y DE PELÍCULA PASIVA

4.4.1 Espectroscopía Raman

Los ensayos de espectroscopía Raman proporcionan información directa sobre la unión, composición y estequiometría de los compuestos superficiales cristalinos y amorfos en el metal. Se registraron espectros Raman para caracterizar las películas pasivas y los productos de corrosión después de inducir el proceso de picado por polarización anódica.

Los espectros se presentan en la Figura 39 y se realizaron para tres condiciones: SA-2hCl, Si-2hCl y Si-24hCl. En el primer caso, se evaluaron sólo los productos de corrosión mientras que, para los espectros restantes, se analizaron dos zonas: una con productos de corrosión y otra libre de óxidos cuya superficie pasiva no sufrió ataque. Las bandas fueron asignadas según los datos recopilados en la Tabla 5 de la Sección 3.6.1.

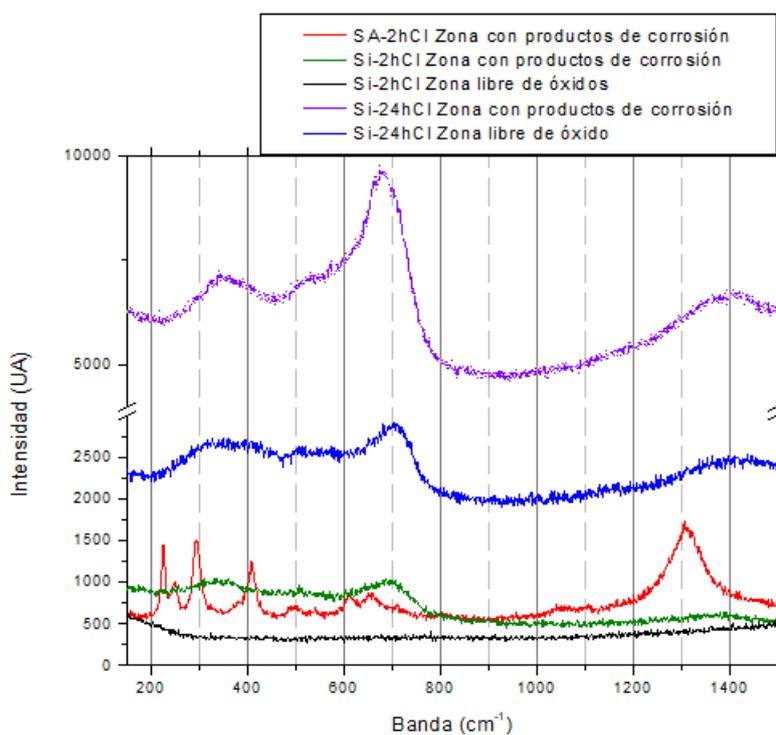


Figura 39. Espectros Raman para SA-2hCl, Si-2hCl y Si-24hCl.

La curva roja (SA-2hCl) establece un caso base o blanco, con el objetivo de comparar el resto de los espectros. Las bandas indican la presencia característica de α -FeOOH y/o α -Fe₂O₃ en los productos de corrosión. [29]

Analizando los productos de corrosión, en los casos de pretratamientos con silicato se pueden observar la curva verde (Si-2hCl) y la curva violeta (Si-24hCl). En ninguno se registra el triplete característico del óxido férrico. A 680 cm⁻¹, se identifica un pico correspondiente a magnetita que crece en intensidad en el caso de Si-24hCl. No se observan bandas asociadas a la presencia de compuestos de silicio.

Por último, las regiones libres de productos de corrosión están representadas por la curva negra (Si-2hCl) y por la curva azul (Si-24hCl). En el primer caso, el espectro Raman no muestra rangos distintivos ni picos definidos. Esto podría deberse a que la película pasiva posee un espesor muy pequeño como para ser detectado por la técnica. Otro obstáculo puede ser que los óxidos de hierro u oxohidróxidos estén presentes de

manera amorfa o desordenada, obstruyendo una identificación clara. En el segundo caso, se destaca el pico de magnetita en su banda característica de 680 cm^{-1} . [37]

4.4.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Para este ensayo se evaluaron tres condiciones a fin de estudiar la influencia del ion silicato sobre la película pasiva: 1) SA-7dCl, 2) SA-7dCl+Si y 3) Si-7dCl. En los pretratamientos el electrodo fue sometido a cada solución durante 24h al OCP. Luego, las muestras fueron envejecidas durante 7 días nuevamente al OCP, pero en SA+Cl, a excepción del caso SA-7dCl+Si que se envejeció en una solución SA+Cl+Si. En las Figuras 40, 41 y 42 se muestran, para las tres condiciones estudiadas, los espectros del hierro, del oxígeno y del silicio, respectivamente. Además, en la Tabla 9 se resumen los resultados obtenidos detallando a qué compuesto corresponde cada pico, su energía de enlace y la composición atómica.

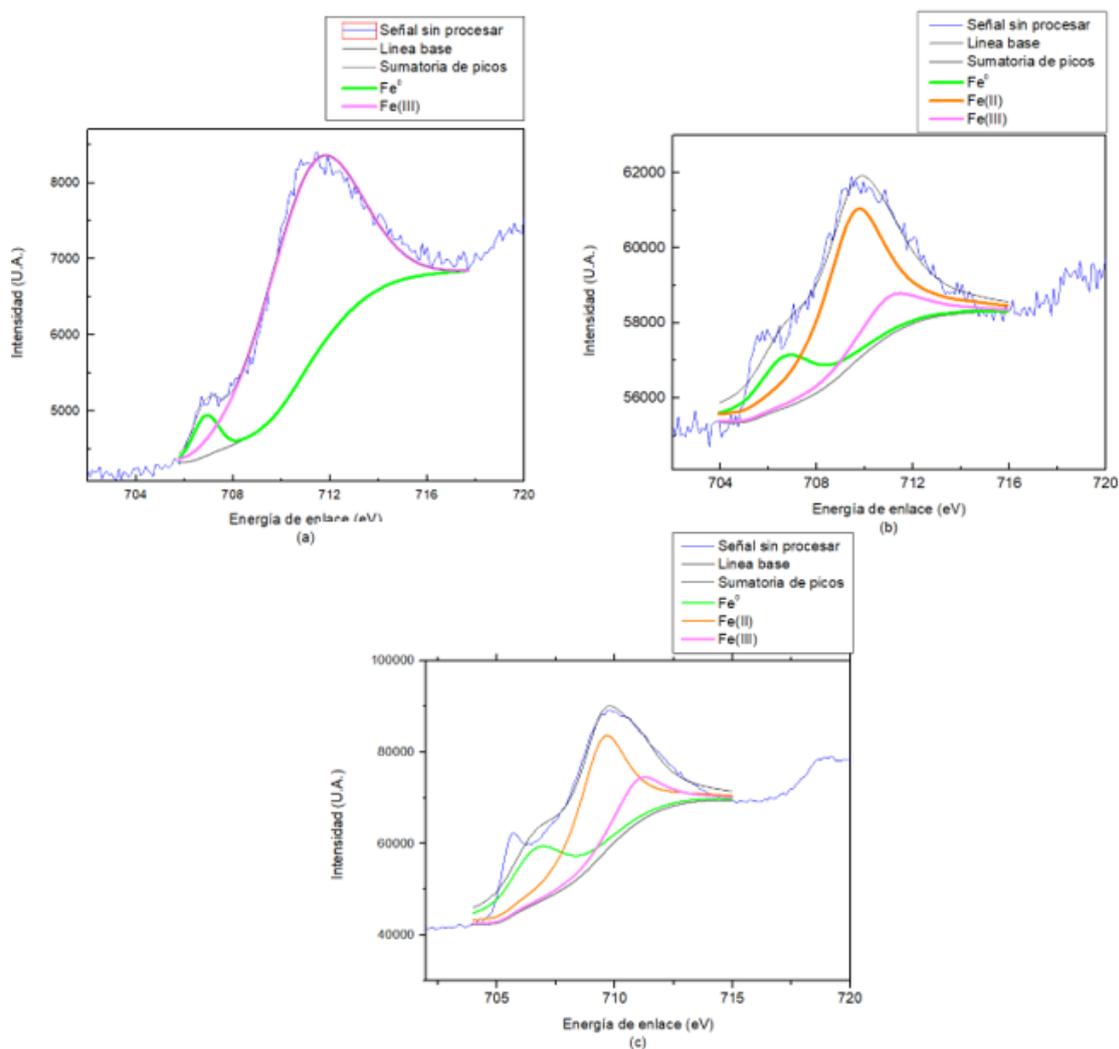


Figura 40. Espectro XPS de hierro bajo las siguientes condiciones:
(a) SA-7dCl; (b) SA-7dCl+Si; (c) Si-7dCl

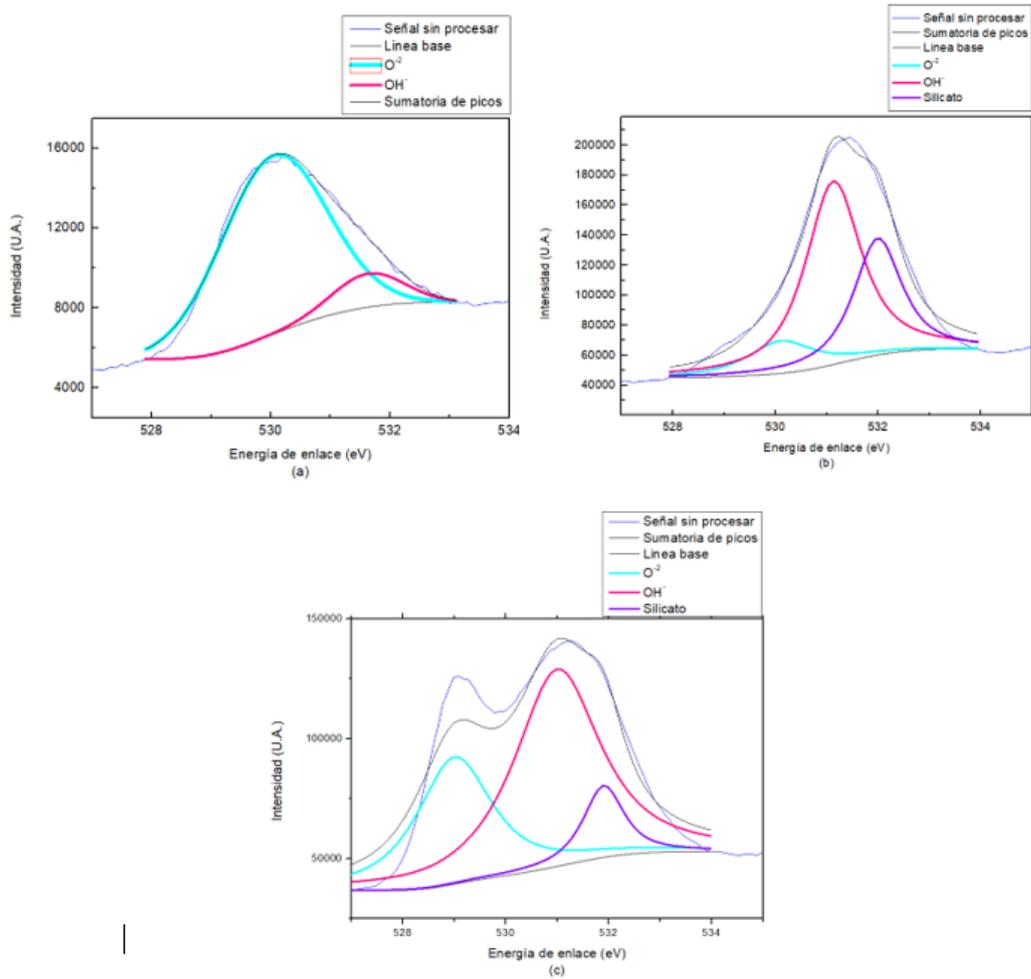


Figura 41. Espectro XPS de oxígeno bajo las siguientes condiciones:
 (a) SA-7dCl; (b) SA-7dCl+Si; (c) Si-7dCl

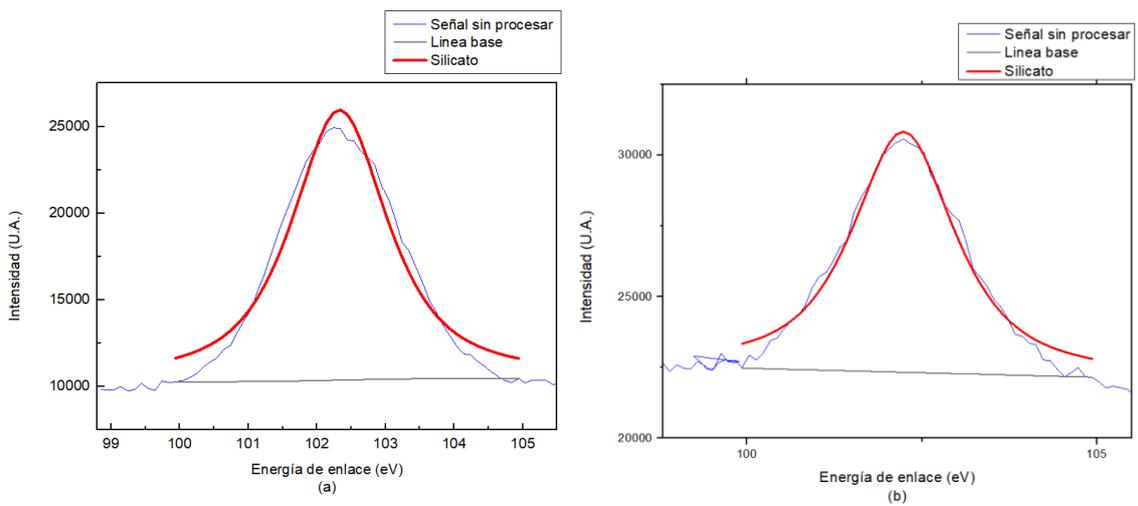


Figura 42. Espectro XPS de silicio bajo las siguientes condiciones:
 (a) SA-7dCl+Si; (b) Si-7dCl

Condición	Pico	Asignado a compuesto	Energía de enlace (eV)	FWHM (eV)	Composición atómica (%)
<i>24 h SA – 7d SA+Cl</i>	Fe 2p	Fe ⁰	706.7	1.2	3.3
		Fe (II)	709.6	1.4	1.1
		Fe (III)	711	4.4	95.6
	O 1s	O ⁻²	530	1.8	79.8
		OH ⁻	531	1.3	20.2
<i>24h SA – 7d SA+Cl+Si</i>	Fe 2p	Fe ⁰	706.7	2.9	20.3
		Fe (II)	709.6	3.1	63.3
		Fe (III)	711	3.1	16.4
	O 1s	O ⁻²	530	1.5	10.8
		OH ⁻	531	1.2	44.0
		Silicato	531.9	1.2	45.2
	Si 2p	Silicato	102.3	1.7	100
<i>24h Si 7d SA+Cl</i>	Fe 2p	Fe ⁰	706.7	2.9	29.6
		Fe (II)	709.6	2.5	51.8
		Fe (III)	711	2.4	18.6
	O 1s	O ⁻²	530	1.8	32.8
		OH ⁻	531	1.9	57.2
		Silicato	531.9	1.0	10
	Si2p	Silicato	102.3	1.8	100

Tabla 9. Composición de la película superficial de las muestras para cada condición, obtenidas a partir de XPS.

Los elementos de interés para el análisis son el carbono, el oxígeno, el hierro y el silicio. Los picos se seleccionan y deconvolucionan usando el programa XPSPEAK 4.1 para proporcionar información sobre las cantidades relativas de dichos elementos en los diferentes estados, que pueden estar presentes en la película pasiva. Se graficó la señal sin procesar junto con la aproximación de picos obtenidos a partir de su deconvolución.

En cada caso se tomó como referencia el pico C1s, cuya energía de enlace es 284.5 eV, para corregir la energía de enlace del resto de los picos.

En las tres condiciones estudiadas, el pico Fe2p tiene contribuciones de Fe⁰, Fe(II) y Fe(III). La presencia del pico de Fe⁰ a 706,7eV en la Figura 40 sugiere que el espesor de la película pasiva es menor a 10nm, ya que dicho valor es el máximo espesor que puede evaluarse por XPS [39]. Además, se observa que la composición atómica de Fe⁰ aumenta para los ensayos donde el Si está presente (SA-7dCl+Si y Si-7dCl) con respecto a SA-7dCl, que se toma como blanco. Asimismo, en SA-7dCl se advierte una película pasiva rica en Fe(III). Por el contrario, en los últimos dos casos, la película pasiva cambia en composición; la contribución de Fe(III) disminuye notablemente y la de Fe(II) aumenta.

En cuanto al pico de O1s, existen diferencias entre los casos propuestos que son notables tanto en la Tabla 9 como en la Figura 41. El blanco (SA-7dCl) presenta la contribución del óxido (O⁻²) mayor. Luego, la contribución del hidróxido aumenta para SA-7dCl+Si y Si-7dCl mientras que disminuye la de óxido. Además, en dichas condiciones se manifiesta la contribución de Si como silicato. En el caso del pretratamiento (Si-7dCl), la participación del Si disminuye, pero se mantiene la película delgada rica en Fe(II) con gran contribución de hidróxido.

El espectro de la Figura 42 presenta un solo pico de Si2p que se adjudica a silicio como silicato. Claramente, no se aprecian diferencias significativas entre las condiciones SA-7dCl+Si y Si-7dCl.

5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El desempeño de los iones silicato como agente inhibidor ha sido investigado usando soluciones que imitan la composición de los poros del hormigón contaminado con cloruros. En esta sección se busca relacionar dicho desempeño con los resultados de los ensayos realizados.

Cuando el acero se encuentra en una solución altamente alcalina como SA (pH=13), los diagramas de Pourbaix indican que el metal se encuentra en estado pasivo. Dicho comportamiento pudo corroborarse en las curvas de polarización anódicas (Figura 32). En el voltagrama de la Figura 31 se observaron picos que pueden atribuirse a la formación de compuestos con Fe(II) y Fe(III). Al realizar la curva de polarización anódica sobre el metal desnudo, pero en solución de Si pura, se obtiene un comportamiento similar al observado en SA. El metal se encuentra pasivo entre -0.5V y 0.6V.

El agregado de 0.3 mol L^{-1} de iones cloruro a la solución (SAA+Cl) provoca la corrosión localizada de la película pasiva que se evidencia en la Figura 36. La influencia de los iones cloruro se interpreta como un balance entre dos procesos: la estabilización de la capa pasiva por adsorción de OH^- y la disrupción por adsorción de Cl^- . Cuando la actividad de los cloruros es mayor a la de los hidróxidos, ocurre el picado [8]. El espectro Raman para la condición SA-2hCl indica la presencia de óxido férrico. Esto coincide con lo observado en XPS, donde la contribución de Fe(III) es mayoritaria en SA-7dCl. Los iones silicato tienen una fuerte afinidad por los oxohidróxidos de hierro [18] lo que puede conducir a cambios en la composición y morfología de la película pasiva.

Al agregar los iones silicato en forma simultánea con los agentes agresivos (SAA+Cl+Si) se percibe en las curvas de polarización anódica una inhibición del ataque localizado, es decir, no hay corrosión por picado ya que no hay histéresis en la curva. Los ensayos de EIS concuerdan al mostrar la formación de una película pasiva muy resistente. Además, los valores de R_p también denotan la pasivación del acero. Los espectros XPS correspondientes a SA-7dCl+Si indican que la película cambia su composición en comparación con el SA-7dCl. Se observa una película rica en Fe(II) que puede asociarse a una mejor resistencia a la corrosión, [39] debido a que la magnetita forma una película pasiva compacta, delgada y adherente que protege.

El pretratamiento con iones silicato da lugar a la condición Si-2hCl que conduce a la formación de una película pasiva rica en silicatos. Sin embargo, cuando es expuesta a los iones cloruros se desestabiliza dando lugar a la corrosión por picado. Aun así, los

potenciales de picado se corren a valores más nobles a 2h de exposición y la corriente de pasivación disminuye. Estudios anteriores [40] indican la existencia de un efecto beneficioso de este pretratamiento con porcentajes de inhibición del 74%, pero se observa ataque localizado. Los valores de Q_0 , n_0 y R_t manifiestan la presencia de una película pasiva pero mucho menos resistente que la condición anterior a la acción de iones cloruro. Este comportamiento es aún más marcado al aumentar el tiempo de exposición a las sustancias agresivas (Si-24hCl). La existencia de la película pasiva luego de 24hCl se confirma al ver un pico ancho compuesto por dos constantes de tiempo en el diagrama de Bode, pero el potencial de picado cae notablemente y también aumenta la corriente de pasivación.

Como se ha mencionado a lo largo del presente trabajo, el objetivo de anodizar durante el pretratamiento en Si es aumentar la resistencia de la película para evitar el ataque localizado. Sin embargo, dicha técnica no tuvo los resultados esperados. En primer lugar, los diagramas de Bode exponen un pico angosto que da a entender la ausencia de una película pasiva. A su vez, tanto los valores de Q_0 , n_0 y R_t como los de R_p indican que el metal se encuentra en un estado de disolución activa. Esto se confirma en los ensayos de picado, donde la histéresis de las curvas (poca o nula) puede explicarse a través de la ausencia de una capa que se dañe localmente. Esto podría deberse a que, a altos potenciales, los silicatos forman compuestos de hierro solubles [14]. Este hecho se confirmó con las curvas de reducción que exponen que el anodizado impidió el desarrollo de la película protectora.

Para realizar el pretratamiento de anodizado se utilizaron potenciales de 0.5V y 2.0V que surgieron de las curvas de polarización anódica sobre el metal libre de óxidos. Por un lado, se eligió 0.5V porque se buscaba anodizar a un potencial lo más alto posible dentro de la región de pasividad, para formar una película estable. La elección no condujo a los resultados deseados. Si bien las curvas de polarización indican que el acero se encuentra pasivo a 0.5V, el ensayo fue realizado en forma potenciodinámica, y no potencioestática como el pretratamiento. Si se utilizara una velocidad de barrido menor para las curvas de polarización, la descomposición de la película podría observarse a valores menores que 0.5V, potencial al cual ya se encontraría degradada. Por otro lado, algunos autores han sugerido que en la zona de traspasividad podría formarse una película de mayor espesor que en la zona pasiva. [23] Así, se realizaron anodizados a 2.0V que no brindaron buenos resultados.

Como se mencionó anteriormente, la adición de silicato a la solución del ensayo SA-2hCl+Si tuvo un efecto inhibitorio positivo debido a que no se observó ataque localizado.

La desventaja que presenta esta condición es que en condiciones de servicio reales, al agregar el ion silicato a la mezcla del hormigón, puede reaccionar con el hidróxido de calcio. Se obtendrá un material menos poroso y permeable, pero si penetran agentes agresivos el ion silicato no estará disponible para actuar como inhibidor. Luego del pretratamiento con Si al OCP, se formó una película protectora que expuesta a iones cloruros se degradó, pero sus efectos no son completamente desfavorables. Una buena opción sería usar el pretratamiento de Si a OCP en conjunto con otro inhibidor, por ejemplo, iones nitrito en la solución de ensayo. Se sabe que dicha sustancia es tóxica, pero al combinarse con el pretratamiento podría reducirse su concentración y, aun así, obtener una buena protección contra la corrosión.

6 ASPECTOS ECONÓMICOS Y DE IMPLEMENTACIÓN

Las zonas costeras presentan una gran propensión a la corrosión atmosférica por el ambiente húmedo y salino en el que se hallan, debido especialmente a la presencia de iones cloruro. El veloz desgaste generado por estas condiciones compromete tanto la seguridad estructural como la resistencia mecánica de diversas estructuras. Este inconveniente implica, además de un riesgo para las personas, una cuantiosa y constante inversión tanto estatal como privada.

Un aspecto a tener en cuenta es la arena utilizada como agregado fino en la mezcla de concreto. Durante muchas décadas se usó arena proveniente de la playa de manera directa en la estructura, incorporándose así iones cloruro y otras impurezas. Hoy en día, este agregado debe cumplir con una serie de reglamentaciones para evitar la contaminación del hormigón armado. Una gran mayoría de las edificaciones destinadas al turismo llevadas a cabo en Mar del Plata durante la década del 70' utilizaron CaCl_2 como acelerante de fraguado. A pesar de haberse prohibido posteriormente el uso de esta sustancia ocasionó consecuencias muy negativas.

En los países industrializados, las pérdidas económicas causadas por la corrosión son muy elevadas. En Estados Unidos, el costo directo se estimó en 276 mil millones de dólares por año, lo que representó el 3.1% del PBI de dicho país en 1998. Por si fuera poco, estas cifras sólo contemplaron los costos directos ocasionados por las medidas preventivas, de mantenimiento o derivadas de la sustitución de partes corroídas. Se deberían incluir los costos indirectos de pérdidas de producción, parada de plantas, coeficientes estimados para compensar las pérdidas de espesor por corrosión, entre otros. [41] Por esto es relevante la implementación de un método de protección contra la corrosión. El ion nitrito es ampliamente utilizado como inhibidor, pero presenta la desventaja de ser tóxico. [42] Eso convierte al ion silicato en una opción interesante. En estudios anteriores ya fue demostrado que el silicato es un buen inhibidor de la corrosión. Sin embargo, aún falta determinar el método de aplicación óptimo para asegurar máxima eficiencia.

Para el caso de los anodizados, como los resultados no fueron favorables no se realizará un análisis de implementación ya que carece de significado. Sí es preciso señalar que el costo asociado al anodizado de las barras de refuerzo en una edificación será alto. La mano de obra deberá tener cierto grado de especialización para mantener el recubrimiento en condiciones óptimas antes de realizar el encofrado. Además, será

necesaria una mejora en el transporte y almacenamiento de las barras pretratadas. El caso SA-2hCl+Si fue el que mejores resultados arrojó, pero con el problema de que, si está presente en la mezcla de concreto, puede reaccionar con el hidróxido de calcio. Por último, se considera la condición Si-2hCl. El pretratamiento en solución de silicato a OCP es una opción viable ya que su implementación en una obra consistiría en lijar las barras para eliminar los óxidos superficiales, pintar con la solución de Si y luego encofrar. Es decir, no requiere de mano de obra especializada. Sería necesario probarlo en mortero y luego en hormigón armado para confirmar que es posible utilizarlo en condiciones de servicio reales. Otra aplicación interesante del pretratamiento al OCP es como método de reparación de estructuras dañadas en sectores circunscriptos, ya sea vigas, columnas o lozas. En estos casos, también se debería lijar la superficie y pintar con la solución de silicato para, posteriormente, aplicar material de remiendo.

Los resultados del pretratamiento con Si no fueron los más alentadores del conjunto analizado, pero, como se mencionó anteriormente, podría usarse en conjunto con otro inhibidor (por ejemplo, iones nitrito) o con otro método de control. En principio, la protección contra la corrosión otorgada por el pretratamiento permitiría reemplazar el uso de otros inhibidores, al menos parcialmente. El costo para el nitrito de sodio es de USD 588 el litro, [43] mientras que el metasilicato de sodio tiene valor de USD 75 el litro [44]. Se puede concluir que, tanto desde un criterio medioambiental como de uno económico, el silicato es un inhibidor que merece la pena ser investigado en más detalle tanto para pretratamientos a potencial controlado (por ejemplo, a potencial libre) o como agregado al agua de amasado en estructuras nuevas o en reparaciones más localizadas.

7 CONCLUSIONES

- ✚ En presencia de iones cloruro la película pasiva está compuesta principalmente por Fe_2O_3 . Si bien esta película es más gruesa, sufre ataque localizado.
- ✚ La coexistencia de iones silicato y cloruro en solución inhibe la corrosión y ya no se observa ataque localizado.
- ✚ El pretratamiento con iones silicato a potencial libre conduce al desarrollo de una película pasiva que se desestabiliza en presencia de iones cloruro. A mayores tiempos, más se degrada la película.
- ✚ El anodizado durante el pretratamiento, tanto a 0.5 V como a 2.0 V, impide la formación de una película pasiva ya que promueve la disolución de óxidos.
- ✚ La presencia de Si cambia la composición de la película pasiva aumentando la proporción de los compuestos de Fe(II) en relación a los compuestos de Fe(III).

Trabajo a futuro

- ✚ Evaluar el impacto de anodizar a otros potenciales más bajos, por ejemplo, 100 mV.
- ✚ Analizar el efecto de combinar el pretratamiento en silicato a potencial libre con otro método de control de la corrosión.
- ✚ Estudiar el comportamiento inhibitor del silicato en morteros evaluando cambios en la porosidad o en las propiedades mecánicas.
- ✚ Empleando morteros, comparar la eficacia de diferentes métodos para incorporar silicato: mezclar el ion silicato en el agua de amasado, pretratar las barras de acero o impregnar el mortero una vez curado.

8 REFERENCIAS

- [1] Calleja, J., & Andrade, M. C. (1973). Prevención de la corrosión de armaduras en el hormigón mediante aditivos inhibidores. *Materiales De Construcción*, 23(150-151), 175–190.
- [2] Mejía, S. Anexo A. Hidratación del cemento Portland. Disponible en <http://bdigital.unal.edu.co/52375/9/43639741.2016-anexosabc.pdf>
- [3] Naaman, A. E. (2001). Reinforced Concrete. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 8095–8109.
- [4] François, R., Laurens, S., & Deby, F. (2018) Steel Corrosion in Reinforced Concrete. *Corrosion and Its Consequences for Reinforced Concrete Structures*, 1-41.
- [5] Jones, D.A., *Principles and prevention of corrosion*. 1992: Macmillan.
- [6] Obeyesekere, N. U. (2017). Pitting corrosion. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, 215–248.
- [7] Elsener, B., & Angst, U. (2016). Corrosion inhibitors for reinforced concrete. *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 321–339.
- [8] Büchler, M. (2005). Corrosion inhibitors for reinforced concrete. *Corrosion in Reinforced Concrete Structures*, 190–214.
- [9] Thompson, J. L., Silsbee, M. R., Gill, P. M., & Scheetz, B. E. (1997). Characterization of silicate sealers on concrete. *Cement and Concrete Research*, 27(10), 1561–1567.
- [10] Duffo G., Farina, S., Corrosión en estructuras de hormigón armado.
- [11] Zahidah, K. A., Kakooei, S., Ismail, M. C., Mohebbi, H., Joshaghani, A. H., Ghasemi, M., & Eng, K. K. (2019). Smart anticorrosive coatings containing corrosion inhibitor-loaded halloysite nanotubes. *Nanomaterials-Based Coatings*, 425–447.
- [12] Poursaee, A. (2016). Corrosion protection methods of steel in concrete. *Corrosion of Steel in Concrete Structures*, 241–248.
- [13] Franzoni, E., Pigino, B., & Pistolesi, C. (2013). Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments. *Cement and Concrete Composites*, 44, 69–76.
- [14] Čekerevac, M., Simičić, M., Bujanović, L. N., & Popović, N. (2012). The influence of silicate and sulphate anions on the anodic corrosion and the transpassivity of iron and silicon-rich steel in concentrated KOH solution. *Corrosion Science*, 64, 204–212.
- [15] Armstrong, R.D., Peggs, L. & Walsh, A. (1994) Behaviour of sodium silicate and sodium phosphate (tribasic) as corrosion inhibitors for iron. *J Appl Electrochem* 24, 1244–1248.
- [16] Amaral, S.T., Müller, I.L. (1995) Electrochemical Behavior of Iron in Alkaline Solution in the Presence of Silicate and Sulphat. *Chem. Soc*, 71-76.

-
- [17] Ramanauskas, R., Girčienė, O., Gudavičiūtė, L., & Selskis, A. (2015). The interaction of phosphate coatings on a carbon steel surface with a sodium nitrite and silicate solution. *Applied Surface Science*, 327, 131–139.
- [18] De Oliveira, L. A., Correa, O. V., dos Santos, D. J., Páez, A. A. Z., de Oliveira, M. C. L., & Antunes, R. A. (2018). Effect of silicate-based films on the corrosion behavior of the API 5L X80 pipeline steel. *Corrosion Science*, 139, 21–34.
- [19] Salasi, M., Shahrabi, T., Roayaei, E., & Aliofkhaeaei, M. (2007). The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media. *Materials Chemistry and Physics*, 104(1), 183–190.
- [20] Lin, B., Lu, J., & Kong, G. (2008). Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing. *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1831–1838.
- [21] Duffek, E. F., & McKinney, D. S. (1956). New Method of Studying Corrosion Inhibition of Iron with Sodium Silicate. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(12), 645-648.
- [22] Amaral, S. T., & Muller, I. L. (1999). Effect of Silicate on Passive Films Anodically Formed on Iron in Alkaline Solution as Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Corrosion*, 55(1), 17–23.
- [23] Burleigh, T. D., Dotson, T. C., Dotson, K. T., Gabay, S. J., Sloan, T. B., & Ferrell, S. G. (2007). Anodizing Steel in KOH and NaOH Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(10), 579-586
- [24] Burstein, G. T., & Souto, R. M. (2004). Improvement in Pitting Resistance of Stainless Steel Surfaces by Prior Anodic Treatment in Metasilicate Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10), 537-542
- [25] Kissinger P.T., Heineman W.R. (1983) Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 60(9), 702
- [26] Lasia, A. (2017). Impedance Spectroscopy Applied to the Study of Electrocatalytic Processes. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. 241 - 263
- [27] Piratoba, U., Impedancia electroquímica – Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. Disponible en <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v77n164/a08v77n164.pdf>
- [28] John, N., & George, S. (2017). Raman Spectroscopy. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, 95–127.
- [29] Rusch, B., Hanna, K., & Humbert, B. (2010). Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(2-3), 172–180.

-
- [30] Alaoui Mouayd, A., et al. (2014) Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. *Materials Chemistry and Physics*, 143(3), 996-1004.
- [31] Andrade, J. D. (1985). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*, 105–195.
- [32] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. (1995) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Physical Electronics Inc.*
- [33] Valcarce, M. B., & Vázquez, M. (2008). Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. *Electrochimica Acta*, 53(15), 5007–5015.
- [34] L Freire, L., Catarino, M. A., Godinho, M. I., Ferreira, M. J., Ferreira, M. G. S., Simões, A. M. P., & Montemor, M. F. (2012). Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. *Cement and Concrete Composites*, 34(9), 1075–1081.
- [35] Yohai, L., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2013). Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*, 102, 88–96.
- [36] Jeannin, M., et al. (2011) Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in 0.1 mol dm⁻³ NaHCO₃ solutions. *Electrochimica Acta*, 56(3), 913-920.
- [37] Yohai, L., Schreiner, W., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2016). Phosphate ions as effective inhibitors for carbon steel in carbonated solutions contaminated with chloride ions. *Electrochimica Acta*, 202, 231–242.
- [38] González, J., Miranda, J. M., Birbilis, N., Feliu, S. (2005). Electrochemical Techniques for Studying Corrosion of Reinforcing Steel: Limitations and Advantages. *Corrosion*, 61(1), 37-50.
- [39] Yohai, L., Schreiner, W., Valcarce, M. B., & Vázquez, M. (2016) Inhibiting Steel Corrosion in Simulated Concrete with Low Phosphate to Chloride Ratios. *Journal of The Electrochemical Society*. 163(13), 729–C737.
- [40] Montes, F., Frontini, A., Vázquez, M, Valcarce, M. B. *Silicate Ions as Corrosion Inhibitors for Construction Steel in Chloride-Contaminated Environments in Corrosion*.
- [41] Vázquez, M., Fernández, R., La corrosión ataca desde adentro. Disponible en https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/71166/CONICET_Digital_Nro.7c26bc21-ba67-4f43-b4d1-67e0486848ac_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- [42] Valcarce, M.B. and M. Vázquez. (2009) Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 313-321.
- [43] Millipore, M. Nitrito solución estándar, CRM. 2019, 9 de diciembre; Available from: http://www.merckmillipore.com/AR/es/product/Nitrite-Standard-Solution-CRM,MDA_CHEM125041.
- [44] Millipore, M. Sodio silicato en solución. 2019, 9 de diciembre; Available from: http://www.merckmillipore.com/AR/es/product/Sodium-silicate-solution,MDA_CHEM105621#anchor_orderingcomp