

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE CONSTRUCCIONES ARQUITECTÓNICAS



Análisis de la corrosión de las armaduras de acero en el hormigón: generación de monocapa inhibidora sobre la superficie de acero

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Pablo Monzón Bello

Dirigida por:

Dr. Juan Soto Camino

Dr. Manuel Valcuende Payá

Dr. José Manuel Gandía Romero

Valencia, julio 2017



Juan Soto Camino, Catedrático de Escuela Universitaria y Doctor en Química; Manuel Valcuende Payá, Titular de Universidad y Doctor Arquitecto; José Manuel Gandía Romero, Ayudante Doctor y Doctor Ingeniero de Edificación.

CERTIFICAN: que la presente memoria, bajo el título: ***“Análisis de la corrosión de las armaduras de acero en el hormigón: generación de monocapa inhibidora sobre la superficie de acero”***, ha sido realizada bajo nuestra dirección en la Universidad Politécnica de Valencia en el programa de doctorado de Arquitectura, Edificación, Urbanística y Paisaje, y constituye su Tesis para optar al Grado de Doctor por la Universitat Politècnica de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctor, expedimos la presente que firmamos en Valencia a 14 de septiembre de 2017.

Los directores:

Juan Soto Camino

Manuel Valcuende Payá

José M. Gandía Romero

*A mis padres y
abuelos*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecerles a mis directores de Tesis, los Doctores Juan Soto, Manolo Valcuende y José Manuel Gandía, su gran ayuda y apoyo en el desarrollo de la presente investigación, así como en dar respuesta a las diferentes dudas y preguntas que siempre surgen a lo largo de una Tesis Doctoral.

También a los compañeros del laboratorio de Electroquímica y Materiales de la Escuela de Ingeniería de Edificación, Román Bataller, José Enrique Ramón, Rafael Calabuig, Jesús Martínez, M^a Dolores Marcos, por su aportación y ayuda en la preparación de algunos de los estudios realizados. No puedo olvidarme de Daniel Palací, por su ayuda en el desarrollo de la parte de estadística de los primeros capítulos.

Esta Tesis está dedicada especialmente a mi familia, mi madre, hermano y sobrinos. También, y de forma muy especial, a las personas importantes en mi vida que ya no están con nosotros, mi padre y mis abuelos. Sé que allí dónde os encontréis estaréis orgullosos del trabajo realizado.

Por último, una parte de esta Tesis es para las personas que han compartido fatigas y preocupaciones, dudas y desánimos. Para Cristina, su hijo Arturo y Pili van los últimos agradecimientos.

RESUMEN

La corrosión de las armaduras es un fenómeno que puede reducir en gran medida la vida útil de cualquier estructura o elemento constructivo de hormigón armado. La pérdida de sección y de adherencia como consecuencia de procesos de corrosión, o las fisuras producidas en la matriz envolvente debido a las tensiones generadas por los productos de corrosión, afectan negativamente a la capacidad mecánica, funcional y estética del material. Por tanto, el estudio de dichos procesos y de métodos que permitan reducir la cinética de corrosión, son de suma importancia en el ámbito de la arquitectura y la ingeniería.

En la primera parte de esta Tesis se estudia el empleo de nuevos métodos para el análisis de los procesos de corrosión, mediante el uso conjunto de técnicas electroquímicas y estadísticas avanzadas. Esta combinación genera una información cualitativa y cuantitativa, que demuestra ser más completa y útil que la obtenida mediante las metodologías tradicionales.

En la segunda parte del trabajo se selecciona una serie de compuestos orgánicos tipo amina y carboxilato para que actúen como inhibidores de la corrosión. Con ellos se desarrollan, optimizan y describen diferentes protocolos de fijación de monocapas sobre las armaduras de acero, comprobando su efectividad tras someterlas al ataque químico en disoluciones con diferentes mecanismos y niveles de agresividad.

A continuación, se estudia la efectividad del recubrimiento inhibitor en armaduras embebidas en probetas de mortero y hormigón. Para ello, se utilizan los protocolos clásicos de trabajo para el seguimiento de los procesos de corrosión.

Finalmente, se prosigue con el análisis de la respuesta de las monocapas bajo cargas estáticas y dinámicas de tracción en las barras, y con la comprobación del comportamiento e influencia de los revestimientos generados sobre la adherencia del sistema hormigón-acero.

SUMMARY

Corrosion of steel reinforcements is a phenomenon that can greatly reduce the lifespan of any reinforced concrete structure or structural element. The mechanical, functional and aesthetic capacity of the material are negatively affected by the loss of section and adhesion as a consequence of corrosion processes or by cracks produced in the surrounding matrix due to stresses caused by corrosion products. Therefore, the study of these processes and of the methods that reduce corrosion kinetics are of utmost importance in the field of architecture and engineering.

In the first part of this thesis, new methods for analysing corrosion processes are studied through the joint use of electrochemical techniques and advanced statistics. This combination yields qualitative and quantitative information which is more complete and useful than that obtained by traditional methodologies.

In the second part of the paper, a series of organic amine and carboxylate compounds are selected to act as corrosion inhibitors. Different protocols for the monolayer binding of these compounds to the steel reinforcements are developed, optimised and described, proving their effectiveness after subjecting them to chemical attack in solutions with different mechanisms and levels of aggressiveness.

Next, the effectiveness of the inhibitor coating is studied in reinforcements embedded in mortar and concrete specimens. For that purpose, classic working protocols are used to monitor the corrosion processes.

Lastly, the response of the monolayers to static and dynamic tensile loads applied to the steel rods is analysed, as well as the behaviour and influence of the coatings on the adhesion of the concrete-steel system.

RESUM

La corrosió de les armadures és un fenomen que pot reduir en gran manera la vida útil de qualsevol estructura o element constructiu de formigó armat. La pèrdua de secció i d'adherència com a conseqüència de processos de corrosió, o les fissures produïdes en la matriu envolupant a causa de les tensions generades pels productes de corrosió, afecten negativament a la capacitat mecànica, funcional i estètica del material. Per tant, l'estudi d'aquests processos i de mètodes que permeten reduir la cinètica de corrosió, són de summa importància en l'àmbit de l'arquitectura i l'enginyeria.

En la primera part d'aquesta Tesi s'estudia l'ocupació de nous mètodes per a l'anàlisi dels processos de corrosió, mitjançant l'ús conjunt de tècniques electroquímiques i estadístiques avançades. Aquesta combinació genera una informació qualitativa i quantitativa, que demostra ser més completa i útil que l'obtinguda mitjançant les metodologies tradicionals.

En la segona part del treball se selecciona una sèrie de compostos orgànics tipus amina i carboxilato perquè actuen com a inhibidors de la corrosió. Amb ells es desenvolupen, optimitzen i descriuen diferents protocols de fixació de monocapes sobre les armadures d'acer, comprovant la seua efectivitat després de sotmetre-les a l'atac químic en dissolucions amb diferents mecanismes i nivells d'agressivitat.

A continuació, s'estudia l'efectivitat del recobriment inhibidor en armadures embegudes en provetes de morter i formigó. Per a açò, s'utilitzen els protocols clàssics de treball per al seguiment dels processos de corrosió.

Finalment, es prossegueix amb l'anàlisi de la resposta de les monocapes baix càrregues estàtiques i dinàmiques de tracció en les barres, i amb la comprovació del

comportament i influència dels revestiments generats sobre l'adherència del sistema formigó-acer.

ÍNDICE

Motivación	1
Objetivos	3
1. Introducción	5
1.1. Corrosión	7
1.2. Condicionantes	8
1.2.1. Pasivación	10
1.2.2. Cambio del estado de pasivación inicial	12
1.3. Efectos sobre el hormigón armado	18
1.3.1. Efectos sobre el hormigón	19
1.3.2. Efectos sobre el acero	20
1.3.3. Efectos sobre el sistema acero-hormigón	20
1.4. Sistemas de protección frente a la corrosión	21
1.4.1. Protección catódica	21
1.4.2. Protección anódica	22
1.4.3. Tratamientos superficiales del hormigón	23
1.4.4. Revestimiento del metal o modificación de su composición	24
1.4.5. Armaduras de materiales no férricos	28
1.4.6. Inhibidores de corrosión	29
1.5. Técnicas para la determinación de la velocidad de corrosión	36
1.5.1. Medidas electroquímicas	37
1.6. Quimiometría	52
1.6.1. Pre-procesado de datos	54
1.6.2. Análisis de componentes principales (PCA)	57
1.6.3. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)	63
2. Técnicas quimiométricas aplicadas al estudio de la corrosión: análisis del comportamiento en presencia de disoluciones iónicas	67
2.1. Introducción	69
2.2. Materiales y métodos	70
2.2.1. Preparación de muestras	70
2.2.2. Preparación de electrodos	78

2.2.3. Técnicas electroquímicas	82
2.3. Resultados y discusión	87
2.3.1. Estudio en disolución con Na ₂ SO ₄ 0,1M	87
2.3.2. Estudio en disolución con NaCl 0,1M	105
2.3.3. Estudio comparativo de NaCl 0,1M y Na ₂ SO ₄ 0,1M	115
2.4. Conclusiones	121
3. Técnicas quimiométricas aplicadas al estudio la corrosión: PLS (Partial Least Squares) aplicado a la predicción de i_{corr}	123
3.1. Introducción	125
3.2. Materiales y métodos	126
3.2.1. Ensayos en disolución	126
3.2.2. Ensayos en morteros	127
3.2.3. Técnicas electroquímicas	133
3.2.4. Análisis quimiométrico: PLS	140
3.3. Estudio en disolución: resultados y discusión	143
3.3.1. Medidas de Tafel y LPR	143
3.3.2. Modelo PLS	145
3.4. Estudio en sólido: resultados y discusión	147
3.4.1. Datos obtenidos con la técnica de Tafel, LPR, PPT y EIS	147
3.4.2. Análisis PLS	153
3.5. Conclusiones	160
4. Técnicas quimiométricas aplicadas al estudio del comportamiento de inhibidores de corrosión del acero. Estudio de inhibidores orgánicos en disoluciones neutras	163
4.1. Introducción	165
4.2. Experimental	165
4.2.1. Preparación de muestras	165
4.2.2. Electroodos de trabajo	168
4.2.3. Técnicas electroquímicas	168
4.3. Resultados y discusión	169
4.3.1. Datos obtenidos con la técnica de Tafel	169
4.3.2. Análisis de PCA	174
4.4. Conclusiones	180

5.	Estudio de técnicas para la generación de monocapas sobre el acero	183
5.1.	Introducción	185
5.2.	Experimental	187
5.2.1.	Preparación de muestras	187
5.2.2.	Electrodos de trabajo	188
5.2.3.	Técnicas electroquímicas empleadas para la fijación de los compuestos	192
5.2.4.	Técnica electroquímica: método de Tafel	196
5.3.	Resultados y discusión	198
5.3.1.	Fijación natural	198
5.3.2.	Fijación mediante electrólisis	201
5.3.3.	Fijación mediante ciclos de voltametría	208
5.3.4.	Análisis comparativo de técnicas	212
5.4.	Conclusiones	216
6.	Optimización del procedimiento de fijación de monocapas inhibitoras sobre elementos de acero	217
6.1.	Introducción	219
6.2.	Experimental	219
6.2.1.	Preparación de muestras	219
6.2.2.	Electrodos de trabajo	220
6.2.3.	Técnica electroquímica: método de Tafel	220
6.2.4.	Optimización de técnicas para la fijación de compuestos	222
6.3.	Resultados y discusión	223
6.3.1.	Fijación natural	223
6.3.2.	Fijación mediante electrólisis	226
6.4.	Conclusiones	230
7.	Estudio del comportamiento de las monocapas inhibitoras en disoluciones agresivas y soluciones de poro	233
7.1.	Introducción	235
7.2.	Experimental	236
7.2.1.	Preparación de muestras	236
7.2.2.	Electrodos de trabajo	238
7.2.3.	Técnica electroquímica: método de Tafel	238
7.3.	Resultados y discusión	239

7.3.1.	Estudio en disolución con cloruros	239
7.3.2.	Estudio en disolución con sulfatos	244
7.3.3.	Estudio en disolución con carbonatos	248
7.3.4.	Estudio en soluciones simuladas de poro	252
7.3.5.	Estudio en soluciones simuladas de poro con cloruros	255
7.4.	Conclusiones	258
8.	Estudio de monocapas inhibidoras sobre armaduras en probetas de mortero normalizado	261
8.1.	Introducción	263
8.2.	Experimental	263
8.2.1.	Preparación de muestras	263
8.2.2.	Condiciones de laboratorio de las muestras	265
8.2.3.	Técnicas	269
8.3.	Resultados y discusión	273
8.3.1.	Análisis morfológico de monocapas	273
8.3.2.	Ensayos con probetas de mortero	280
8.3.3.	Probetas con mortero carbonatado	290
8.4.	Conclusiones	294
9.	Comportamiento de monocapas inhibidoras en elementos sometidos a estados tensionales	297
9.1.	Introducción	299
9.2.	Experimental	300
9.2.1.	Preparación de muestras	300
9.2.2.	Técnica electroquímica: resistencia a la polarización lineal (LPR)	312
9.2.3.	Ensayos mecánicos	314
9.3.	Resultados y discusión	320
9.3.1.	Ensayo de pull-out hasta el agotamientos	320
9.3.2.	Ensayo de pull-out bajo carga característica de servicio	324
9.3.3.	Ensayos de fatiga	327
9.4.	Conclusiones	333
10.	Conclusiones generales	337
10.1	Conclusiones	339

*“Cuando emprendas tu viaje a Ítaca
pide que el camino sea largo,
lleno de aventuras, lleno de experiencias.
No temas a los lestrigones ni a los cíclopes
ni al colérico Posidón,
seres tales jamás hallarás en tu camino,
si tu pensar es elevado, si selecta
es la emoción que toca tu espíritu y tu cuerpo. [...]”*

C.P. Cavafis, Antología Poética

MOTIVACIÓN

El fenómeno de la corrosión se presenta determinante en el ciclo de vida de cualquier elemento constructivo, estructura o instalación que incorpore elementos metálicos. Se deben invertir grandes cantidades de recursos en las operaciones de reparación o mantenimiento que, a su vez, ocasiona importantes reducciones de la productividad en el ámbito del transporte, industria, energía, etc.

La corrosión es un proceso de deterioro prácticamente inevitable, debido a la tendencia natural de un metal para combinarse de forma espontánea hasta alcanzar un estado más estable. Por este motivo, la forma más habitual de un metal como el hierro en la corteza terrestre es en su forma oxidada.

Aunque de manera empírica, desde la antigüedad la humanidad ha tratado de prevenir o mitigar dicho fenómeno protegiendo, de una manera u otra, los elementos metálicos mediante el desarrollo de sistemas cada vez más complejos. Afortunadamente, la ciencia ha permitido el desarrollo de tecnologías eficaces para minimizan o reducir dicha reacción destructiva.

En pleno siglo XXI, donde la protección del medio ambiente y la eficiencia energética están muy presentes en la sociedad, se deben desarrollar procesos de inhibición de la corrosión en los que se empleen compuestos no contaminantes, de bajo coste y, en la medida de lo posible, que impliquen un consumo de energía nulo o muy reducido. Por tanto, resulta necesario profundizar en el conocimiento y desarrollo de nuevos sistemas de inhibición de la corrosión que cumplan con los parámetros indicados.

OBJETIVOS

El presente trabajo tiene dos objetivos principales: el estudio de nuevos procedimientos para el análisis de la corrosión en estructuras de hormigón armado y, a su vez, el desarrollo de métodos que permitan reducir la cinética de corrosión en los elementos metálicos que formen parte de dichas estructuras.

Para ello, se analiza el uso combinado de técnicas electroquímicas y de quimiometría para la obtención de información fiable de los parámetros de corrosión mediante ensayos no destructivos.

Por otro lado, se estudia la fijación de compuestos orgánicos a la superficie del acero con el objetivo de formar monocapas que lo protejan frente a dicho proceso. En primer lugar, se realizan estudios en disolución para evaluar la eficiencia de los diferentes inhibidores seleccionados, así como de las técnicas de fijación empleadas. Posteriormente, se analiza el comportamiento de las monocapas generadas en armaduras embebidas en muestras sólidas de mortero u hormigón y su influencia en las capacidades mecánicas del sistema acero-hormigón.

Partiendo de los criterios descritos, los objetivos específicos que se plantean son los siguientes:

- Evaluar la efectividad del uso combinado de técnicas electroquímicas y quimiométricas para el estudio, mediante ensayos no destructivos, de los principales parámetros de corrosión en estructuras de hormigón armado.
- Establecer un procedimiento para la fijación de compuestos orgánicos inhibidores que formen monocapas estables en la superficie del acero, optimizando las variables que afectan al proceso.

- Comprobar la efectividad de las monocapas en medios potenciadores de la corrosión, tanto en disolución como en probetas de mortero y hormigón.
- Comparar los resultados obtenidos con los registrados en elementos de acero protegidos mediante un método de uso común como es el fosfatado, con el fin de disponer de valores que aporten resultados más concluyentes sobre la efectividad de las monocapas desarrolladas.
- Comprobar la influencia que las monocapas generadas tienen sobre la adherencia de las armaduras.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Corrosión

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material debido a la reacción química o electroquímica con su medio ambiente (atmósfera, suelo, agua, etc.). Este proceso suele asociarse generalmente a los metales, aunque otros materiales no metálicos, como los cerámicos y los polímeros, también son susceptibles de sufrir ataques químicos directos. En los metales el proceso es principalmente electroquímico, produciéndose una reacción química que provoca la transferencia de electrones entre especies que lo transforman desde su estado elemental al combinado que es como se encuentran habitualmente presentes en la naturaleza (formando compuestos con otros elementos, como cloruros, sulfuros, óxidos, etc.)¹.

El coste que produce el fenómeno de la corrosión de los metales es elevado, llegando a alcanzar el 4% del PIB en España², incluyendo los costes directos e indirectos³:

- Costes directos: asociados a la sustitución y reparación del material propiamente dicho, deterioro de tuberías, embarcaciones, maquinaria, edificaciones, etc.
- Costes indirectos: derivados de las pérdidas de producción y elementos almacenados, disminución del rendimiento de los equipos, contaminación, reducción de la vida útil, patologías en otros elementos adyacentes, fallos en la seguridad, etc.

¹ Gómez de León Hijes FC, Alcaraz Lorente DJ, Manual básico de corrosión para ingenieros, Universidad de Murcia (2004).

² Sabadell J, Galvanización, ATEG, Asociación Española de Galvanización (2016).

³ NACE International, Corrosion cost and preventive strategies in the United States (2002).

1.2. Condicionantes

La cinética de corrosión depende de la humedad, el contenido de oxígeno, la presión, la conductividad iónica, la permeabilidad de la solución electrolítica acuosa y la solubilidad de los productos de corrosión en agua⁴, existiendo además condiciones desfavorables que aumentan la velocidad del proceso, tales como la presencia de iones agresivos (cloruros, sulfatos, etc.)⁵.

La presencia de humedad debe ir acompañada de otros condicionantes para que la reacción se produzca. En la práctica, suele producirse en el rango de humedades relativas entre el 50% y valores próximos a la saturación, siendo más sensibles a la corrosión las zonas sometidas a ciclos de humectación y secado⁶. En un medio saturado de agua, la reacción es más lenta debido a la necesidad que tiene el oxígeno de disociarse del agua para poder llegar a la superficie del metal⁷.

También influye la resistividad del hormigón, parámetro que indica la facilidad de un material para transportar cargas eléctricas por su interior, ya que se ve determinada por el grado de humedad interna, la porosidad y sus compuestos constituyentes. La Tabla 1.1 muestra la relación existente entre la resistividad y las posibilidades de corrosión.

⁴ Morcillo M, Rodríguez FJ, Bastidas JM, The influence of chlorides, sulfates and nitrates at the coating-steel interface on underfilm corrosion, Prog. Org. Coat. 31 (1997) 245-253.

⁵ Cobo Escamilla A, Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación, Fundación Escuela de la Edificación (2001).

⁶ Calavera J, Patologías de estructuras de hormigón armado y pretensado, Edit. Intemac, Madrid (1996).

⁷ González Fernández JA, Corrosión en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnosis y prevención, CSIC (2007).

Tabla 1.1 Relación entre la resistividad y la velocidad de corrosión. Cobo Escamilla (2001)⁵.

RESISTIVIDAD ($\Omega \cdot \text{cm}$)	POSIBILIDAD DE CORROSIÓN
< 5.000	Muy alta
5.000 - 10.000	Alta
10.000 - 20.000	Baja, moderada
> 20.000	Baja

Otro factor importante es la temperatura, ya que su aumento hace disminuir la resistividad del hormigón, aumentando la velocidad de corrosión. Este aspecto puede verse contrarrestado por la evaporación de la disolución de poro existente en el hormigón. La disminución de la solubilidad del oxígeno con el incremento de la temperatura también incrementa la velocidad de la reacción⁵.

Tres son los principales activadores de la corrosión química en las estructuras de hormigón armado⁸:

- Gases contenidos en la atmósfera o humos (CO_2 , SO_x , NO_x , etc.). Son en gran medida el resultado de la combustión del carbón o de los derivados del petróleo empleados con fines domésticos, industriales o de tracción. Las combustiones producen gases carbónicos, sulfurosos, sulfúricos, nitrosos y nítricos que, al entrar en contacto con el hormigón y en presencia de humedad, se transforman en sus ácidos correspondientes.
- Aguas puras, turbias, ácidas, selenitosas o marinas, producto de las sustancias químicas procedentes del aire, la tierra o de productos de desecho. Las aguas puras destruyen el hormigón

⁸ Fernández Cánovas M, Patología y terapéutica del hormigón armado, Edit. Dossat, Madrid (1984).

debido a su gran poder de disolución. Por su parte, las aguas ácidas y salinas producen el daño por disolución o por transformación de los constituyentes del cemento en sales solubles que se eliminan por lavado o por la formación de compuestos inestables o expansivos. Las aguas marinas llevan en su composición sulfato cálcico que produce efectos similares a las selenitosas y, además, su contenido de cloruros solubiliza la cal de la pasta fraguada. Además, dichos cloruros, cuando difunden hasta los elementos metálicos del hormigón armado, generan grandes aumentos de la cinética del proceso de corrosión.

- Compuestos fluidos o sólidos de naturaleza orgánica tales como aceites, grasas, combustibles, líquidos alimenticios, etc.

Para evitar o reducir la difusión hasta el acero de dichos elementos adversos, el hormigón confiere una doble protección⁵:

- Genera una barrera física para separar los elementos metálicos del contacto directo de la atmósfera, estando condicionada su eficacia al espesor del recubrimiento y su permeabilidad.
- Inicialmente, en la interfaz de contacto hormigón-acero se forma una capa pasiva (capa de naturaleza electroquímica que lo protege), generada como resultado de la elevada alcalinidad del hormigón y la existencia de un potencial eléctrico adecuado.

1.2.1. Pasivación

En ocasiones los productos de corrosión forman una película de pequeño espesor en la superficie del metal que actúa como una barrera a la reacción de

disolución anódica. En estas circunstancias, el metal se transforma en un elemento menos reactivo⁹.

El término pasivación fue implantado en 1836 por Schönbein al observar que, bajo determinadas condiciones, el hierro ofrecía una resistencia inusualmente alta frente a la corrosión. Posteriormente demostró que la pasivación se podía conseguir mediante una polarización anódica. Faraday, en 1844, observó que el hierro no era prácticamente atacado por el HNO_3 concentrado¹. En muchos metales (Fig. 1.1), como el hierro, níquel, cromo, titanio o cobalto, y sus respectivas aleaciones, como en el caso del acero, la velocidad de corrosión decrece por encima de un potencial crítico de pasivación (E_{pp}).

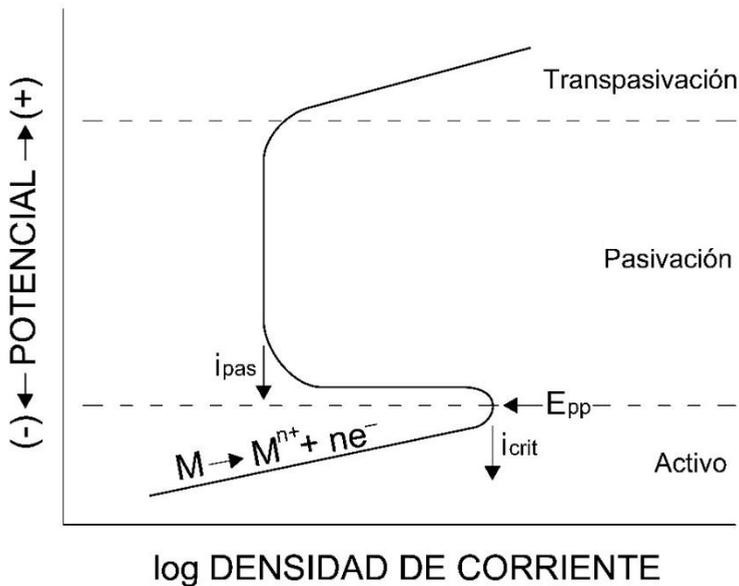


Fig. 1.1 Potencial de transición entre estados de metales. Jones (1996)⁹.

⁹ Jones DA, Principles and prevention of corrosion, Edit. Prentice Hall, Upper Sanddle River, NJ (1996).

Esta resistencia a la corrosión, por encima de E_{pp} , define la zona de pasivación. Por debajo de la línea de E_{pp} , los metales se corroen a una velocidad alta. En el estado de pasivación, las velocidades de corrosión son muy bajas, reduciéndose de 10^3 hasta 10^6 respecto a la velocidad en estado activo. El potencial en el que da comienzo el proceso de despasivación se denomina potencial de Flade, quien en 1911 descubrió este comportamiento, y representa el límite de paso descendente de la zona pasiva a la zona activa¹.

Los valores del potencial crítico de pasivación (E_{pp}) y del potencial de Flade no coinciden normalmente, aunque suelen estar muy próximos. Esto es debido a las diferentes condiciones en que se halla la interfaz metal-disolución en los procesos de activación (potencial descendente) y pasivación (potencial ascendente). La diferencia principal se debe a los distintos valores de polarización por resistencia y por concentración en ambos procesos. En 1949, U.F. Franck descubrió que el potencial de Flade es una función lineal del pH¹.

1.2.2. Cambio del estado de pasivación inicial

Para poder comprender los cambios de comportamiento a lo largo de la vida en servicio de una estructura, hay que tener presente que el hormigón es un material eminentemente básico al existir en su composición hidróxido cálcico, álcalis, etc., dando lugar a un pH muy elevado que alcanza en poco tiempo un valor próximo a 13⁸. Por tanto, según se puede comprobar en la Fig. 1.2 (diagrama de equilibrio electroquímico de Pourbaix del hierro), los estados iniciales posibles del acero es el de pasivación o inmunidad. El más habitual, atendiendo a los potenciales a los que se encuentra el elemento, es el primero⁷.

Cuando se producen cambios en el entorno fisicoquímico del metal, éste puede perder su estado pasividad inicial. Debido a ello, si las condiciones termodinámicas son favorables, se iniciará el proceso de corrosión cuando se creen corrientes eléctricas de suficiente diferencia de potencial que posibiliten la generación de una pila que lo desencadene.

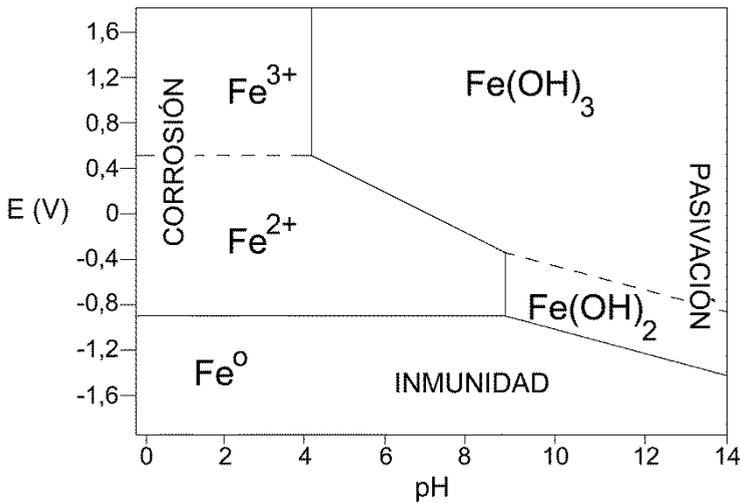


Fig. 1.2 Diagrama de equilibrio electroquímico del hierro, con respecto a un electrodo estándar de hidrógeno. Pourbaix (1938).

La Fig. 1.2 indica que, en función de las condiciones de pH (abscisas) y el potencial del electrodo (ordenadas), la oxidación del hierro puede conducir a productos solubles (iones ferrosos verdes Fe^{2+} y férricos amarillos Fe^{3+}) o a productos insolubles (hidróxido ferroso verdes $\text{Fe}(\text{OH})_2$, con distintos grados de hidratación). Las líneas trazadas separan la zona donde la corrosión es posible

(región de corrosión), donde la corrosión es imposible (región de inmunidad) y otra donde la pasivación es posible (región de pasivación)¹⁰.

Las condiciones en las cuales puede llevarse a cabo una reacción electroquímica en la interfaz entre un metal y su envolvente dependen esencialmente de los valores relativos al potencial de electrodo (E) del metal y del potencial de equilibrio termodinámico de la reacción (E_0). Cuando un metal está en contacto con un medio electrolítico ninguna reacción electroquímica, en el sentido de la oxidación, se producirá si el potencial de electrodo del metal es superior al potencial de equilibrio de la reacción, al igual que no se producirá en el sentido de reducción si el potencial del electrodo es inferior a su potencial de equilibrio¹⁰.

El estudio de los diagramas de equilibrio no es suficiente para el análisis de los fenómenos de corrosión. La termodinámica indica si una reacción se puede producir, pero no aportará información sobre la velocidad a la que se transcurre el proceso. Los diagramas de Pourbaix indican, para una determinada temperatura, las circunstancias de pH, potencial de electrodo, concentraciones o presiones, para las cuales una reacción determinada se producirá o no. Por otro lado, no es suficiente que una reacción sea termodinámicamente posible para que se produzca inevitablemente¹⁰. Para que se rompa el estado de nula o poca actividad de corrosión, dependiente de la fase de pasivación inicial, son necesarios factores desencadenantes capaces de producir la evolución desde un estado pasivo al activo, existiendo dos principalmente:

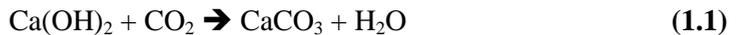
- La carbonatación del hormigón.
- La presencia de iones despasivantes.

¹⁰ Pourbaix M, Lecciones de corrosión electroquímica, Edit. Instituto Español de Corrosión y Protección, Madrid (1987).

1.2.2.1. Carbonatación

Se trata del proceso que se produce cuando el CO₂ del aire ambiental penetra por la red de poros del hormigón reaccionando con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido cálcico y de los compuestos hidratados del cemento (disolución de poro). A medida que se carbonata el hidróxido de calcio, sodio y potasio presentes en los poros, el pH comienza a decrecer. Al mismo tiempo los silicatos de calcio también reaccionan con el CO₂ del aire, prosiguiendo el descenso del pH del hormigón⁵.

En términos simplificados, se produce la siguiente reacción:



El grado de carbonatación y descenso de pH dependerá de la humedad relativa del medio. Se ha sugerido que la carbonatación máxima se produce cuando la humedad relativa es del 60%, mientras que si se trata de un medio seco o saturado, sólo se producirá una carbonatación del 20% de la máxima mencionada^{8,11}.

También son importantes como factores la relación agua/cemento empleada en la fabricación o la cantidad y naturaleza del cemento en la dosificación, influyendo en el porcentaje de CO₂ combinado por la materia carbonatable¹¹.

En la Fig. 1.3 se puede observar un ensayo para la determinación de la profundidad del frente carbonatado en una probeta de hormigón mediante la pulverización de fenolftaleína. La zona incolora corresponde con el hormigón que, debido a procesos de carbonatación, posee un valor de pH inferior al inicial.

¹¹ Andrade C, Efecto que el tipo de cemento y la dosificación del mortero ejercen en la velocidad de corrosión de armaduras embebidas en mortero carbonatado, Mater. Constr. 37 (1987) 5-15.



Fig. 1.3 Ensayo de profundidad de frente carbonatado. Fuente propia.

1.2.2.2. Acción de iones despasivantes

La utilización de sales de deshielo, los ambientes marinos y los suelos o aguas subterráneas que contienen sales de sulfato y/o cloruro son otra de las causas más comunes del deterioro del acero. En las estructuras de hormigón armado, los cloruros y sulfatos pueden provenir de los aditivos del hormigón, de los áridos o del agua de curado. En entornos ricos en cloruros y/o sulfatos, el inicio de la corrosión se produce cuando los iones rompen localmente la estabilidad de la capa pasiva, modificando la cinética de la reacción si las condiciones termodinámicas son favorables¹². El proceso produce pequeñas zonas anódicas que provocan la

¹² Alonso C, Sánchez M, Análisis de la concentración crítica de cloruros en la vida útil de las estructuras, An. Mec. Frac. 26 (2009) 519-524.

disolución del acero, manifestándose en forma de ataques localizados (picaduras), que se producen con mayor facilidad en zonas de elevada concentración de electrones (soldaduras, fisuras, etc.)¹³.

Hay que tener en cuenta también que una parte del contenido total de iones cloruro que difunden en la matriz cementicia queda ligada químicamente, en forma de sal de Friedel o físicamente adsorbida en los silicatos cálcicos hidratados¹⁴, mientras que el resto permanece en forma de cloruros libres en la disolución de poro. Estos últimos son los que suponen el mayor peligro para la corrosión. La cantidad crítica de cloruros necesaria para que se desencadene un proceso de corrosión se cuantifica alrededor del 0,6%, respecto al peso del cemento para hormigones frescos, descendiendo para hormigones endurecidos hasta el 0,4%⁸.

Existen diversos que influyen en la velocidad de penetración de los iones cloruro, estudios de este parámetro han llegado a las siguientes conclusiones¹⁵:

- **Temperatura:** Un aumento de 10°C supone un incremento de la velocidad de difusión en un 10%.
- **Contenido de cemento:** Con el aumento del contenido de cemento, disminuye la difusión de cloruros.
- **Relación a/c:** Al disminuir esta relación, la difusión de cloruros se reduce.
- **Compactación:** La concentración de cloruros disminuye con un hormigón mejor compactado.

¹³ Grupo Español del Hormigón (GEHO), Durabilidad de estructuras de hormigón, nº 12 (1993) 45-57.

¹⁴ Poursae A, Laurent A, Hansson CM, Corrosion of steel bars in OPC mortar exposed to NaCl, MgCl₂ and CaCl₂: Macro- and micro-cell corrosion perspective, Cem Concr Comp 40 (2010) 426-430.

¹⁵ Bader MA, Performance of concrete in a coastal environment, Cement Concrete Comp. 25 (2003) 539-541.

Los iones sulfato no producen un ataque tan directo como los cloruro, siendo la degradación de la matriz de hormigón la consecuencia más habitual. Al combinarse los cloruros con los aluminatos de calcio hidratados, se forma etringita, que es un compuesto expansivo y, por lo tanto, puede provocar tensiones internas y la fisuración del hormigón, facilitando la penetración de mayor cantidad de agentes agresivos^{16,17}.

Los iones SO_4^{-2} y S^{-2} pueden estar presentes en los compuestos del cemento, siendo poco peligrosos en este caso, pero también pueden proceder del exterior del elemento, de terrenos o aguas selenitosas, provocando una aceleración de la cinética del proceso de corrosión⁸.

1.3. Efectos sobre el hormigón armado

En las estructuras en servicio pueden presentarse, por separado o conjuntamente, las siguientes circunstancias negativas:

- Aparición de fisuras y desprendimientos del recubrimiento de hormigón.
- Disminución de la capacidad mecánica del acero debido a la pérdida de sección.
- Pérdida de adherencia o anclaje de las armaduras.

¹⁶ Bernal J, Abdelkader M, Reyes E, Moragues A, Estudio de la influencia de los medios con presencia de sulfatos en hormigones con cementos sulfurresistentes y adiciones minerales. Parte 1: Hormigones expuestos a sulfatos sódico (Na_2SO_4), Rev. Constr. 12 (2013) 14-28.

¹⁷ Abdelkader M, Reyes E, Moragues A, Evolution of microstructure and mechanical behavior of concretes utilized in marine environments, Mater. Design 31 (2010) 3412-18.

1.3.1. Efectos sobre el hormigón

Los productos derivados de la corrosión tienen mayor volumen que el acero, lo que provoca tensiones internas que generan tracciones en la interfaz acero-hormigón. La consecuencia inmediata será la aparición de fisuras, paralelas a las armaduras, en el recubrimiento.

Como se puede observar en la Fig. 1.4, de no detenerse o frenarse el proceso de degradación del acero, puede llegar a producirse el desprendimiento del hormigón que lo recubre. Al quedar al descubierto las armaduras se produce un aumento de la velocidad de corrosión al ser más fácil la penetración de agua, humedad, CO_2 , iones agresivos, etc⁵.

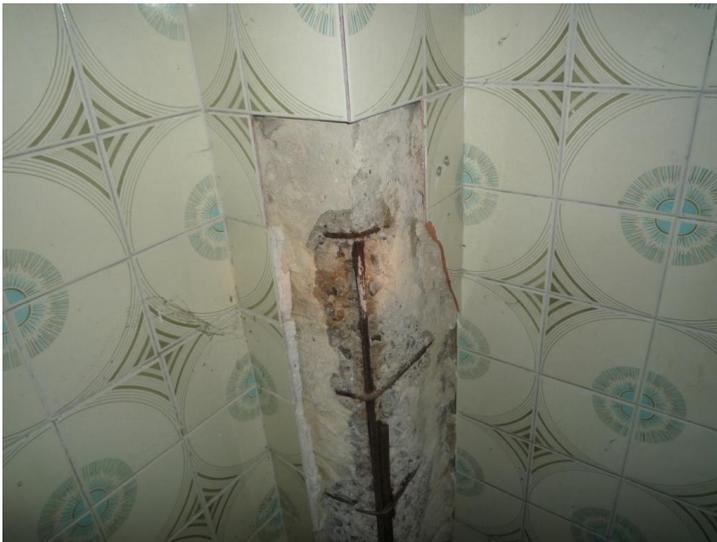


Fig. 1.4 Efectos de la corrosión en un pilar de hormigón armado. Fuente propia.

1.3.2. Efectos sobre el acero

La corrosión generalizada de la armadura, consecuencia de la disminución progresiva y homogénea del valor de pH, reduce la capacidad mecánica de las barras de forma directamente proporcional a la pérdida de sección. Conforme avanza el proceso de carbonatación, la acción de agentes agresivos externos genera picaduras que actúan concentrando la tensión y produciendo un estado de tensiones triaxiales que pueden fragilizar el material. A medida que la corrosión progresa, la armadura presenta una mayor disminución de su capacidad mecánica, de su ductilidad y de su resistencia a la fatiga⁵.

1.3.3. Efectos sobre el sistema acero-hormigón

La corrosión afecta a la capacidad adherente del material compuesto que forman el acero y el hormigón, a través de los siguientes mecanismos¹⁸:

- Provocando la aparición de productos de corrosión que, al estar en contacto con el hormigón, producirán una variación del comportamiento de la zona de unión. Sin embargo, para niveles de corrosión iniciales o pequeños, como es el caso de los óxidos generados tras la puesta en obra inicial de la estructura, la adherencia aumenta.
- Produciendo la reducción de la altura de las corrugas debido a la pérdida de masa generada por los productos de corrosión formados. La disminución de un 3% de la sección transversal se manifiesta con una disminución de la altura de corruga del 20%.

¹⁸ Calavera J, Delibes A, Izquierdo JM, González G, Influencia de la oxidación y de las manchas de mortero sobre la adherencia de armaduras de hormigón, Edit. Intemac, Madrid (1979).

- La existencia de fisuras en el hormigón, bien por la aplicación de cargas o por las tensiones internas debidas al aumento de volumen de los productos de corrosión.
- La corrosión de armaduras transversales, como son los estribos o cercos, modifica las condiciones de confinamiento del hormigón que rodea las armaduras.

1.4. Sistemas de protección frente a de la corrosión

Existen diversos métodos para proteger las superficies metálicas frente a la corrosión. En general, se pueden clasificar en¹⁹:

- Alteración de la superficie del metal modificando su composición o mediante la aplicación de una aleación.
- Modificación del medio que circunda el material mediante el uso de inhibidores.
- Control de parámetros electroquímicos, como el cambio del potencial metal/medio mediante protecciones catódicas, o introducción de elementos polarizables (ánodos de sacrificio).

1.4.1. Protección catódica

La base del método consiste en conseguir que el potencial de toda la superficie metálica a proteger se desplace hasta un valor donde el metal sea estable, actuando dicha superficie como cátodo. Es el método más empleado para la inhibición de procesos de corrosión, incluyéndose como aplicación en aeronáutica y

¹⁹ Uhlig HH, Corrosion and corrosion control, Edit. John Wiley & Sons, New York (1971).

redes de distribución²⁰. Es conocido y aplicado desde la primera mitad del siglo XIX, cuando Sir Humphrey Davis, en 1824, demostró la protección del cobre uniéndolo a bloques de zinc¹.

Dentro de esta tipología, uno de los sistemas más empleados es el denominado ánodo de sacrificio. Consiste en introducir en el proceso un metal que actúe de ánodo, consiguiendo que el metal a proteger no sufra un proceso de oxidación al comportarse como cátodo. Los metales de sacrificio más comunes son zinc, magnesio o aluminio.

1.4.2. Protección anódica

Empleado por primera vez por Edeleanu en 1954²¹, consiste en proteger el metal mediante la formación y mantenimiento de una película de óxido producida mediante una polarización anódica. Esta capa protectora deberá ser adherente y estable para que el proceso de pasivación sea el adecuado²². Un ejemplo de este sistema de protección, ampliamente utilizado, se encuentra en el aluminio anodizado.

El aumento del potencial de electrodo del metal, para situarlo en la región de pasivación, se puede realizar mediante la utilización del metal como ánodo (electrodo positivo) de una fuente exterior de corriente eléctrica continua, o por la adición de inhibidores de corrosión oxidantes (cromatos, etc.) cuya acción provoque una alcalinización del medio¹⁰.

²⁰ González Fernández JA, Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas, CSIC (1989).

²¹ Edeleanu C, Corrosion control by anodic protection, *Metallurgia* 50 (1954) 113-116.

²² Hill J, The anodic protection of Steel, *Platin. Met. Rev.* 7 (1963) 94.

Uno de los mayores atractivos de esta técnica de protección radica en que puede aplicarse en el control de la corrosión de tuberías, depósitos o reacciones de forma compleja, debido al gran poder de penetración de la corriente²³.

La protección anódica constituye una técnica de protección capaz de aportar soluciones en medios de elevada corrosión, frecuentes en instalaciones industriales²⁰.

La curva de polarización del metal será el punto de partida que determine si es más recomendable la protección anódica o catódica. Si el sistema presenta una región pasiva claramente distinguible se podrá proteger anódicamente. Es necesario que el potencial final establecido no exceda el de transición entre la zona pasiva y transpasiva, o de descarga de oxígeno, por lo que normalmente se usa un potencióstato que hace a la vez de fuente de corriente²⁴.

1.4.3. Tratamientos superficiales del hormigón

Con este método se persigue crear una barrera que impida la entrada de agentes agresivos, evitando la carbonatación o la difusión de iones potenciadores de la corrosión, agua u oxígeno por la red de poros del hormigón.

Los más usuales son las resinas acrílicas, silanos, siloxanos o técnicas combinadas formadas por un agente hidrófugo y pinturas acrílicas. La Fig. 1.5 muestra un ejemplo de aplicación.

²³ John M West MA, Corrosión y oxidación. Edit. Limusa (1986).

²⁴ González Fernández JA, Efectos de la corrosión en las estructuras de hormigón armado y medida de la misma, CSIC (1994).



Fig. 1.5 Aplicación de revestimiento superficial de protección. Sika (2017).

Por su forma de trabajar, las tipologías de compuestos a emplear son⁵:

- Pinturas y sellantes: productos impermeabilizantes que forman una película sobre la superficie del hormigón.
- Hidrófugos e impregnantes: se aplican en la superficie del elemento a proteger formando una película adherida, pero sin la colmatación de los poros.
- Obturadores de poros: reaccionan con los componentes del hormigón, consiguiendo rellenar los poros y fisuras.
- Revestimientos gruesos: empleados cuando además de necesitarse una protección química se precisa una protección mecánica. Se aplican manualmente o mediante gunitado.

1.4.4. Revestimiento del metal o modificación de su composición

Consiste en la modificación de la superficie del metal con la generación de capas protectoras, resultando, por lo general, más económico que la aplicación de

una aleación, por lo que su empleo es amplio. Se fundamenta en la formación de una barrera física para proteger el metal contra su entorno corrosivo^{25,26}, mediante la generación de múltiples capas de diferentes revestimientos con propiedades y características variadas. Dependiendo de las propiedades requeridas del sistema de protección, las capas individuales pueden ser metálicas, inorgánicas u orgánicas²⁷.

A lo largo de las últimas décadas, los recubrimientos orgánicos e inorgánicos han sido ampliamente aplicados para la protección de metales contra la corrosión. En diversas áreas se han logrado avances significativos en los últimos años. No obstante, el número de sistemas que aporten un alto rendimiento es limitado debido, principalmente, a la complejidad de los sistemas de recubrimiento-sustrato, el número de factores que afecta al rendimiento, su vida útil o composición²⁷.

El fosfatado es uno de los tratamientos de superficie más habituales utilizados en materiales ferrosos y no ferrosos, debido a su bajo coste, rapidez del proceso, buena resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y adecuada adherencia. Muchos investigadores han tratado de estudiar las diferentes aplicaciones de los procesos de fosfatado en varios campos, incluyendo el automovilístico o aeroespacial. El primer registro fiable de los recubrimientos de fosfato, aplicado para evitar la oxidación del hierro y el acero, es una patente británica de 1869²⁸. El método se aplicó para evitar la corrosión en elementos de hierro al rojo vivo tras sumergirlos en ácido fosfórico²⁹. Algunos de los avances en la mejora de la calidad

²⁵ Leidheiser Jr H, *Metals handbook*, Edit. American Society of Metals, Ohio, 13 (1987).

²⁶ Sankara Narayanan TSN, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – A review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 9 (2005) 130-177.

²⁷ Sorensen PA, Kiil S, Dam-Johansen K, Weinell CE, Anticorrosive coatings: a review, *J. Coat. Technol. Res.* 6 (2009) 135-176.

²⁸ Ross WA, *Patente Británica* 3, 119 (1869).

²⁹ Tamilselvi M, Kamaraj P, Arthanareeswari M, Davikala S, Selvi JA, Progress in zinc phosphate conversion coating: a review, *Int. J. Adv. Chem. Sci. Appl.* 3 (2015) 25-41.

de fosfatado en los últimos 30 años son: el uso de baños de fosfato a bajas temperaturas para superar la crisis energética, el empleo de tecnología de base zinc, la incorporación de aditivos especiales en el baño de fosfatado o el uso de diferentes iones de metales pesados en la composición del fosfatado²⁶.

Por otro lado, los compuestos orgánicos suelen unirse a la superficie del metal por adhesión, fenómeno interfacial que ocurre cuando dos superficies se aproximan entre sí por la acción de fuerzas físicas o químicas. La adecuada fijación del revestimiento anticorrosivo es esencial para las propiedades del sistema y su durabilidad. Una adherencia inadecuada producirá el fallo del revestimiento, exponiendo la desprotegida superficie del metal al medio circundante agresivo, causando corrosión. Además, la generación de zonas anódicas y catódicas, en función del estado de la protección, puede acelerar la cinética del proceso de corrosión²⁷.

Por lo general, se emplean dos tipologías de adhesión³⁰:

- **Mecánica:** el recubrimiento penetra en la superficie del elemento a proteger y forma un anclaje mecánico. Este tipo de adhesión se presenta principalmente en metales imprimados o con superficie porosa.
- **Química:** se producen enlaces químicos en la superficie del material a recubrir, produciéndose enlaces de tipo primario, covalente o iónico, o secundario, que incluyen, entre otras, las fuerzas Van der Waals.

³⁰ Sere PR, Armas AP, Elsner CI, Di Sarli AR, The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance of carbon steel chlorinated rubber artificial sea water systems, Corros. Sci. 38 (1996) 853.

Una solución muy extendida, en zonas de alto riesgo de corrosión, radica en el empleo de armaduras revestidas químicamente para disponer de una superficie más resistente a la corrosión. Es amplio el uso de armaduras de acero galvanizado, donde las barras se someten un tratamiento de inmersión en un baño de zinc fundido a 450° C, generando una barrera que aísla al acero del medio agresivo. La Fig. 1.6 incluye un ejemplo de armado de losa de cimentación con barras de acero galvanizado.



Fig. 1.6 Colocación de armado de acero galvanizado en losa. ATEG (2006).

No obstante, este tipo de armaduras presenta algunos inconvenientes⁷:

- La naturaleza de los productos de zinc existentes en la superficie presenta menor adherencia que las armaduras de acero sin galvanizar.
- En los procesos de mecanizado y puesta en obra se pueden producir pérdidas de protección por desprendimiento del revestimiento generado. Este hecho ocasionaría la creación de micro-pilas galvánicas que potenciarían la cinética de corrosión.

- El riesgo de corrosión por picaduras aumenta, cuando las concentraciones de cloruros son altas, debido a que no existe una capa pasiva.

Por otro lado, también es amplio el uso de armaduras de acero inoxidable (aleaciones de hierro, cromo, carbono y otros elementos). El componente que confiere al acero su carácter anticorrosivo es su contenido en cromo, siendo superior al 10,5%, generándose una capa protectora de óxido de cromo. La principal diferencia con el tratamiento de galvanizado radica en que, si la superficie sufre cualquier daño puntual, la capa pasivante se autoregenera. Por el contrario, como aspecto negativo, cabe señalar el alto coste de este tipo de armaduras con respecto a las armaduras de acero tradicional.

Como sistemas susceptibles de uso para el recubrimiento del acero, aunque sin repercusión en estructuras de hormigón armado, se pueden mencionar¹:

- Acero negro revestido de inoxidable.
- Baños superficiales de níquel, estaño, aluminio, etc.
- Compuestos inorgánicos: Esmaltes vítreos, revestimientos de vidrio y esmaltes de porcelana.
- Recubrimientos de compuestos orgánicos: Pinturas, barnices, lacas, esmaltes, goma, neopreno, vinilo, polietileno, teflón o resinas epoxídicas.

1.4.5. Armaduras de materiales no férreos

Aunque de poca utilización por el momento, otras soluciones pueden ser el uso de aceros microcomposite, aleaciones especiales, materiales no férreos y las barras de fibra de vidrio, carbono, poliéster o basalto (Fig. 1.7).



Fig. 1.7 Detalle de armaduras de fibra de vidrio. Advance Composites Fibers (2017).

1.4.6. Inhibidores de corrosión

Son sustancias que, añadidas al elemento a proteger, reducen la velocidad de corrosión en metales o aleaciones. Pueden aplicarse en los diferentes tipos de corrosión, existiendo gran cantidad de compuestos que pueden actuar como tal. En la práctica, es muy limitado el número de sustancias que se utilizan, siendo uno de los métodos más utilizados para reducir la velocidad de corrosión²⁴.

En función de su mecanismo de actuación, pueden clasificarse en^{24,31,32}:

- **Anódicos:** También conocidos como pasivantes, reducen la velocidad de corrosión aumentando el potencial del metal. Tienden a oponerse a la semi-reacción anódica, incidiendo sobre la cinética de ésta (Fig. 1.8).

³¹ Godínez LA, Meas Y, Ortega-Borges R, Corona A, Los inhibidores de corrosión. Rev. Metal. 39 (2003) 140-158.

³² Söylev TA, Richardson MG, Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report, Constr. Build. Mater. 22 (2008) 609-622.

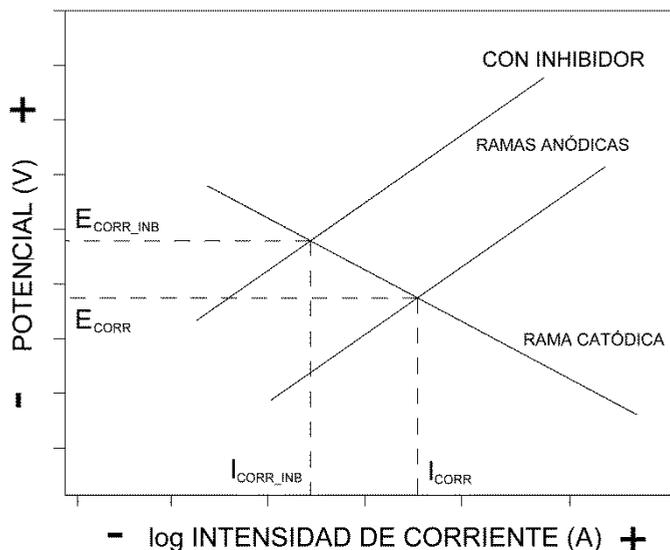


Fig. 1.8 Comportamiento de inhibidor anódico. Gómez de León Hijes (2004).

Trabajan formando una capa pasiva de productos de corrosión que depende de la naturaleza del compuesto y de las condiciones termodinámicas. Algunos pueden ser oxidantes, como los cromatos, nitritos o molibdatos, mientras que otros requieren la presencia de oxígeno disuelto en el medio, caso de los fosfatos, benzoatos, silicatos o boratos.

- **Catódicos:** Actúan sobre la reacción del oxígeno en la superficie del acero, reduciendo el potencial del proceso. Trabajan para oponerse a la semi-reacción catódica, modificando su cinética (Fig. 1.9).

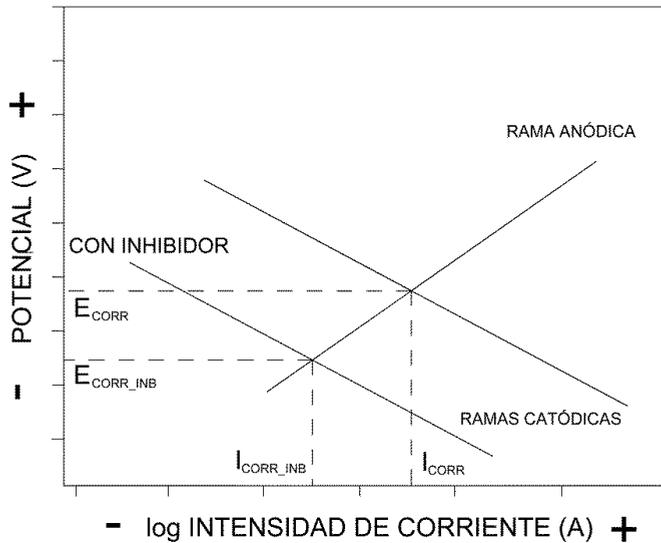


Fig. 1.9 Comportamiento de inhibidor catódico. Gómez de León Hijes (2004).

Un grupo lo constituyen aquellas sustancias que impiden o reducen la descarga de iones H^+ en un medio ácido (o hidróxido en el básico), existiendo otro grupo que bloquean las zonas catódicas por depósito de productos insolubles. Por último, otra tipología la forman aquellas sustancias que reaccionan con el oxígeno disuelto, como es el caso de los sulfitos, impidiendo la formación del hidróxido necesario para formar productos de corrosión con el metal.

- **Mixtos:** Influyen sobre la cinética de ambas semi-reacciones, reduciendo la velocidad del proceso sin modificar significativamente el potencial redox (Fig. 1.10).

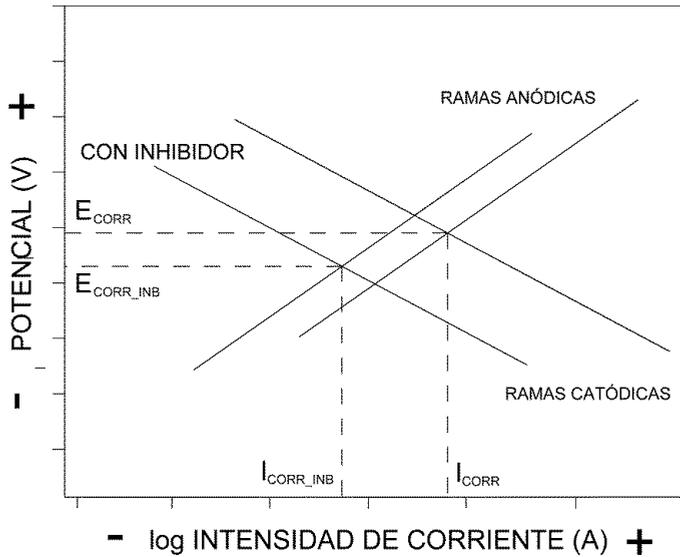


Fig. 1.10 Comportamiento de inhibidor mixto. Gómez de León Hijes (2004).

- **De adsorción:** Se trata de compuestos orgánicos polares, normalmente con cadenas largas y grupos laterales, capaces de adherirse molecularmente sobre la superficie del metal (Fig. 1.11). Existen tres tipos de actuación: aumentando la sobretensión de descarga de hidrógeno en las zonas catódicas, dificultando la difusión del oxígeno a través de la capa formada o anteponiendo trabas en la migración de los iones metálicos. Para ello, se fijan a la superficie del metal, aislándolo del contacto con el medio agresivo y provocando la reducción de la velocidad de corrosión. Actúan, generalmente, sin modificar de modo apreciable el potencial del metal a proteger. Su eficacia suele ser menor que los inhibidores que producen una oxidación superficial del metal¹⁰.

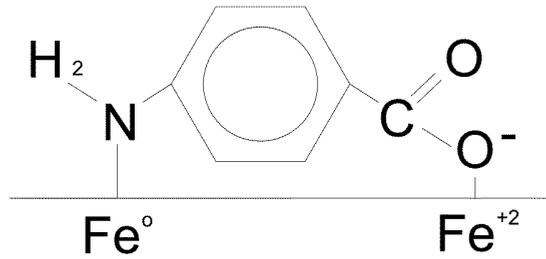


Fig. 1.11 Adsorción de compuesto orgánico sobre la superficie de acero. Fuente propia.

Como resumen, los mecanismos de actuación de los inhibidores son los siguientes^{1,20}:

- Adsorción de una fina capa sobre la superficie metálica.
- Formación de una capa pasiva.
- Transformación de la capa de óxido en una protectora.
- Modificación de las características corrosivas del medio, ya sea por formación de precipitados que lo separan del metal, eliminando el agente agresivo o disminuyendo la actividad de éste.

Respecto a los compuestos a utilizar, es común el uso de inhibidores formados por compuestos inorgánicos, como fosfatos^{33,34} o nitritos^{35,36}. Algunos de estos

³³ Zin IM, Lyon SB, Pokhmurskii VI, Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture, *Corros. Sci.* 45 (2003) 777-788.

³⁴ Etteyeb N, Dhouibi L, Takenouti H, Alonso MC, Triki E, Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na_2PO_4 , *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7506-7512.

³⁵ Fabala I, Dhouibi L, Novóa XR, Ben Oueddou M, Effect of inhibitors on the corrosion of galvanized Steel and on mortar properties, *Cem. Concr. Comp.* 32 (2013) 181-189.

³⁶ Garcés P, Saura P, Méndez A, Zornoza E, Andrade C, Effect of nitrite in corrosion of reinforcing Steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period, *Corros. Sci.* 50 (2008) 498-509.

inhibidores, como es el caso de los cromatos, están siendo reemplazados por compuestos orgánicos debido a restricciones medioambientales.

Como compuestos orgánicos más empleados se pueden enumerar los alcoholes³⁷, las aminas^{38,39} y los carboxilatos⁴⁰ que, debido a su comportamiento como inhibidores mixtos, se adhieren a la superficie del metal por adsorción química y crean una capa orgánica que reduce los procesos catódicos y anódicos.

Los carboxilatos y las aminas son compuestos orgánicos polares, situándose en sus grupos funcionales cargas eléctricas localizadas. Esta cualidad hace posible la fijación por adsorción en la superficie del metal, debido a la transferencia de las cargas. El tamaño, la orientación, la forma y la carga eléctrica de la molécula influirán sobre el grado de adsorción y, por lo tanto, sobre la eficacia del inhibidor⁴¹.

Las aminas se utilizan debido a su alta solubilidad en agua, produciéndose su adsorción en la superficie del metal debido a los átomos de nitrógeno de su grupo funcional. La adsorción de los compuestos carboxílicos, o policarboxílicos cuando

³⁷ Monticelli C, Frignani A, Trabanelli G, A study on corrosion inhibitors for concrete application. *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 635-642.

³⁸ Kotkar RM, Srivastava AK, Voltammetric determination of para-aminobenzoic acid using carbon paste electrode modified with macrocyclic compounds, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 119 (2006) 524-530.

³⁹ Adamczyk L, Pietrusiak A, Bala H, Corrosion resistance of stainless steel covered by 4-aminobenzoic acid films, *Cent. Eur. J. Chem.* 10 (2012) 1657-1668.

⁴⁰ Kern P, Landolt D, Adsorption of organic inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with rotating quartz crystal microbalance, *Electrochim. Acta.* 47 (2001) 589-598.

⁴¹ Hosseini MG, Ehteshamzadeh M, Shahrabi T, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3680-3685.

se repiten en la cadena molecular, está influenciada por los grupos funcionales presentes, tales como los ácidos de Brønsted-Lowry, dadores de protones (H^+)^{42,43,44}.

Por razones de compatibilidad, el uso de ácidos carboxílicos es común junto con otras bases orgánicas, generalmente aminas. De esta manera, el inhibidor estará formado por un compuesto ácido y otro que hará de base, comportándose como un ácido-base de Brønsted-Lowry (Fig. 1.12). La amina aceptará el protón transferido por el ácido carboxílico, formándose el ácido y su base conjugada⁴⁰. Son considerados como inhibidores de tipo mixto, actuando sobre ambas semi-reacciones (anódica y catódica).

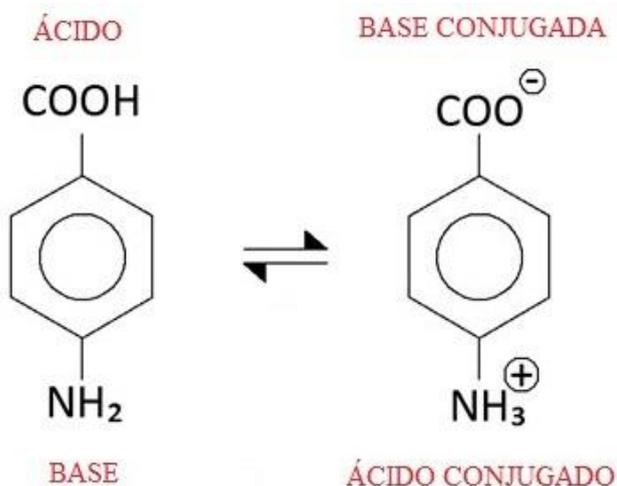


Fig. 1.12 Detalle de compuesto ácido-base de Brønsted-Lowry. Fuente propia.

⁴² Abdulrahman AS, Ismail M, Sakhawat-Hussain M, Corrosion Inhibitors for steel in concrete: A review, *Sci. Res. Essays*. 6 (2011) 4152-4162.

⁴³ Al-Sabagh AM, Nasser NM, Farag AA, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantum theory methods, *Egypt. J. Petro.* 22 (2013) 101-116.

⁴⁴ Ormellese M, Lazzari L, Goidanich S, Fumagalli G, Brenna A, A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2959-2968.

1.5. Técnicas para la determinación de la velocidad de corrosión

Conocer el estado, activo o pasivo, de un metal resulta necesario para conocer la durabilidad de éste y su comportamiento a lo largo de su vida útil. Con esta acción preventiva o, en el peor de los casos, correctiva se persigue⁴⁵:

- Identificar las zonas corroídas.
- Conocer la velocidad de corrosión de las armaduras.
- Predecir la vida residual de la estructura.
- Verificar la eficiencia de los sistemas de reparación.

En estructuras de hormigón armado en servicio esta tarea se complica al tenerse que acceder, en la mayoría de los casos, al interior del elemento para alcanzar las armaduras de refuerzo embebidas. Al tratarse de un material compuesto, formado por un sistema hormigón-acero, la mayoría de las veces la patología se evidencia cuando los daños son importantes. Resulta complicado realizar mediciones fiables del comportamiento de un elemento de acero, dentro de la matriz cementicia que lo circunda, sometido a ambientes variables y, en ocasiones, altamente heterogéneos⁴⁶.

La velocidad de corrosión informa sobre la cantidad de metal que se transforma en óxido, por unidad de tiempo y superficie de armadura expuesta al ataque. Dicho cambio de estado tiene afección en la posible fisuración de la matriz envolvente y en la pérdida de la capacidad adherente del sistema compuesto. Por lo tanto, existe una relación directa entre la velocidad de corrosión y la capacidad

⁴⁵ Andrade C, Martínez I, Alonso C, Fullea J, Nuevas técnicas avanzadas para la medida in situ de la corrosión en hormigón armado, Mater. Constr. 51 (2001) 97-107.

⁴⁶ González JA, Benito M, Bautista A, Ramírez E, Inspección y diagnóstico de las estructuras de hormigón armado, Rev. Metal. 30 (1994) 271-289.

portante de una estructura en servicio⁴⁷. Se exponen, a continuación, las principales técnicas y procedimientos para la determinación de la cinética del proceso de corrosión.

1.5.1. Medidas electroquímicas

Con anterioridad a la segunda mitad del siglo XIX únicamente se podía recurrir a la inspección visual y a las determinaciones gravimétricas, consistentes en la medición de las pérdidas de peso, para obtener datos sobre la corrosión. Mediante ensayos destructivos, previa extracción de muestras o realización de catas, se podía determinar si el proceso de corrosión se estaba produciendo o no. La mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, es decir, su desarrollo implica que exista transferencia de carga. El desarrollo de métodos electroquímicos permitió la detección precoz de la rotura de la pasividad de las armaduras y la adopción de medidas preventivas. Midiendo las variables eléctricas, es posible determinar la velocidad de corrosión y otros parámetros importantes⁵.

Es conveniente la realización de ensayos no destructivos en estructuras en servicio, desarrollándose técnicas para tal fin. El punto de inicio de estos métodos se puede fijar en 1957 cuando Stern y Geary comenzaron a trabajar y desarrollar las técnicas electroquímicas^{48,49}.

⁴⁷ Moreno Fernández E, Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón: estudio experimental de la variación de la ductilidad en armaduras corroídas aplicando el criterio de acero equivalente, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III, Madrid (2008).

⁴⁸ Stern M, Geary AL, Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of the polarization curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.

⁴⁹ Stern M, Surface area relationships in polarization and corrosion, *Corrosion* 14 (1958) 329-332.

Con este tipo de técnicas se pueden obtener dos tipos de datos:

- **Cualitativos:** La información que aportan tiene que ver con las propiedades del sistema en estudio, tratando de explicar su comportamiento. Responden a las preguntas de por qué y el cómo.
- **Cuantitativos:** Aportan valoraciones numéricas de procesos medibles. Responden a las preguntas de cuál, dónde o cuándo.

1.5.1.1. Técnicas cualitativas

Aportan información sobre el estado del proceso de corrosión. El método más empleado es la medida del potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial a circuito abierto. En combinación con el pH del medio, el potencial de corrosión puede orientar sobre los estados activos o pasivos de la estructura (Tabla 1.2). No obstante, la variación de los potenciales de corrosión es muy amplia en función del grado de humectación de la red de poros del mortero u hormigón, pudiendo inducir a graves errores en la interpretación de los datos obtenidos⁵.

Tabla 1.2 Probabilidad de corrosión del acero en función de su potencial. ASTM C876 (1991)^{50,51}.

POTENCIAL (V)*	PROBABILIDAD DE CORROSIÓN
> -0,2	≤ 10%
-0,20 a -0,35	Zona de incertidumbre
< -0,35	≥ 90%

*Potencial medido vs electrodo de cobre/sulfato de cobre.

⁵⁰ ASTM C876, Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete (1991).

⁵¹ Roa-Rodríguez G, Aperador-Chaparro W, Delgado-Tobón E, Diseño de sistema de monitoreo para la evaluación de la corrosión en estructuras de concreto reforzado sometidas a ión cloruro, Ing. Inv. Tecnol 16 (2015).

1.5.1.2. Técnicas cuantitativas

Cualquier material metálico sumergido en un medio corrosivo tiene un potencial característico, en ausencia de influencias externas, que se conoce como potencial de reposo o de corriente cero (E_{corr}). Externamente se puede actuar sobre el elemento imponiéndole un potencial y registrando la intensidad de corriente que circula por el sistema. Si se resta al potencial aplicado el E_{corr} se obtendrá la medida de la modificación impuesta, lo que se conoce como polarización, y a la relación que se establece entre el potencial y la intensidad, como curva de polarización⁵².

Por lo tanto, se puede definir polarización como la variación del potencial de un electrodo debido a la corriente aplicada o extraída a éste, acción que provoca una variación de potencial denominado sobrevoltaje o sobretensión¹.

Lo más usual es trabajar con una celda de ensayo a tres electrodos, evitando el problema del control del potencial real aplicado entre el electrodo y la disolución⁵³. La celda de estudio se compone de los siguientes elementos:

- Electrodo de trabajo (WE): Es el elemento en estudio, aplicándose sobre él una variación de potencial que produzca un paso de corriente.
- Contraelectrodo: Su función es propiciar la reacción redox, provocando el paso de corriente hacia el electrodo de trabajo. Suelen utilizarse materiales nobles, como el platino, o el acero inoxidable.

⁵² González Fernández JA, Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión, CSIC (1984).

⁵³ Bard AJ, Faulkner LR, Electrochemical methods: Fundamentals and applications, Edit. John Wiley & Sons (2001).

- Electrodo de referencia: Deben ser de un material no polarizable, manteniendo un potencial eléctrico constante independientemente de la naturaleza de la disolución. Suelen emplearse electrodos de hidrógeno, calomelanos (conductor metálico de Ag embebido en una disolución de haluro de Ag y KCl) o de sulfato de cobre ($\text{Cu}^0/\text{CuSO}_4$).

1.5.1.3. Voltamperometría cíclica

En la voltamperometría radica la herramienta básica para la determinación de las velocidades de corrosión. Mediante la aplicación de un doble ciclo de carga-descarga, como el indicado en la Fig. 1.13, se realiza una variación de potencial del electrodo en estudio, comprobando y midiendo su respuesta de corriente eléctrica.

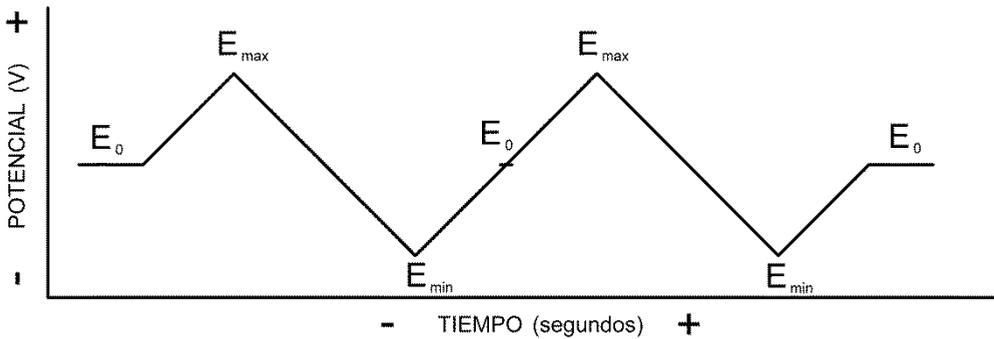


Fig. 1.13 Fase de carga y descarga del electrodo en ensayo cíclico. Fuente propia.

donde E_0 es el potencial inicial o de corriente cero (E_{corr}), E_{max} es el potencial máximo aplicado y E_{min} es el mínimo alcanzado.

Además de valores cuantitativos, las curvas pueden aportar mayor información como la detección de materiales dados a cambiar a un estado pasivo, las posibilidades de un ataque por picaduras o el efecto de los diferentes factores que envuelven al sistema analizado⁵. Los aspectos ventajosos por el empleo de esta técnica son los siguientes⁵²:

- Gran sensibilidad.
- Permite conocer la velocidad instantánea de corrosión.
- Requiere tiempos de experimentación reducidos.
- No necesita modificar las condiciones del medio (pH, temperatura, concentración, etc.) para la adquisición de datos.

Desde el punto de vista cinético, en un sistema donde tiene lugar la oxidación existe un balance equilibrado entre las reacciones anódicas y catódicas, dando lugar al potencial de equilibrio de la reacción. Esta equivalencia entre las reacciones de reducción y oxidación en su potencial de reposo (E_{corr}) impide la medida directa de la velocidad de corrosión.

Para obtener información que permita estimar la intensidad de corrosión (I_{corr}) es necesario imponer una alteración al sistema que rompa dicha equivalencia, imponiendo una polarización (desplazamiento del potencial de equilibrio) y estudiando la respuesta en corriente del sistema⁵. En función de las intensidades obtenidas con cada una de las semi-reacciones, I_{corr} se podrá calcular de la siguiente manera:

$$I_{\text{corr}} = I_a = -I_c \quad (1.2)$$

$$I_{\text{total}} = I_a + -I_c = 0 \quad (1.3)$$

donde I_a es la intensidad de la semi-reacción anódica e I_c de la catódica.

1.5.1.4. Curvas de polarización

Si se polariza un electrodo y en un mismo gráfico se superponen las curvas de polarización anódica y catódica, se obtendrá el denominado diagrama de Evans. El eje de ordenadas representará la variación de los potenciales de las dos semi-reacciones, mientras que el eje de abscisas mostrará las variaciones de las intensidades de corriente¹.

Si se traza la variación del potencial reaccionante (E) de un electrodo durante su estudio en las ordenadas y la intensidad de corriente reaccionante (I) en las abscisas, la influencia del potencial del electrodo sobre la velocidad de una reacción electroquímica se expresa mediante una curva ascendente de izquierda a derecha. En el punto donde la curva corte el eje Y se encuentra el potencial de equilibrio (E_a), denominándose al trazado descrito curva de polarización¹⁰.

1.5.1.5. Método de extrapolación de Tafel

Julius Tafel concluyó, en 1905, que la variación de potencial de un metal está relacionada con la función logarítmica de la densidad de corriente, respondiendo a la siguiente expresión⁵:

$$\eta = a - b \log i \quad (1.4)$$

donde η es la polarización aplicada, i es la intensidad de corriente, siendo a y b dos constantes. En una misma disolución y, por tanto, para un mismo valor de potencial de equilibrio (E_o) las dos rectas relativas a la reacción de oxidación y reducción se intersectan en E_o , cuya corriente es la de intercambio de la reacción⁵.

La representación de las curvas de polarización en coordenadas logarítmicas permite la obtención de los valores de potencial e intensidad de corrosión, mediante la prolongación de los tramos rectos de dichas curvas hasta su intersección. El trazado de dos líneas perpendiculares a los ejes desde dicho punto, aportaran los valores requeridos. Para ello, se debe aplicar un amplio rango de potencial al electrodo en estudio, normalmente de 150 mV a un lado y a otro del valor de E_{corr} , para obtener las curvas de polarización del sistema.

Además de los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) y corriente de corrosión (i_{corr}), resulta necesario el cálculo de las pendientes anódica y catódica (β_a y β_c , respectivamente). El valor de la resistencia frente a la polarización del metal (R_p) está relacionado con la velocidad de corrosión a través de dichos valores, según lo establecido por la ecuación general de Stern-Geary^{48,54,55,56}:

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot i_{\text{corr}} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (1.5)$$

Al ser necesaria la aplicación de un rango amplio de potencial se produce la polarización del electrodo, no siendo por ello recomendable su uso en estructuras en servicio.

⁵⁴ McCafferty E, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, Corros. Sci. 47 (2005) 3202-3215.

⁵⁵ Poorqasemi E, Abootalebi O, Peikari M, Haqdar F, Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions, Corros. Sci. 51 (2009) 1043-1054.

⁵⁶ Mansfeld F, Polarisation resistance measurement, Electrochem. Tech. Corros. (1977) 18-26.

1.5.1.6. Método de la resistencia a la polarización lineal (LPR)

Si se aplica sobre el metal una voltametría de barrido lineal con una variación reducida de potencial se evitan los fenómenos de polarización descritos en el método anterior. Diversos estudios^{57,58,59} han determinado que aplicando sobre el electrodo una variación de potencial de 10 mV a un lado y otro del E_{corr} , el proceso es todavía reversible por lo que no se produce una polarización definitiva del metal.

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) está relacionada con el valor de R_p (Ω) a través de la ecuación simplificada de Stern-Geary:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (1.6)$$

donde B es el coeficiente de Stern-Geary, que está relacionado con la pendiente anódica y catódica de Tafel.

El valor de B generalmente se cuantifica en 13 o 52 mV para el acero en estado activo o pasivo, respectivamente. Normalmente, en estructuras de hormigón se establece un valor medio de $B = 26$ mV, siendo el error posible obtenido al calcular i_{corr} inferior a un factor de dos^{60,61,62,63,64,65}. En la Fig. 1.14 se detalla el

⁵⁷ Vignal V, Richoux V, Suzon E, Thiébaud S, Tabaleiv K, The use of potentiostatic pulse testing to study the corrosion behavior of welded stainless steels in sodium chloride solution, Mater. Design. 88 (2015) 186-195.

⁵⁸ Fayyad EM, Almaadeed MA, Jones A, Abdullah AM, Evaluation techniques for the corrosion resistance of self-healing coating, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 4989-5011.

⁵⁹ Andrade C, Alonso C, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, Constr. Build. Mater. 10 (1996) 315-328.

⁶⁰ Buchanan RA, Stansbury EE, Handbook of Environmental Degradation of Materials, Chapter 4: Electrochemical Corrosion, Edit. Myer Kutz, Elsevier Inc. (2012).

método gráfico para determinar el valor de R_p a partir de la recta de polarización lineal obtenida⁶⁶.

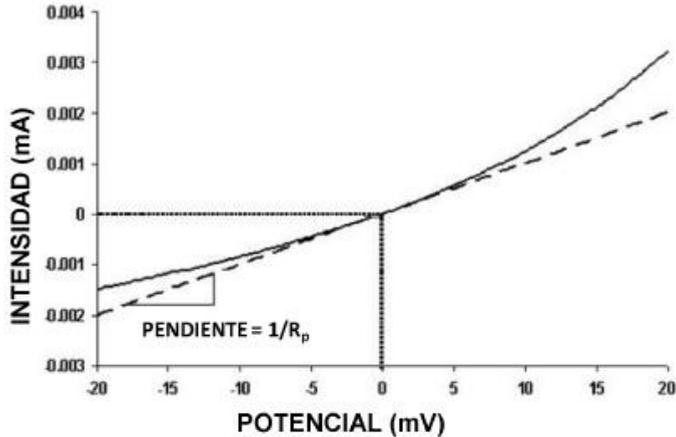


Fig. 1.14 Detalle del cálculo de R_p con el método LPR. UNE 112072 (2001).

Conocido el valor de i_{corr} , resulta útil conocer la pérdida de masa por unidad de superficie/año, proporcionando información más clara sobre la durabilidad del

⁶¹ Andrade C, González JA, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarisation resistance measurements, *Werkst. Korros.* 29 (1978) 515–519.

⁶² Flis J, Sabol S, Pickering HW, Sehgal A, Osseo-Asare K, Cady PD, Electrochemical measurements on concrete bridges for evaluation of reinforcement corrosion rates, *Corrosion* 49 (1993) 601–613.

⁶³ Bjegovic D, Milsic BA, Stehly RD, Test protocols for migrating corrosion inhibitors (MCI) in reinforced concrete, *Mater. Corros.* 51 (2000) 425–444.

⁶⁴ Morris W, Vico A, Vazquez M, de Sanchez SR, Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements, *Corros. Sci.* 44 (2002) 81–99.

⁶⁵ Pech-Canul MA, Castro P, Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 491–498.

⁶⁶ UNE 112072, Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medidas de la resistencia de polarización (2001).

metal estudiado. Al valor obtenido se le denomina velocidad de corrosión (V_{corr}) y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$V_{\text{corr}} \text{ (mm/año)} = 0,0116 \times i_{\text{corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)} \quad (1.7)$$

Obtenido el valor de V_{corr} se puede conocer el nivel de corrosión del elemento a partir de los datos aportado por la Tabla A.1 de la norma UNE 112072⁶⁶, tal y como se muestra en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Velocidad límite de intensidad de corrosión y velocidad de corrosión. UNE 112072 (2001).

Intensidad de corrosión, i_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	Velocidad de corrosión, V_{corr} ($\mu\text{m/año}$)	Nivel de corrosión
< 0,1	< 1,16	DESPRECIABLE
0,1 a 0,5	1,6 a 5,8	BAJO
0,5 a 1	5,8 a 11,6	MODERADO
> 1	> 11,6	ALTO

1.5.1.7. Pulsos potencioestáticos (PPT)

Este método se basa en el análisis de la respuesta de corriente, con respecto al tiempo, cuando se modifica el potencial. El PPT (Potentiostatic Pulse Testing) generalmente emplea pulsos cuadrados de entre 0,1 a 2 V. Esta técnica se puede considerar no destructiva en función de los valores de potencial aplicados (entre 10 y 20 mV), siendo un método eficaz para la detección de las primeras etapas de

degradación de un revestimiento que otras técnicas electroquímicas estándar no llegan a determinar^{67,68}.

Poursae⁶⁹, tras la aplicación de pulsos con un reducido cambio de potencial (± 20 mV), obtuvo el área bajo las curvas corriente-tiempo, lo que le permitió calcular los valores de B e i_{corr} (Fig. 1.15).

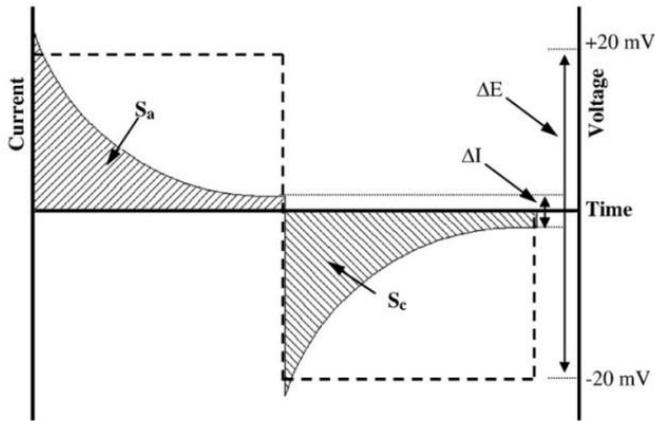


Fig. 1.15 Detalle del desarrollo del pulso potencioestático. Poursae (2010)⁶⁹.

Es necesario el uso de circuitos equivalentes (CE) para la interpretación de los datos aportados tras cada ensayo. En la Fig. 1.16 se puede observar un ejemplo de

⁶⁷ Vignal V, Richoux V, Suzon E, Thiébaud S, Tabaleiv K, The use of potentiostatic pulse testing to study the corrosion behavior of welded stainless steels in sodium chloride solution, *Mater. Design.* 88 (2015) 186-195.

⁶⁸ Fayyad EM, Almaadeed MA, Jones A, Abdullah AM, Evaluation techniques for the corrosion resistance of self-healing coating, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4989-5011.

⁶⁹ Poursae A, Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1451-1458.

CE para interpretación de resultados en armaduras embebidas en probetas de mortero.

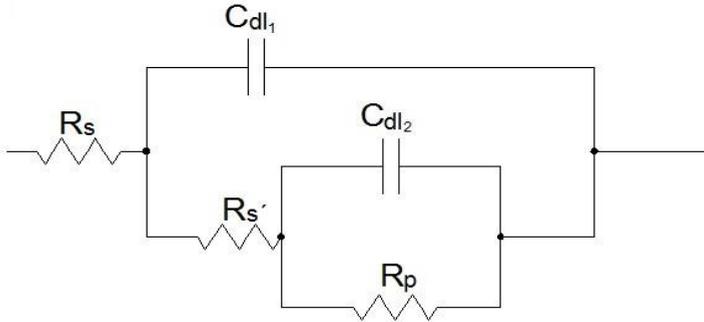


Fig. 1.16 Ejemplo de circuito equivalente para la interpretación de resultados de PPT. Fuente propia.

donde C_{dl1} y C_{dl2} son las capacitancias del sistema en estudio (F); R_s y $R_{s'}$ son las resistencias del electrolito y mortero (Ω), respectivamente; mientras que R_p es la resistencia frente a la polarización del metal analizado.

El uso de esta técnica está ampliamente extendido para la evaluación de estructuras de hormigón armado en servicio⁵⁹.

1.5.1.8. Espectroscopía de impedancia (EIS)

Es un método cuantitativo de corriente alterna que comenzó a aplicarse en los años 70, permitiendo cubrir un rango de frecuencias muy amplio. Se basa en la aplicación de una perturbación sinusoidal de pequeña amplitud (10-20 mV) sobre el potencial del electrodo de trabajo, por lo que se considera una técnica no destructiva. Conocido el potencial aplicado y la respuesta de corriente del sistema, se puede determinar la impedancia que presenta.

Tras la aplicación de la onda sinusoidal, el potencial (E) responde a la siguiente expresión:

$$E = E_0 \text{ sen } \omega \cdot t \quad (1.8)$$

donde E es el potencial aplicado (V), E_0 es la amplitud máxima, ω es la velocidad angular y t es el tiempo.

La variación de la tensión de la señal hace que la corriente circule por la interfaz. Análogamente a un circuito eléctrico, el flujo de corriente pasa a través de los diferentes componentes obteniéndose una respuesta en impedancia (Z), que se define como la oposición al paso de la señal eléctrica. El valor de Z, de forma análoga a lo indicado en los ensayos con corriente continua, es igual al cociente entre el potencial y la intensidad⁷⁰:

$$Z = E / I \quad (1.9)$$

La impedancia (Z) se puede descomponer en sus dos vectores: componente real (Z') e imaginaria (Z''), tal y como muestra la Fig. 1.17.

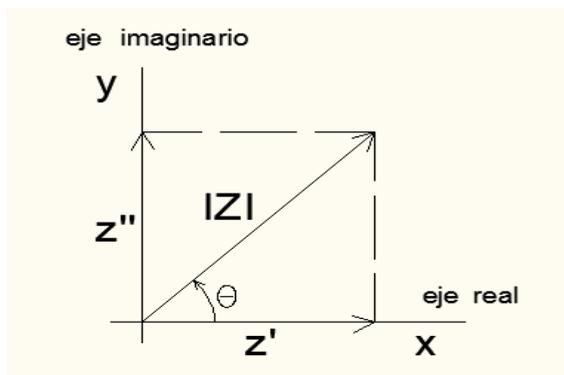


Fig. 1.17 Descomposición vectorial de la impedancia. Fuente propia.

⁷⁰ Barsoukov E, Impedance spectroscopy, Edit. Wiley-Interscience (2005).

La región de alta frecuencia (alrededor de 10.000 Hz) proporciona información sobre la matriz cementicia⁷¹. Por su parte, la zona de frecuencia media (10 Hz) aporta datos sobre las propiedades dieléctricas de la capa formada sobre la superficie del acero⁷². Por último, la región de baja frecuencia (1 hasta 0,01 de Hz) permite observar los efectos de los procesos de corrosión farádicos a los que se ven sometidos los electrodos de acero embebidos^{73,74}.

Una forma habitual de representación de los resultados obtenidos es mediante el diagrama Nyquist (Fig. 1.18).

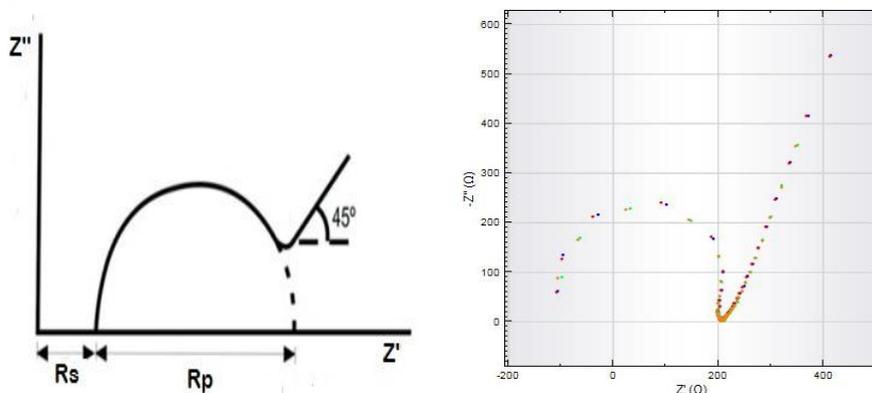


Fig. 1.18 Diagramas Nyquist. Ribeiro (2015)⁷⁵.

⁷¹ Xu Z, Gu P, Xie P, Beaudoin JJ, Application of a.c. impedance techniques in studies of porous cementitious materials-II. Relationship between ACIS behaviour and the porous microstructure, Cem. Concr. Res. 23 (1993) 853-862.

⁷² John DG, Searson PC, Dawson JL, Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions, Br. Corros. J. (1981) 102-106.

⁷³ Chang ZT, Cherry B, Marosszeky M, Polarisation behaviour of steel bar in concrete in seawater. Part 2: A polarization model for corrosion evaluation of steel in concrete, Corr. Sci. 50 (2008) 3078-3086.

⁷⁴ Andrade C, Soler L, Nóvoa XR, Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete, Mat. Sci. Forum 192 (1995) 843-856.

⁷⁵ Ribeiro DV, Souza CAC, Abrantes JCC, Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete, Ibracon Struct. Mater. J. 8 (2015) 529-546.

Mediante el trazado de los valores obtenidos de la componente real (Z') frente a la componente imaginaria (Z''), aporta información sobre la cinética del proceso de corrosión, los valores de resistencia de la disolución (R_s) y del electrodo (R_p).

Otra forma de representación es el denominado diagrama Bode (Fig. 1.19), donde se representa el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) frente al logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). Distingue claramente dos tramos horizontales, en función de las frecuencias: el tramo más cercano al eje de ordenadas, que incorpora los resultados obtenidos a bajas frecuencias, aporta la resistencia del electrodo al paso de la corriente (R_p), pero para ello es necesario restar el valor de la segunda línea horizontal, obtenida a altas frecuencias, que indica la resistencia del electrolito (R_s).

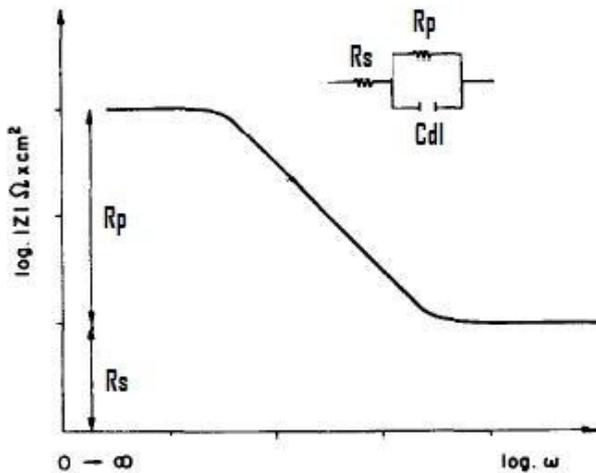


Fig. 1.19 Diagrama Bode para un circuito en serie. Andrade (1996)⁵⁹.

Como también se indicó para la técnica PPT, los datos cuantitativos del sistema farádico en estudio se obtendrán mediante la interpretación y ajuste del sistema en base a circuitos equivalentes (CE) como el indicado en la Fig. 1.20.

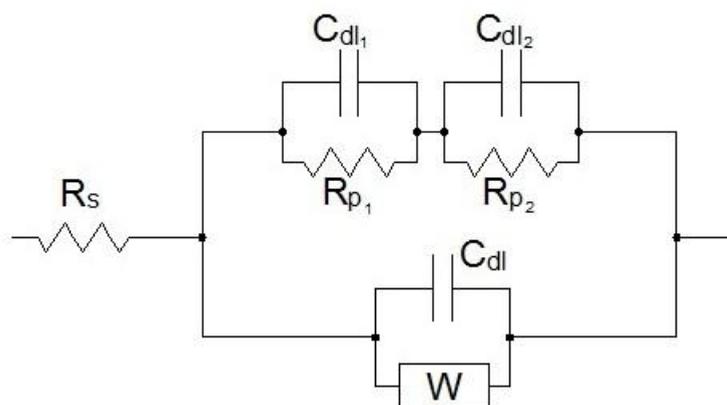


Fig. 1.20 Ejemplo de circuito equivalente (CE). Fuente propia.

donde, como se comentó anteriormente, C_{dl} , C_{dl_1} y C_{dl_2} representan las capacitancias del sistema (F), R_s la resistencia óhmica del electrolito (Ω), mientras que R_{p1} y R_{p2} son las resistencias del electrodo a la transferencia de carga. En ocasiones, resulta conveniente introducir en el CE un elemento de Warburg, componente que tiene en cuenta las limitaciones cinéticas de las reacciones redox y elementos de fase constante, estando también relacionada con la difusión del oxígeno hasta el metal⁷⁶.

1.6. Quimiometría

Se define por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) como "la ciencia de las mediciones realizadas en un proceso o sistema químico mediante la aplicación de métodos matemáticos o estadísticos relativos"^{77,78}. En los

⁷⁶ Metrohm Autolab BV, Autolab application Note EIS04, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Part 3 – Data Analysis (2011).

⁷⁷ Mardia K, Kent J, Multivariate Analysis, Edit. Academic Press, London (1989).

campos de la física, la química, e incluso en técnicas de análisis multivariante de las ciencias sociales, ha sido ampliamente utilizada.

En el área de la corrosión se han empleado en diferentes trabajos. Hajeej⁷⁹ la aplicó en el diseño de experimentos para estudiar el principal factor que provoca la corrosión del aluminio-bronce en materiales y equipos industriales. En 2006, la técnica de PCA (Principal Component Analysis) se implementó como un método de análisis de imagen con el fin de determinar la existencia de daños en puentes⁸⁰.

En otros estudios también ha sido utilizada para el análisis de procesos de corrosión^{81,82}, evaluando la efectividad de los inhibidores de corrosión aplicados a diferentes tipos de acero⁸³ o para la comprobación del comportamiento de metales en disoluciones potenciadoras o inhibidoras de la cinética de corrosión⁸⁴. También ha

⁷⁸ Pomerantsev AL, Rodionova OY, Chemometric view on comprehensive chemometrics, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 103 (2010) 19.

⁷⁹ Hajeeh M, Estimating corrosion: a statistical approach, *Mater. Design.* 24 (2003) 509.

⁸⁰ Abdel-Qader I, Pashaie-Rad S, Abudayyeh O, Yehia S, PCA-Based algorithm for unsupervised bridge crack detection, *Adv. Eng. Softw.* 37 (2006) 771.

⁸¹ Luciano G, Traverso P, Letardi P, Applications of chemometric tools in corrosion studies, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2750.

⁸² Polikreti K, Argyropoulos V, Charalambous D, Vossou A, Perdikatsis V, Apostolaki C, Tracing correlations of corrosion products and microclimate data on outdoor bronze monuments by Principal Component Analysis, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2416.

⁸³ Queiroz Baddini AL, Presentin Cardoso S, Hollauer E, Cunha Ponciano Gomes JA, Statistical analysis of a corrosion inhibitor family on three steel surfaces (duplex, super-13 and carbon) in hydrochloric acid solutions, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 434.

⁸⁴ Gandía JM, Monzón P, Bataller R, Campos I, Lloris JM, Soto J, Principal Component Analysis applied to study of carbon steel electrochemical corrosion, *Corros. Eng. Sci. Techn.* (2014).

sido aplicada para el análisis de los procesos de daños o de corrosión en refuerzos de estructuras utilizando técnicas de emisión acústica^{85,86,87}.

El ámbito de aplicación de los métodos quimiométricos es extenso, habiéndose utilizado en la presente Tesis las siguientes técnicas:

- Pre-procesado de datos.
- Análisis de componentes principales (PCA).
- Regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS).

1.6.1. Pre-procesado de datos

Esta metodología permite eliminar información redundante o poco fiable dentro del conjunto de datos obtenidos tras la aplicación de las técnicas electroquímicas. Este aspecto es importante, sobre todo si la cantidad de datos a analizar es grande, permitiendo agilizar los posteriores métodos de análisis de la información, además de eliminar valores que pueden interferir en su correcta respuesta.

Por ello, es habitual el uso de algoritmos de compresión de datos que permitan que solo la información que mejor describe el sistema sea la que se tenga en cuenta a

⁸⁵ Calabrese L, Campanella G, Proverbio E, Noise removal by cluster analysis after long time AE corrosion monitoring of steel reinforcement in concrete, *Construc. Build. Mater.* 34 (2012) 362.

⁸⁶ Lu Y, Li J, Ye L, Wang D, Guided waves for damage detection in rebar-reinforced concrete beams, *Construc. Build. Mater.* 47 (2013) 370.

⁸⁷ Calabrese L, Campanella G, Proverbio E, Identification of corrosion mechanisms by univariate and multivariate statistical analysis during long term acoustic emission monitoring on a pre-stressed concrete beam, *Corros. Sci.* 73 (2013) 161.

la hora de analizarlo. En sus estudios, Moreno-Baron et al.⁸⁸ y Gutiérrez et al.⁸⁹ aplicaron métodos previos de tratamiento de datos, basados en el uso de algoritmos que permitieran su compresión, con lo que consiguieron reducir el número de variables y el ruido existente en los resultados. Con ello redujeron los tiempos de análisis, la complejidad en el estudio posterior y eliminaron los datos que pudieran inducir a error.

En ocasiones, antes de la aplicación de herramienta de análisis multivariante, como es el caso del PCA o PLS, resulta conveniente llevar a cabo una etapa de pre-procesado de los datos iniciales. La selección de la técnica de pre-procesado más adecuada depende de la naturaleza de los datos y del método de análisis multivariante posterior a utilizar⁹⁰.

Las técnicas más comunes son las siguientes⁹⁰:

- **Centrado con respecto a la media:** Su uso es adecuado cuando los datos presentan un desplazamiento con respecto al nivel cero, no aportando información relevante sobre las diferencias entre muestras. Para ello, se resta a cada medida el valor promedio de los datos de la variable independiente correspondiente:

⁸⁸ Moreno-Baron L, Cartas R, Merkoci A, Alegret S, del Valle M, Leija L, Hernández PR, Muñoz R, Application of the wavelet transform coupled with artificial neural networks for quantification purposes in a voltammetric electronic, *Sens. Actuators B-Chem.* 113 (2006) 487.

⁸⁹ Gutiérrez A, Céspedes F, Cartas R, Alegret S, del Valle M, Gutiérrez JM, Muñoz R, Multivariate calibration model from overlapping voltammetric signals employing wavelet neural networks. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 83 (2006) 169.

⁹⁰ Campos I, Sensores electroquímicos tipo lengua electrónica voltamétrica aplicados al control medioambiental y a la industria alimentaria, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia (2013).

$$D_{CENij} = D_{ij} - D_{MEDj} \tag{1.10}$$

donde D_{ij} es el conjunto de datos de la variable independiente, y D_{MEDj} es el valor medio de la totalidad de las muestras para la variable independiente:

$$D_{MEDj} = \frac{\sum_{i=1}^M D_{ij}}{M} \tag{1.11}$$

donde M es el número total de muestras.

- **Estandarización:** Resulta adecuado cuando los datos experimentales de las variables independientes son de distinta naturaleza. Consiste en una homogeneización de los datos dividiéndolos por la desviación estándar, con el fin de otorgarles la misma importancia a todos ellos independientemente de su naturaleza:

$$D_{STDij} = \frac{D_{ij}}{\sqrt{\frac{\sum_{I=1}^M (D_{ij} - D_{MEDj})^2}{M - 1}}} \tag{1.12}$$

- **Autoescalado:** Es una técnica combinada que implementa las transformaciones de centrado y estandarizado. Consiste en aplicar un centrado respecto a la media y, posteriormente, llevar a cabo la estandarización:

$$D_{AUTOij} = \frac{D_{CENij}}{\sqrt{\frac{\sum_{I=1}^M (Di_j - D_{MEDj})^2}{M-1}}} \quad (1.13)$$

donde D_{CENij} es el valor de centrado con respecto a la media, D_{MEDj} es el valor medio de la totalidad de las muestras para la variable independiente, Di_j es el conjunto de datos de la variable independiente y M es el número total de muestras.

- **Normalización:** Se emplea para conseguir que los datos siempre tengan un valor entre -1 y +1. Para ello, se procede a dividir los datos de cada variable independiente por el máximo, en valor absoluto, de cada una de ellas.

$$D_{NORMij} = \frac{D_{ij}}{\max_j (|D_{ij}|)} \quad (1.14)$$

1.6.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

Esta técnica estadística permite la explicación de la variación de los datos experimentales, siendo considerada como la base del estudio multivariante^{91,92}. Se trata de un método para el procesamiento y clasificación de datos, siendo la metodología más utilizada en quimiometría para la presentación de resultados.

⁹¹ Wold S, Principal component analysis, Chemometr. Intell. Lab. Syst. 2 (1987) 37-52.

⁹² Toko K, Taste sensor, Sensor. Actuat. B-Chem. 64 (2000) 205–215.

Pearson⁹³ estableció el primer uso de esta técnica estadística, formulada para el análisis mediante líneas y planos de ajuste de sistemas de puntos en el espacio. Desde entonces, su empleo se fue redescubriendo para gran cantidad de los diferentes ámbitos científicos, resultando de ello una gran cantidad de redundancia terminológica que ocasiona que se empleen diferentes terminologías para esta técnica, como por ejemplo “*Singular Value Decomposition*” (SVD) en el campo del análisis numérico o la ingeniería eléctrica^{94,95}. En el ámbito de la química fue introducido por Malinowski, alrededor del año 1960, bajo la denominación de “*Principal Factor Analysis*”, empleándose profusamente desde 1970^{96,91}.

Básicamente, se basa en la generación de tramas tridimensionales que, derivadas de un conjunto de medidas, producen la generación de agrupaciones, o clusters, que aportan información del sistema en estudio. Para ello, a partir de la matriz de datos X , se generan dos sub-matrices que capturan los patrones esenciales de la matriz primaria⁹¹.

El objetivo principal del PCA es clasificar los datos en una serie de categorías, o clases, y reducir el conjunto inicial de datos a otro de menores dimensiones o variables (componentes principales)^{77,78,97,98}.

⁹³ Pearson K, On lines and planes of closest fit to systems of points in space, *Philos. Mag.* 6 (1901) 559-572.

⁹⁴ Golub G, VanLoan C, *Matrix computations*, Edit. The Johns Hopkins University Press, Oxford (1983).

⁹⁵ Loève M, *Fonctions aleatoires de seconde ordre. Processes Stochastiques et Mouvement Brownien*, Edit. Hermann, Paris (1948).

⁹⁶ Malinowski F, Howery D, *Factor analysis in chemistry*, Edit. Wiley, New York (1980).

⁹⁷ Jackson JE, *A User's Guide to Principal Components*, Edit. Wiley, New York (1991).

⁹⁸ Martens H, Naes T, *Multivariate calibration*, Edit. Wiley, London (1989).

Está especialmente indicado cuando existe una gran cantidad de datos y se desea conocer cómo las propiedades de éstos se relacionan entre sí, buscando conjuntos de parámetros que se relacionan entre ellos mediante agrupaciones que tienen en cuenta parámetros nuevos. Con ello se consigue un ahorro importante en la complejidad del análisis con una pérdida mínima de información⁹⁹.

Para ello, mediante herramientas matemáticas de compresión de datos se transforman los ejes de coordenadas que describen el sistema en un modelo ortogonal con nuevos ejes (componentes principales).

Dentro de este sistema de clasificación, será el primer componente principal (PC1) el encargado de definir la mayor varianza posible del sistema, e irá acompañado de más componentes principales, normalmente una o dos más, que aportarán información pero cada vez con menor peso.

La segunda componente principal (PC2) se constituirá como la combinación lineal con la máxima variación en una dirección ortogonal al PC1, y así sucesivamente. El PCA permite reducir sistemas complejos de N variables a sistemas de 2 o 3 componentes principales^{100,101}.

En la Fig. 1.21 se puede observar un ejemplo de modelo PCA, en base a las componentes principales PC1 y PC2.

⁹⁹ Francis PJ, Wills BJ, Introduction to Principal Components Analysis, University of Camberra and Texas (1999).

¹⁰⁰ Miguel Alcañiz, Seminario de Lenguas Electrónicas: Fundamentos Electroquímicos y técnicas de Análisis Multivariante, IDM Centro de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico (2011).

¹⁰¹ Scampicchio M, Benedetti S, Brunetti B, Mannino S, Amperometric electronic tongue for the evaluation of the tea astringency, *Electroanal.* 18 (2006) 1643–1648.

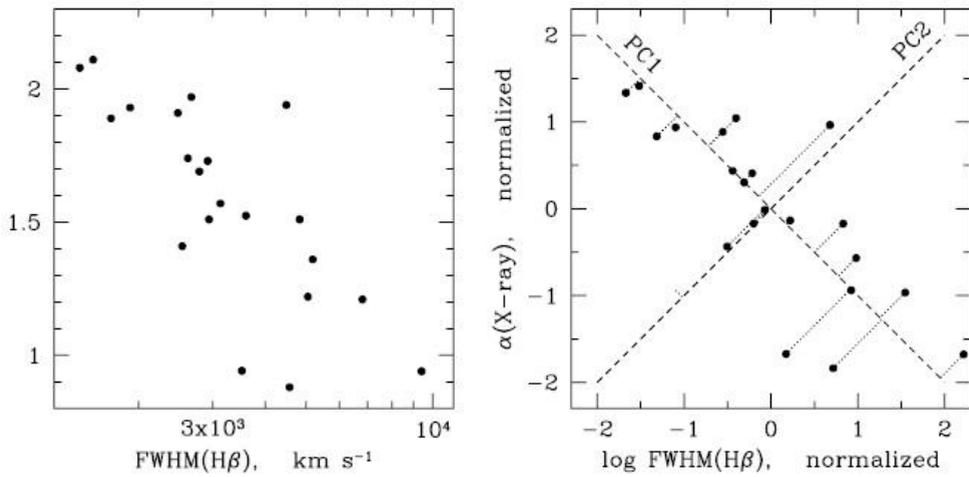


Fig. 1.21 Detalle de componentes principales. Francis (1999)⁹⁹.

El PC1 representa la dirección que reduce al mínimo las sumas de los cuadrados de las longitudes de las líneas de puntos. Su valor en un punto determinado del modelo será la distancia del punto desde el origen, pero proyectado en el PC1. De igual manera acontecerá en las longitudes de las líneas de puntos que representan los valores en el PC2⁹⁹.

1.6.2.1. Creación del modelo

El punto de partida de todo análisis es la creación de una matriz de datos X (tabla de datos). Está compuesta por N filas, que son los "objetos", y por las columnas K , denominadas "variables", que comprenden las mediciones realizadas sobre los objetos⁹¹.

Las principales formas de representación de los resultados del PCA son las tramas de agrupaciones ("scores plot") y las de carga ("loading plot"). Los "scores plot" muestran el comportamiento de los parámetros observados, permitiendo

identificar afinidades en las muestras basadas en similitudes fundamentales o las diferencias detectadas entre ellos. Por otro lado, la trama de “loading plot” permite comprobar y analizar las correlaciones que se establecen entre los componentes principales (PCx) y las variables medidas, mostrando el peso de dichas variables dentro del modelo generado.

En la Fig. 1.22 se muestra un ejemplo “scores plot” obtenido tras el análisis PCA, observándose las agrupaciones, o clusters, del modelo. La matriz de datos incorpora la respuesta de intensidad de corriente tras la aplicación de voltametrías cíclicas en un conjunto de muestras.

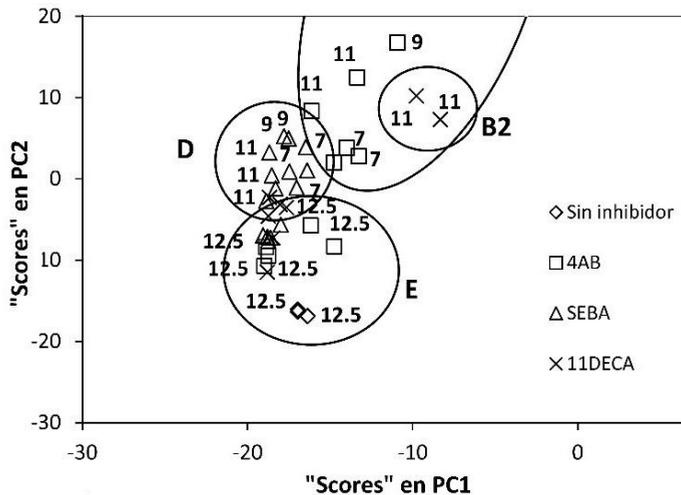


Fig. 1.22 Agrupaciones o “clusters” establecidos por el modelo PCA. Fuente propia.

Aunque inicialmente el procesado de datos de PCA es una técnica de reducción de dimensiones, en la práctica se comporta como un método de clasificación. La representación bidimensional permite observar las agrupaciones generadas, permitiendo obtener información del comportamiento similar de los puntos del mismo grupo. Por ello, el algoritmo de PCA suele ser definido como un

método de clasificación no supervisado y no paramétrico de reconocimiento de patrones⁹⁰.

Para la creación del modelo se han descompuesto las variables incluidas (I_{corr}) en nuevos ejes de coordenadas PCx ($x= 1, 2, 3...$). Los valores que aparecen en los ejes se relacionan con las observaciones, o medidas, de los puntos representados por las diferentes componentes principales representadas. Cada componente se interpreta como una combinación lineal de las variables originales, siendo los puntos establecidos el resultado de la ecuación lineal de valores observados para cada muestra. Como se puede observar, el modelo genera agrupaciones que incorporan los puntos que presentan similitudes de comportamiento. Por el contrario, la separación de estos grupos indica diferencias entre los puntos.

Por otro lado, la Fig. 1.23 aporta la información del peso de cada variable dentro del modelo (“loading plot”), permitiendo interpretar qué valores del estudio contribuyen con mayor información en cada componente principal y poder inferir el comportamiento de los elementos en estudio.

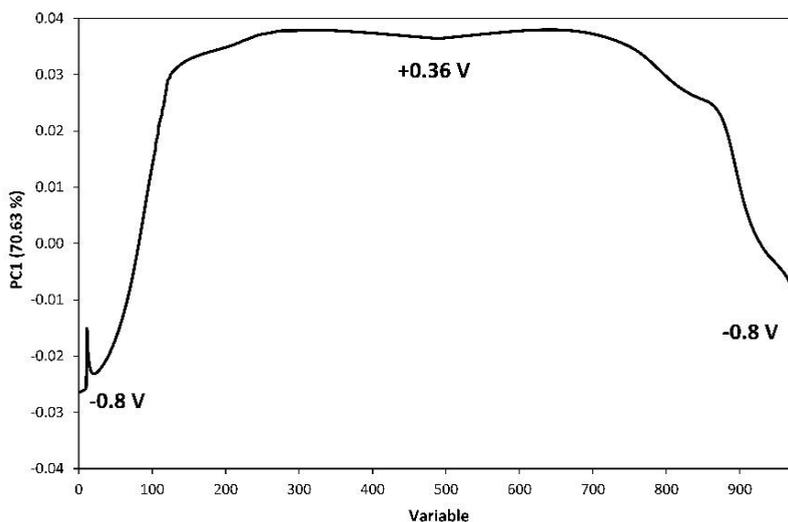


Fig. 1.23 “Loading plot” de la componente principal 1 (PC1). Fuente propia.

1.6.3. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)

Se utiliza principalmente para el establecimiento de un modelo que permita la predicción de los parámetros en estudio, o variables dependientes, a partir de un conjunto de muestras observables. La predicción se alcanza extrayendo de las variables observadas un conjunto de factores ortogonales, denominados variables latentes, que representan el mejor poder predictivo sobre las variables dependientes. La regresión PLS se presenta muy útil cuando es necesario predecir un conjunto de variables a partir de un conjunto grande de variables independientes (predictores)⁹⁰.

El objetivo de este método radica en encontrar combinaciones lineales de los valores X de la matriz de datos inicial y usar éstas para la obtención de una ecuación de regresión que determine los valores Y. De esta manera, la información irrelevante e inestable se descarta y sólo la parte más relevante de X se utiliza para la regresión^{81,98}.

El algoritmo que emplea fue desarrollado por Herman Wold en 1966 para su empleo inicial en el ámbito de la economía¹⁰². Actualmente, su uso es amplio en un gran número de disciplinas científicas.

En el campo de la corrosión existen importantes trabajos donde se ha estudiado la eficacia de diferentes sistemas frente a la corrosión¹⁰³. Queiroz Baddini et al.⁸³ seleccionó esta técnica para el estudio de inhibidores en disoluciones de ácido clorhídrico en el ámbito de las extracciones petrolíferas. Por su parte, Nord et al.¹⁰⁴

¹⁰² Wold S, Personal memories of the early PLS development, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 52 (2001) 83.

¹⁰³ Dewar MJS, Zoebish EG, Healy EF, Stewart JJP, AM1: a new general purpose quantum mechanical model, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902-3909.

¹⁰⁴ Nord AG, Mattsson E, Tronner K, Factors influencing the long-term corrosion of bronze artefacts in oil. *Prot. Met.* 41 (2005) 309-316.

la aplicaron en el análisis del deterioro por corrosión de 145 piezas de bronce halladas en excavaciones arqueológicas.

1.6.3.1. Creación del modelo

El primer paso para la obtención del modelo de regresión debe ir encaminado a la realización de las matrices que hagan de base para su generación. Para ello, se dispondrá, por un lado, del vector de datos aportado tras las medidas potenciométricas (matriz X).

Por otro lado, la matriz Y estará compuesta por el vector de datos medidos a partir de los cuales se quiere estimar el modelo de predicción. Una vez calculadas las variables latentes, el modelo ya será efectivo para su cometido.

Hay que indicar que la técnica puede ser empleada para la calibración o para la obtención de valores, siempre que un conjunto de datos se utilice para la validación, utilizándose para evaluar la exactitud de la predicción.

De no disponerse de un conjunto de validación independiente, es posible emplear la validación cruzada o “cross validation” (útil para determinar el número de factores PLS del modelo)¹⁰⁵.

Es de gran utilidad la representación de los valores Y-predichos frente a los Y-medidos, tal y como muestra la Fig. 1.24 donde se representan los valores mencionados en un modelo para la predicción del valor de i_{corr} a partir de tres grupos de probetas con diferentes cinéticas de corrosión.

¹⁰⁵ Lee JLS, Gilmore IS, Seah MP, Extract of multivariate analysis terminology from ISO 18115-1 Surface Chemical Analysis – Vocabulary – Part 1: General terms and terms for the spectroscopies, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK (2010).

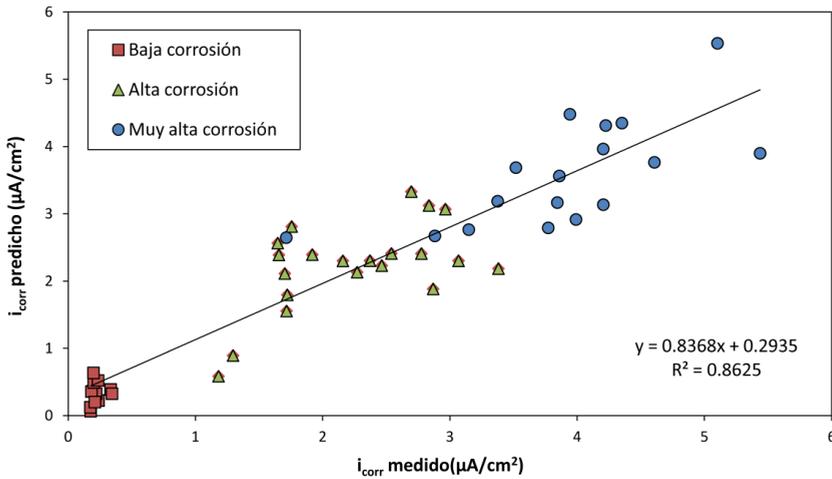


Fig. 1.24 Modelo PLS de datos predichos vs medidos. Fuente propia.

Como se puede observar en la figura, los datos son ajustados a un modelo de recta simple, permitiendo, además, obtener dos valores estadísticos importantes a la hora de conocer la exactitud y precisión del modelo generado: Error cuadrático medio de la validación cruzada (RMSECV) y de la predicción (RMSEP)¹⁰⁶.

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{I_c - 1} \sum_{i=1}^{I_c} (y_p - y_m)^2} \quad (1.15)$$

donde y_p es el valor predicho de cada observación, y_m el valor medido e I_c es el número de observaciones en el conjunto de calibración.

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{I_p - 1} \sum_{i=1}^{I_p} (y_{ps} - y_m)^2} \quad (1.16)$$

¹⁰⁶ Mariani NCT, Teixeira GHA, de Lima KMG, Morgenstern TB, Nardini V, Júnior LCC. NIRS and iSPA-PLS for predicting total anthocyanin content in jacobitcaba fruit. Food Chem 2015; 174: 643-648.

donde y_{ps} es el valor predicho respecto al set de muestra i , y_m el valor medido e I_p es el número de observaciones en el conjunto de predicción.

CAPÍTULO 2

**Técnicas quimiométricas aplicadas al estudio de la corrosión:
análisis del comportamiento en presencia de disoluciones
iónicas**

2.1 Introducción

Como se ha comentado anteriormente, existen condiciones negativas que favorecen el desarrollo de procesos de corrosión, tales como la presencia de iones agresivos como los sulfatos y los cloruros^{1,2,3}. En entornos ricos en estos iones, el inicio de la corrosión del acero se produce cuando cambia la estabilidad de su capa pasiva y la cinética de despasivación⁴. Una vez que el metal pasa de una fase pasiva a una activa, el empleo de inhibidores es una de las alternativas más empleadas para reducir la velocidad de corrosión.

Para la comprobación del estado pasivo o activo del metal, así como para conocer los parámetros del proceso de corrosión, la voltametría cíclica permite determinar los potenciales de ruptura, el comportamiento frente a la corrosión o la respuesta cinética de un sistema dado. En este estudio, los datos aportados por los voltagramas cíclicos, para cada una de las muestras estudiadas, se procesaron mediante la técnica de PCA (Principal Component Analysis). El agrupamiento espontáneo obtenido tras su aplicación permite la obtención de información adicional, siendo útil para la evaluación de cada sistema al ser capaz de distinguir las formas de cada voltagrama y establecer agrupaciones sobre la base de menor o mayor similitud morfológica entre los datos.

¹ Ciavatta L, De Tommaso G, Iuliano M, Stability constants of iron (II) sulfate complexes, *Ann. Chim.* 95 (2002) 513.

² Abd El Aal EE, Abd El Wanees S, Diab A, Abd El Haleem SM, Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in Ca(OH)₂ solutions under natural corrosion conditions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1611-1618.

³ Echeverría Boan M, Rodríguez A, Abreu CM, Echeverría CA, Unraveling the impact of chloride and sulfate ions collection on atmospheric corrosion of steel, *Corrosion* 69 (2013) 1217-1224.

⁴ Alonso C, Sánchez M, Análisis de la concentración crítica de cloruros en la vida útil de las estructuras, *An. Mec. Frac.* 26 (2009) 519-524.

El objetivo principal se establece en el estudio, mediante el uso combinado de técnicas electroquímicas y de quimiometría, de la eficacia de tres inhibidores orgánicos mixtos, valorando al mismo tiempo el incremento de información que representa el uso conjunto de ambas técnicas.

El estudio se ha realizado en disoluciones acuosas desde un rango de pH neutro hasta un pH altamente alcalino (12,5) para observar el comportamiento del acero en la región de pasivación. Para ello, se han analizado disoluciones acuosas en presencia de sales inorgánicas, Na_2SO_4 y/o NaCl , con una concentración de 0,1M. Tras obtener los datos aportados sobre la cinética de corrosión de cada experiencia, se ha procedido al análisis de los modelos de PCA generados.

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Preparación de muestras

El estudio consta de tres apartados:

- Disoluciones base de Na_2SO_4 0,1M.
- Disoluciones base de NaCl 0,1M.
- Estudio combinado que incorpora los datos de ambas disoluciones por separado.

Algunos de los compuestos orgánicos de mayor uso son las aminas y los policarboxilatos que, debido a su comportamiento como inhibidores mixtos, se adhieren a la superficie del metal por adsorción química y crean una capa orgánica que frena los procesos catódicos y anódicos⁵. Por ello, a cada una de las disoluciones

⁵ Godínez LA, Meas Y, Ortega-Borges R, Corona A, Los inhibidores de corrosión, Rev Metal. 39 (2003) 140-158.

base se le incorporó uno de los siguientes inhibidores orgánicos por separado: ácido 4-aminobenzoico ($C_7H_7NO_2$), ácido 11-aminoundecanoico ($C_{11}H_{23}NO_2$) y ácido 1,10-decanodioico (ácido sebácico - $C_{10}H_{18}O_4$). Los dos primeros son compuestos aminocarboxílicos y el tercero es un ácido dicarboxílico (Fig. 2.1). Todos los compuestos utilizados fueron de grado analítico de la marca Sigma-Aldrich.

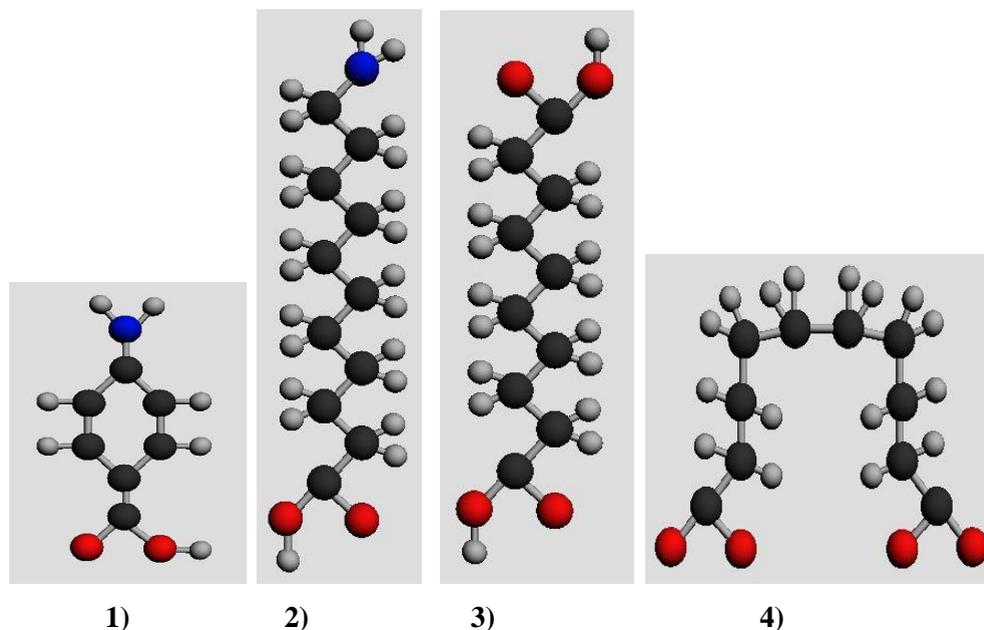


Fig. 2.1 Composición de los inhibidores: 1) Ácido 4-aminobenzoico, 2) ácido 11-aminoundecanoico, 3) ácido sebácico y 4) forma de unión del ácido sebácico en la superficie del acero.

Las soluciones salinas se prepararon con cuatro valores diferentes de pH: 7, 9, 11 y 12,5. Aunque el rango de pH habitual en las aguas subterráneas se encuentra entre 7 y 9, se amplió el rango de estudio hasta 12,5 para poder estudiar la estabilidad electroquímica de los óxidos formados en la superficie del acero. Se empleó hidróxido de sodio (NaOH) para el ajuste de los valores de pH de cada disolución final.

2.2.1.1. Equilibrios de especiación química de los inhibidores

La especiación define la forma química que presenta un compuesto en unas condiciones químicas concretas⁶. El diagrama de distribución de especies pone de manifiesto cómo varía la concentración de cada una de las especies del compuesto, expresada como una fracción de la concentración total de éstos, en función del valor de pH del medio o disolución donde se encuentra⁷.

Es un concepto ampliamente utilizado en el campo de la química ambiental, metalurgia, etc. En el ámbito de la corrosión permite obtener información sobre el estado en el que se encuentra un compuesto, ya sea como catalizador o inhibidor de la cinética del proceso, indicando la forma química que adoptará en el medio. La existencia de cargas, tanto positivas como negativas, determina los tipos de enlaces posibles, aspecto que determina el comportamiento de los compuestos frente a los metales.

La Tabla 2.1 incluye los valores de la primera y segunda constante de desprotonación, o disociación, (pK_{a1} y pK_{a2}) de los inhibidores orgánicos elegidos para el estudio^{8,9}. La especie predominante en cada pH establece la eficacia de cada uno de los inhibidores¹⁰.

⁶ Manahan SE, Introducción a la química ambiental, Edit. Reverté (2007).

⁷ Beltrán A, Química, Edit. Reverté (1990).

⁸ Deviney ML, Anderson RC, Felsing WA, Application of the glass electrode to the determination of the thermodynamic ionization constants of p-aminobenzoic acid, Department of Chemistry, University of Texas 79 (1957) 2371-2373.

⁹ Martell AE, Smith RM, Critical stability constants, Edit. Plenum Press, New York (1982).

¹⁰ Van de Graaf B, Hoefnagel AJ, Wepster BM, Microscopic dissociation constants of 4-amino and 4-(dimethylamino)benzoic acid, J. Org. Chem. 46 (1981) 653-657.

Tabla 2.1 Datos de valores de pKa de los tres compuestos usados como inhibidores. Deviney (1957).

Inhibidor	pKa ₁	pKa ₂
Ácido 4-aminobenzoico (4AB)	2,50	4,87
Ácido sebácico (SEBA)	4,72	5,45
Ácido 11-aminoundecanoico (11DECA)	4,55	11,15

Las Fig. 2.2 y 2.3 muestran, en función del valor de pH, los porcentajes de cada una de las especies del ácido sebácico en función del valor de pH de la disolución.

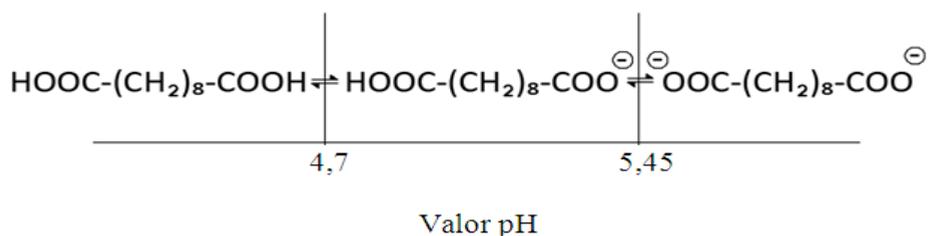


Fig. 2.2 Disociación del ácido sebácico en función del pH. Fuente propia.

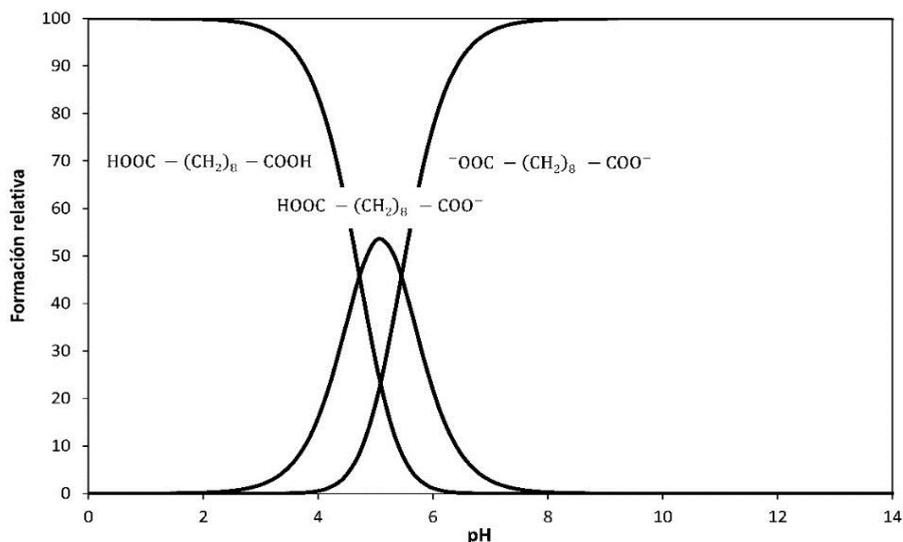


Fig. 2.3 Diagrama de especies, en función del valor de pH, del ácido sebácico.

Se puede comprobar cómo los valores de pKa están muy próximos entre sí, observándose que, para $\text{pH} < 4,70$, la especie predominante es $\text{HCOO}-(\text{CH}_2)_8\text{-COOH}$. Cuando el valor de pH se encuentra entre 4,70 y 5,45, el compuesto pierde un protón, conllevando la aparición de una carga negativa en uno de los grupos carboxilos ($\text{HCOO}-(\text{CH}_2)_8\text{-COO}^-$).

No obstante, como se puede observar en el diagrama, esta especie únicamente alcanza, como máximo, un porcentaje de formación del 50%. Por último, para $\text{pH} > 5,45$, la especie dianiónica es la forma predominante ($^- \text{COO}-(\text{CH}_2)_8\text{-COO}^-$), produciendo la aparición de un compuesto de tipo quelante que puede interactuar con especies catiónicas existentes en la superficie de los metales, formando un quelato bidentado. Este aspecto genera una gran estabilidad en la superficie metálica frente a la corrosión.

En las Fig. 2.4 y 2.5 se pueden observar los porcentajes de cada una de las especies del ácido 11-aminoundecanoico, en función del valor de pH de la disolución.

Como se ha comentado, se trata de un compuesto de tipo aminoácido. Éstos se caracterizan por presentar una forma protonada no coordinante con carga +1 ($^+ \text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-COOH}$), para $\text{pH} < 4,50$, y una forma zwitteriónica ($^+ \text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-COO}^-$) con baja capacidad de coordinación, en los valores de pH intermedios ($4,5 < \text{pH} < 11,15$). Finalmente, adquieren una forma de coordinación aniónica ($\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-COO}^-$), para los valores de pH más alcalinos ($> 11,15$). Las tres especies comentadas, en función del valor de pH, pueden alcanzar casi un 100% de formación.

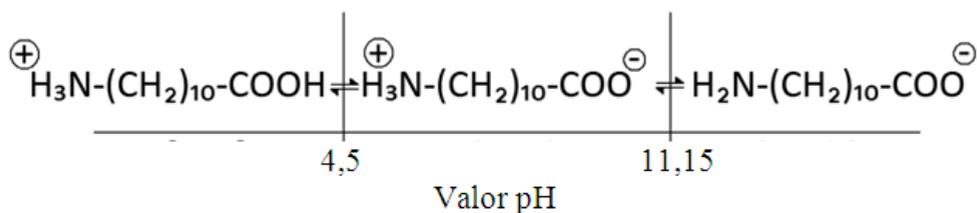


Fig. 2.4 Disociación del ácido 11-aminoundecanoico en función del pH. Fuente propia.

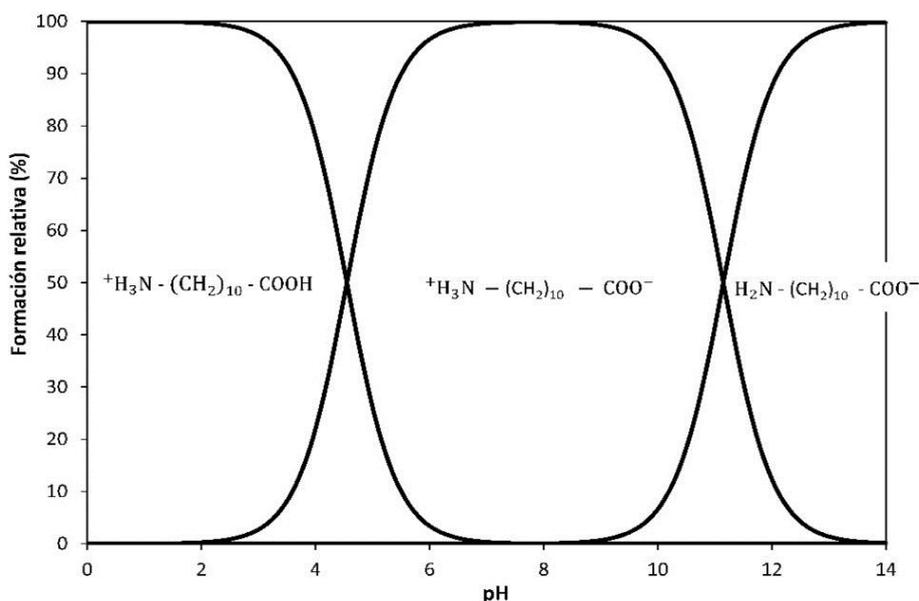


Fig. 2.5 Diagrama de especies, en función del pH, del ácido 11-aminoundecanoico. Fuente propia.

Por último, las Fig. 2.6 y 2.7 presentan la distribución de especies y los porcentajes del ácido 4-aminobenzoico.

Al igual que lo comentado anteriormente, al tratarse también de un aminoácido, adopta una forma protonada ($^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$), para $\text{pH} < 2,50$, una forma ziteriónica ($^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$) en los valores intermedios ($2,5 < \text{pH} < 4,87$)

que alcanza, como máximo, el 88% del total de especies, y una forma aniónica ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$) para los valores de $\text{pH} > 4,87$.

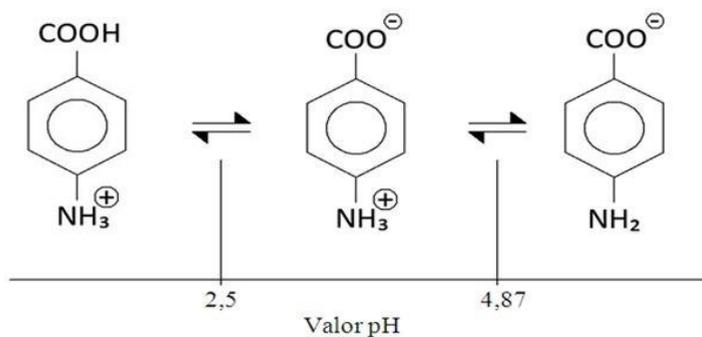


Fig. 2.6 Disociación del ácido 4-aminobenzoico en función del pH. Fuente propia.

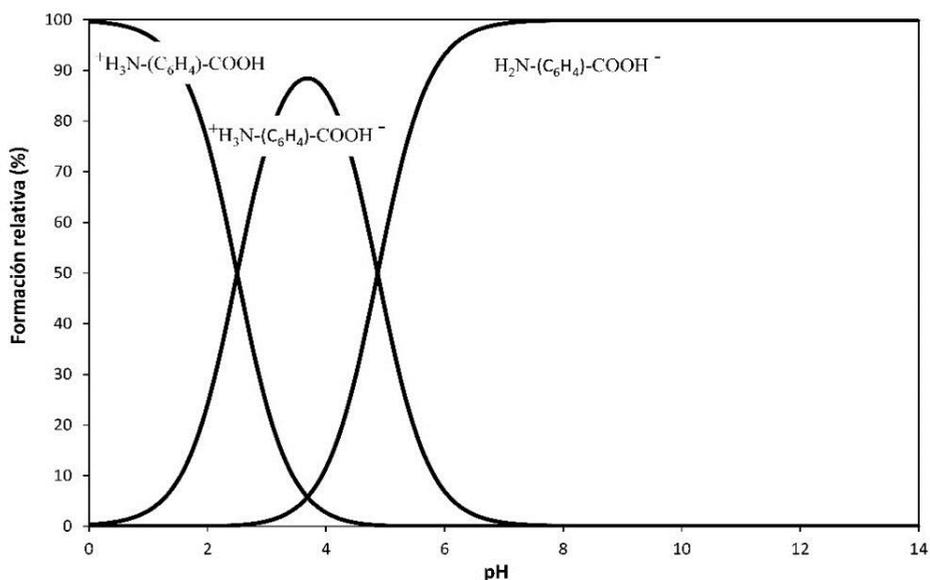


Fig. 2.7 Diagrama de especies, en función del valor de pH, del ácido 4-aminobenzoico. Fuente propia.

La Fig. 2.8 incorpora las formas posibles de unión de los inhibidores con la superficie del metal^{11,12}:

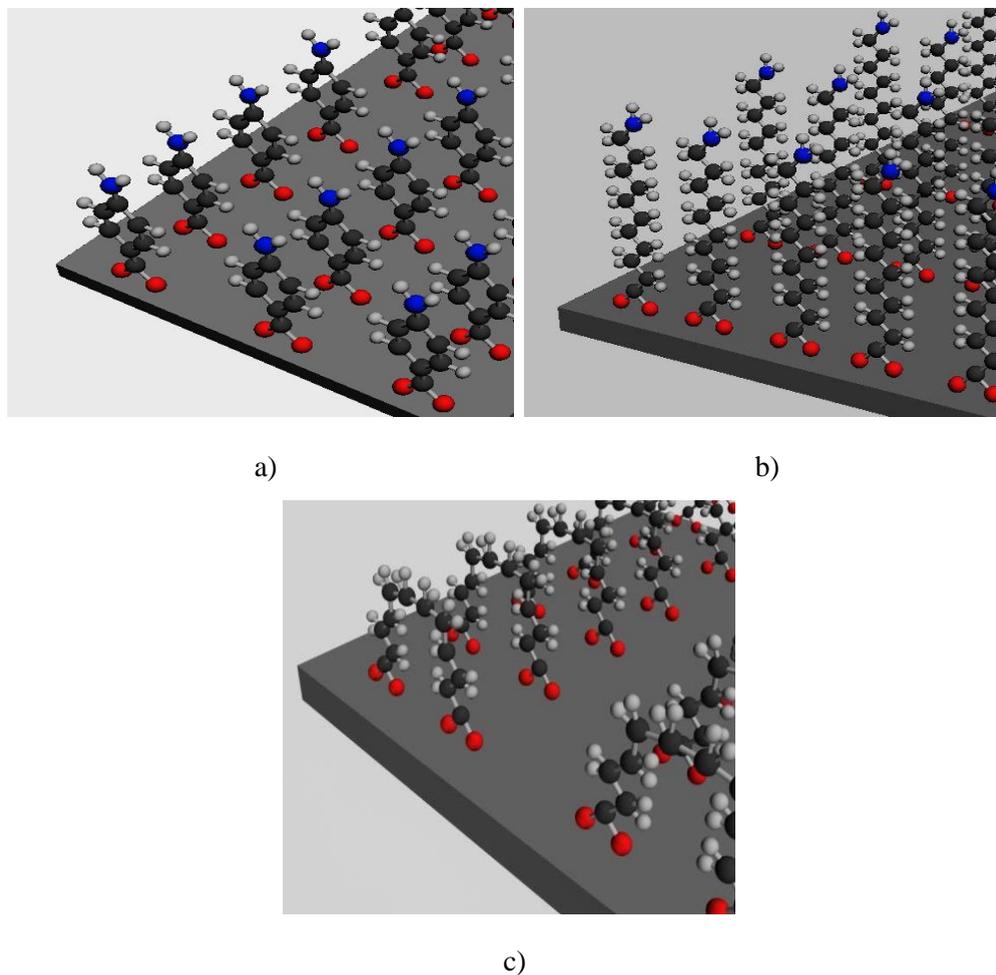


Fig. 2.8 Unión de inhibidores sobre el metal: a) 4AB, b) 11DECA y c) SEBA. Fuente propia.

¹¹ Kern P, Landolt D, Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 589-598.

¹² Ormellese M, Lazzari L, Goidanich S, Fumagalli G, Brenna A, A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2959-2968.

En la parte superior, se observan las formas de coordinación aniónicas de los compuestos aminoácidos (4AB y 11DECA), donde el grupo funcional carboxilo se une a las cargas positivas de la superficie del metal. Por otro lado, en la imagen inferior se puede observar la doble unión que produce la coordinación dianiónica del compuesto dicarboxílico (SEBA).

2.2.2. Preparación de electrodos

Los electrodos de trabajo (WE) se realizaron a partir de barras de acero B500SD, usualmente empleadas como armaduras en las estructuras de hormigón armado. La composición del acero se muestra en la Tabla 2.2. El diámetro final de los electrodos fue de 4,7 mm, con una sección de 17,3 mm².

Tabla 2.2 Composición del acero.

% C = 0,13	% Mn = 0,78	% Cu = 0,01	% Si = 0,39
% P = 0,02	% Cr = 0,02	% Ni = 0,018	% Mo = 0

Los electrodos fueron encapsulados en cilindros de Polimetacrilato de Metilo (PMMA), con un diámetro interior de 8 mm y exterior de 10 mm, y una longitud de 64 mm. Para facilitar la conexión entre el electrodo y los diferentes equipos de medida, se dispuso un casquillo metálico de longitud 20 mm, diámetro externo 8 mm y 3 mm de diámetro interno para facilitar la conexión.

Finalmente, después de insertar el casquillo y el electrodo de acero en el cilindro de PMMA, el espacio restante se rellenó de material inerte y no alterable durante los ensayos, empleando resina epoxi (referencia RS199-1468) curada posteriormente en horno durante 2 días a 40°C.

Las Fig. 2.9 y 2.10 muestran los detalles de la composición del electrodo de trabajo, en 2D y 3D, donde se indica la situación de cada uno de los elementos.

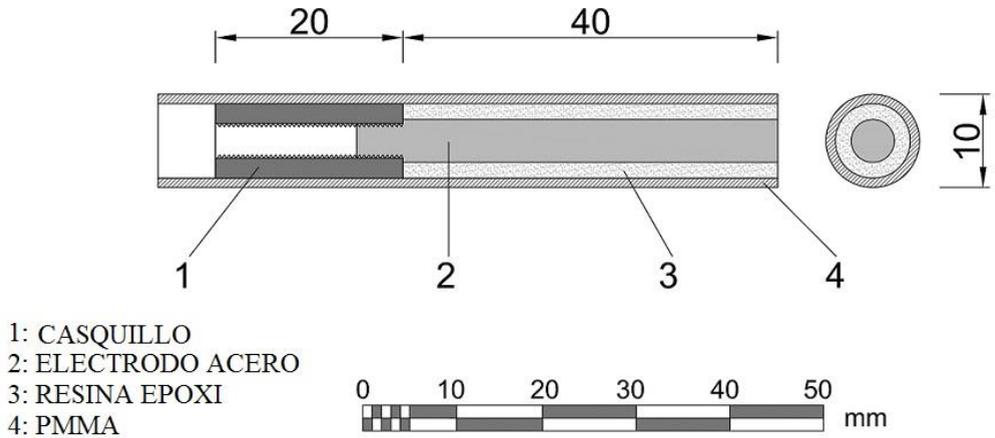


Fig. 2.9 Detalle y tamaño de los componentes del electrodo de trabajo. Fuente propia.

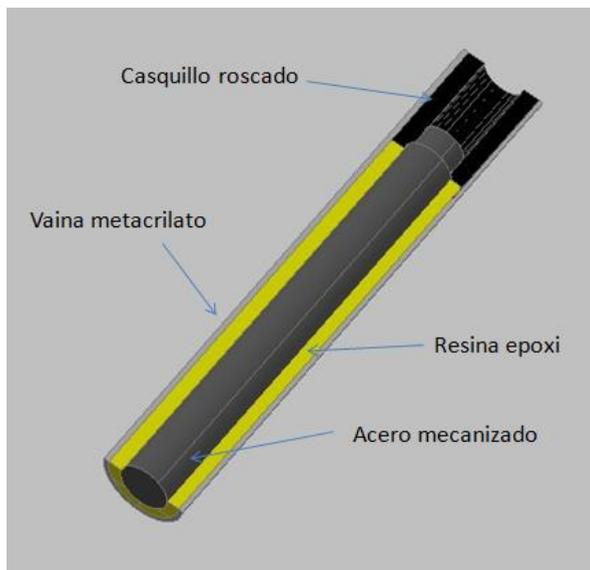


Fig. 2.10 Perspectiva 3D del electrodo. Fuente propia.

En las Fig. 2.11 a 2.14 se incluyen diferentes fases de la realización de los electrodos de trabajo.



Fig. 2.11 Diferentes componentes de los electrodos. Fuente propia.



Fig. 2.12 Fase de llenado con resina. Fuente propia.



Fig. 2.13 Curado de resina en horno. Fuente propia.



Fig. 2.14 Aspecto final de los electrodos. Fuente propia.

Después de cada medida, la superficie de cada electrodo se pulió y limpió hasta conseguir un aspecto y acabado final especular. Para ello, se aplicó un pulido mecánico con papel de esmerilar con posterior lavado con agua destilada. A

continuación, se volvía a pulir con un fieltro impregnado de esmalte de alúmina 0,05 μm de BAS, se lavaba con agua destilada y se pulía otra vez con una almohadilla de nylon con diferentes abrillantadores de diamante de grosor 15, 3 y 1 μm .

2.2.3. Técnicas electroquímicas

Se realizó el estudio electroquímico utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT 100 (EcoChemie, NL). Las soluciones salinas acuosas se estudiaron con cuatro valores diferentes de pH: 7, 9, 11 y 12,5. Los tres inhibidores analizados se agregaron a éstas en una concentración de 0,01M. Cada disolución preparada se midió cuatro veces, con cada uno de los electrodos, dando un total de 64 muestras (1 solución acuosa salina x (3 inhibidores + 1 sin inhibidor) x 4 electrodos x 4 valores de pH).

Como el aire ambiental debido a su contenido de CO_2 puede cambiar el pH de las disoluciones, todas las mediciones se realizaron bajo aire sintético (N_2 79% y O_2 21%) y a una temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C, usando para el control de temperatura un criotermostato PolyScience 9106. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda termostatada de tres electrodos, donde un electrodo de platino y un electrodo de calomelanos saturado (SCE) fueron utilizados como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente.

2.2.3.1. Medidas potenciométricas

Las medidas potenciométricas son una herramienta muy útil para el estudio de los cambios del OCP en función del tiempo, aportando información sobre la doble capa eléctrica y las propiedades de la interfase entre el elemento a analizar y el electrolito que lo rodea.

Las mediciones se realizaron mediante un equipo de potenciometría basado en un amplificador operacional OPA129P, con alta impedancia de entrada en configuración de búfer, y un filtro activo de paso bajo para evitar las interferencias de la red eléctrica. Para la adquisición de los datos se utilizó una tarjeta ADLINK, modelo PCI9112, insertada en un ordenador personal y controlada mediante el software de VEE-Pro^{®13}. La resolución para la adquisición de las medidas fue de $\pm 0,61$ mV. El electrodo de referencia empleado fue del tipo SCE.

Los potenciales de los electrodos se midieron y registraron durante 15 horas a intervalos de un minuto entre datos consecutivos, comprobándose que el tiempo de estabilización medio se alcanzaba en el rango entre las 8 y 10 horas. En las Fig. 2.15 y 2.16 se puede observar el montaje de la celda de ensayo.



Fig. 2.15 Montaje completo para la realización de las medidas potenciométricas. Fuente propia.

¹³ Gil L. Potentiometric electronic tongue design built with metallic and thick film electrodes for complex media analysis. Ph.D dissertation of The Polytechnic University of Valencia; 2006.



Fig. 2.16 Detalle del montaje de la celda dentro de la jaula de Faraday. Fuente propia.

Se puede observar la celda de ensayo con el aporte de aire sintético, dentro de una jaula de Faraday que minimiza el ruido electromagnético.

2.2.3.2. Potencial de corriente cero (OCP) y medidas potenciodinámicas de polarización (método de extrapolación de Tafel)

El potencial del electrodo de cada muestra se monitorizó frente al tiempo. El potencial de corrosión (E_{corr}) se obtuvo después del tiempo necesario para su estabilización (generalmente en el rango de 8 a 10 horas).

Cuando los potenciales registrados de los diferentes electrodos fueron estables (se consideró que se había alcanzado la E_{corr} cuando la variación del potencial era inferior a $0,1 \mu\text{Vs}^{-1}$), se aplicaron las técnicas potenciodinámicas.

El barrido de potencial de exploración comenzó 140 mV por debajo de la $E_{\text{corr}}/\text{OCP}$ hasta un valor por encima de 140 mV, a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. Los segmentos lineales de Tafel se extrapolaron hasta el punto de intersección para obtener el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr})^{14,15}.

Con los datos obtenidos tras cada ensayo, se representó el potencial frente al logaritmo de la respuesta de corriente eléctrica medida. Los segmentos lineales de Tafel se extrapolaron hasta el punto de intersección para obtener el potencial de corrosión (E_{corr}), la corriente de corrosión (I_{corr}) y la pendiente anódica y catódica de Tafel (β_a y β_c , respectivamente). En las representaciones gráficas se indica la corriente de corrosión normalizada i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

El valor de R_p se relaciona con la velocidad de corrosión a través de los valores de β_a y β_c según lo establecido en la ecuación general de Stern-Geary^{16,17, 18,19}:

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot i_{\text{corr}} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.1)$$

¹⁴ McCafferty E, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, Corros. Sci. 47 (2005) 3202-3215.

¹⁵ Amin MA, Khaled KF, Fadl-Allah SA, Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – experimental and theoretical studies, Corros. Sci. 52 (2010) 140-151.

¹⁶ Stern M, Geary AL, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.

¹⁷ McCafferty E, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, Corros. Sci. 47 (2005) 3202-3215.

¹⁸ Poorqasemi E, Abootalebi O, Peikari M, Haqdar F, Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions, Corros. Sci. 51 (2009) 1043-1054.

¹⁹ Mansfeld F, Polarisation resistance measurement, Electrochem. Techn. Corros. (1977) 18-26.

2.2.3.3. Voltametría cíclica

Después de la aplicación del método de Tafel, al tratarse de una técnica destructiva debido a la variación de potencial aplicado, se restableció el estado original de la superficie de los electrodos. A continuación, se realizaron las pruebas de voltametría cíclica, controlando el período de estabilización del acero en una celda termostataada bajo aire sintético. Para los estudios voltamétricos se realizaron dos ciclos de barrido consecutivos. Para el análisis estadístico, sólo los datos correspondientes al segundo barrido fueron utilizados debido a su mayor reproducibilidad. El rango de potenciales de barrido fue de $-0,9\text{ V}$ a $+0,5\text{ V}$, con una velocidad de 10 mVs^{-1} . Los ensayos se llevaron a cabo con electrodos estáticos.

2.2.3.4. Análisis multivariante

Se empleó el análisis multivariante de datos (MVDA) para el tratamiento de los valores obtenidos. El análisis de componentes principales (PCA) es un ejemplo de MVDA y permite explicar la variación en los datos experimentales^{20,21}, tal y como se comentó en el apartado de quimiometría del capítulo 1. Para ello, se creó una matriz de datos de intensidad de corriente ordenada a partir de los sobrepotenciales aplicados y de la muestra estudiada. Las matrices se pre-procesaron para su estandarización mediante la normalización de todas las variables con la misma varianza, para que todas ellas tuvieran la misma influencia en la estimación

²⁰ Toko K, Taste sensor, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 64 (2000) 205–215.

²¹ Scampicchio M, Benedetti S, Brunetti B, Mannino S, Amperometric electronic tongue for the evaluation of the tea astringency, *Electroanal.* 18 (2006) 1643–1648.

de los componentes^{21,22}. Todo el tratamiento de datos y análisis se realizó con el software SOLO (versión 6.5, Eigenvector Research, Inc.).

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Estudio en disolución con Na₂SO₄ 0,1M

2.3.1.1. Evolución del potencial a circuito abierto (E_{corr})

El análisis de evolución de potencial se realizó con los valores de pH de 9 y 11. La Fig. 2.17 muestra la evolución del E_{corr} , para cada disolución empleada, en función del tiempo de estudio, situando el periodo medio de estabilización en el rango de las 8 a 10 horas.

Se puede observar una etapa inicial, con un descenso de potencial más acusado, que podría estar asociado a un período de activación del ataque sobre la superficie del metal, provocado por agentes tales como protones, oxígeno o por la formación de celdas de corrosión. Después de este intervalo, transcurridos 120 minutos aproximadamente, las pendientes disminuyen hasta alcanzar la estabilización del potencial de corrosión.

²¹ Ivarsson P, Holmin S, Hojer NE, Krantz-Rulcker C, Winqvist F, Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 76 (2000) 449-454.

²² Campos Sánchez I, Sensores electroquímicos tipo lengua electrónica voltamétrica aplicados al control medioambiental y a la industria alimenticia, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia (2013).

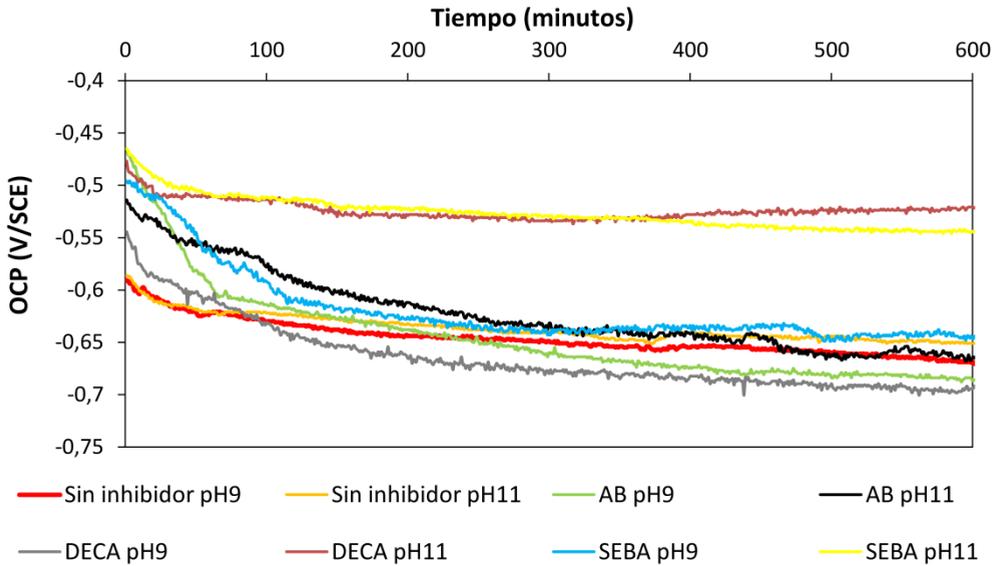


Fig. 2.17 Evolución del OCP en función del tiempo.

2.3.1.2. Método de Tafel

A partir de este método se han obtenido diferentes parámetros para el estudio de las disoluciones con inhibidores, tales como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente (i_{corr}), la pendiente de Tafel anódica (β_a) o catódica (β_c) y la eficiencia de inhibición (η), que se resumen en la Tabla 2.3. La eficiencia de inhibición se calculó a partir del valor de densidad de corriente de corrosión, a partir de la siguiente ecuación^{23,24,25}:

²³ Mansfeld F, Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, Corrosion 29 (1973) 397-402.

²⁴ Chen ZY, Li LJ, Zhang GA, Qiu YB, Guo XP, Inhibition effect of propargyl alcohol on the stress corrosion cracking of super 13Cr steel in a completion fluid, Corros. Sci. 69 (2013) 205-210.

$$\eta\% = \frac{i_{corr}^o - i_{corr}}{i_{corr}^o} \times 100 \quad (2.2)$$

donde i_{corr}^o e i_{corr} son las densidades de corriente de corrosión en ausencia y presencia de inhibidores, respectivamente.

Tabla 2.3 Parámetros de polarización para los electrodos de acero en presencia de Na_2SO_4 .

Disolución	pH	E_{corr} (mV vs SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	η_i (%)
Sin inhibidor	7	-707	120,2	-706,0	29,10	-
	9	-675	96,9	-927,3	25,04	-
	11	-678	130,2	-559,3	20,67	-
	12,5	-177	184,2	-240,0	0,080	-
4AB + SO_4^{-2}	7	-672	107,6	-461,6	20,31	30,2
	9	-668	116,4	-596,7	17,66	29,5
	11	-682	100,2	-485,3	13,33	35,5
	12,5	-168	246,3	-192,8	0,079	1,3
SEBA + SO_4^{-2}	7	-694	124,9	-392,2	19,23	33,9
	9	-691	113,1	-370,1	15,82	36,8
	11	-685	98,0	263,3	12,07	41,6
	12,5	-202	287,3	-161,3	0,075	6,1
11DECA + SO_4^{-2}	7	-668	95,3	-1024,8	26,63	8,5
	9	-664	113,3	-619,3	21,95	12,3
	11	-675	84,9	-889,9	18,96	8,3
	12,5	-185	266,8	-177,1	0,070	12,5

²⁵ He X, Jiang Y, Li C, Wang W, Hou B, Wu L, Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline on AA5052 in 1.0M HCl solution, Corros. Sci. 83 (2014) 124-136.

La Fig. 2.18 muestra la variación del potencial de corrosión (E_{corr}) de los electrodos de acero en función del pH y de la disolución estudiada. Se puede observar como la adición de inhibidores químicos no produce variaciones significativas del E_{corr} , siendo un comportamiento normal al tratarse de inhibidores de tipo mixto¹².

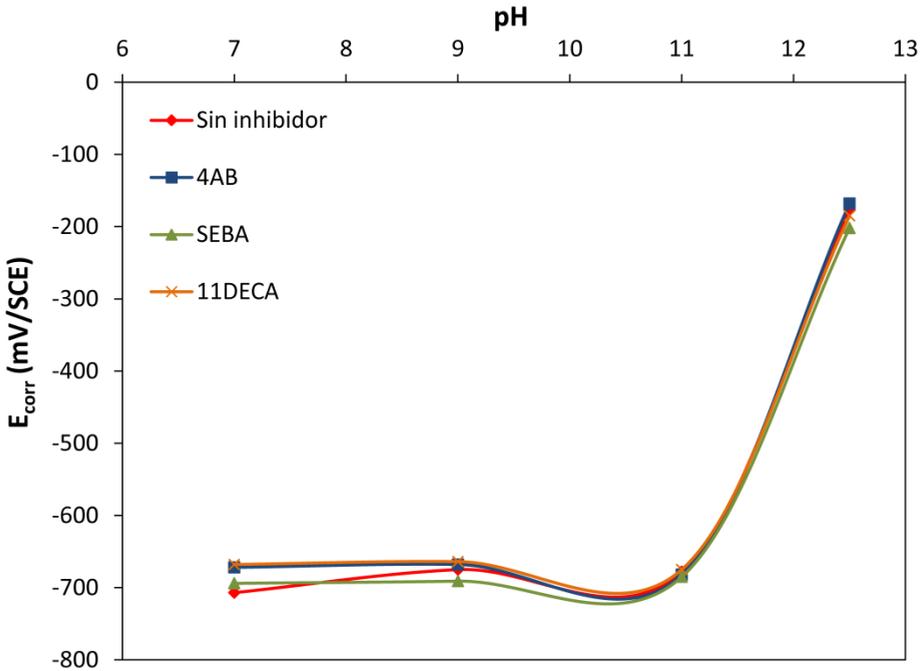


Fig. 2.18 Valor promedio de E_{corr} de los electrodos de acero en Na_2SO_4 0,1M, en función del pH, en ausencia y presencia de inhibidores.

Por otro lado, la Fig. 2.19 incorpora el promedio de la intensidad de corrosión normalizada de los cuatro electrodos estudiados en presencia de Na_2SO_4 con valores de pH diferentes.

En ausencia de un inhibidor químico, se obtuvo un valor máximo de la intensidad de corrosión de aproximadamente $29,10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a pH 7, que disminuyó,

con el aumento del pH, con valores de 25,04 y 20,67 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a pH 9 y 11, respectivamente, hasta un valor de 0,08 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a pH 12,5^{26,27}.

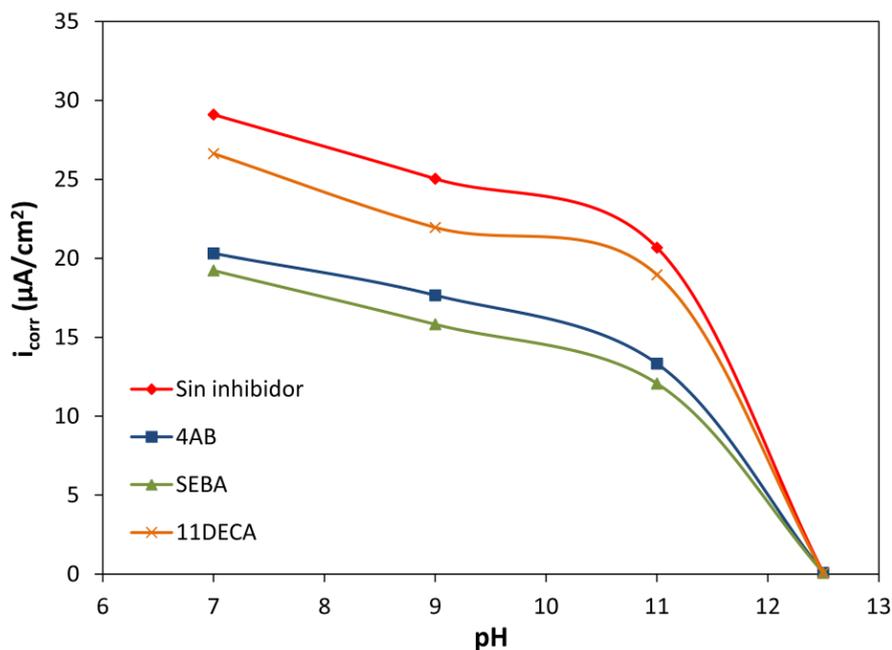


Fig. 2.19 Densidad de corriente de corrosión media de los electrodos de acero en Na_2SO_4 0,1M, en función del pH, en ausencia y presencia de inhibidores.

La Fig. 2.19 indica que la adición de ácido sebácico o ácido 4-aminobenzoico produce una disminución significativa en la cinética de corrosión en todos los medios estudiados. Por otro lado, los resultados obtenidos con el ácido 11-aminoundecanoico no fueron tan satisfactorios, al mostrarse menos efectivo cuando

²⁶ ASTM G 102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements (2010).

²⁷ UNE 112072, Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medidas de la resistencia de polarización (2001).

los valores de pH disminuyeron (en esa franja la especie predominante no es la más apropiada para el buen comportamiento contra la corrosión).

2.3.1.3. Análisis de PCA

Como el número de variables debe ser igual para todas las muestras, el rango de potencial eléctrico para estudiar el anión sulfato incluyó 977 puntos, correspondientes al conjunto de valores de intensidad medidos durante el barrido anódico desde -0,8 hasta +0,36 V, y su regreso al potencial inicial.

La matriz de análisis PCA incorporó los datos de las cuatro repeticiones obtenidas con el barrido voltamétrico para cada valor de pH (7, 9, 11 y 12,5). Por lo tanto, la matriz de datos para el ion sulfato contenía un total de 62.528 datos: 977 columnas y 64 filas (1 solución salina x (3 inhibidores + 1 sin inhibidor) x 4 electrodos x 4 valores de pH).

2.3.1.3.1. Test de validación

La validación corresponde con el proceso de aprender cómo combinar los datos de varios canales con el fin de superar los problemas de selectividad, obteniendo nueva información que permita la detección automática de valores atípicos²⁸.

Al ser el número de muestras disponible relativamente pequeño, se empleó el método de validación interna. La metodología a seguir es la denominada “validación

²⁸ Luciano G, Traverso P, Letardi P, Applications of chemometric tools in corrosion studies, Corros. Sci. 52 (2010) 2750-2757.

cruzada” (cross validation)²⁹, donde se utilizan muestras del propio modelo. el conjunto de muestras se divide en varios bloques o segmentos. El modelo se construye reservando uno de los segmentos como conjunto de datos para comprobar los resultados y el resto para construir el modelo. El proceso se repite tantas veces como número de segmentos se hayan elegido, de forma que cada vez se deja un segmento fuera del calibrado y el resto se utiliza para construir el modelo. Al final todos los segmentos han actuado para la construcción y para la validación del modelo³⁰.

Existen diversos algoritmos, integrados en el software SOLO, que pueden ser utilizados para separar, del conjunto total de datos, el subconjunto de datos para la calibración (sirven para la creación del modelo) y el subconjunto de datos para la validación (sirven para comprobar la efectividad del modelo generado).

En este caso, se seleccionó el algoritmo denominado “onion”. Este método guarda muestras de covarianza fuera además de muestras interiores al azar, permitiendo el usuario decidir el porcentaje de variables en el conjunto de calibración. El algoritmo se estableció para mantener 2/3 de los datos en el subconjunto de calibración y el restante 1/3 para ser utilizado como subconjunto de validación.

La Fig. 2.20 incluye el conjunto de datos de calibración y validación, coincidiendo ambas muestras en tres regiones claramente diferenciadas.

²⁹ Geladi P, Kowalski B, Partial least squares regression: A tutorial, *Anal. Chim. Acta* 185 (1986) 1-17.

³⁰ Porcel García M, Aplicación de técnicas quimiométricas para el desarrollo de nuevos métodos cinético-espectrofotométrico de análisis, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona (2001).

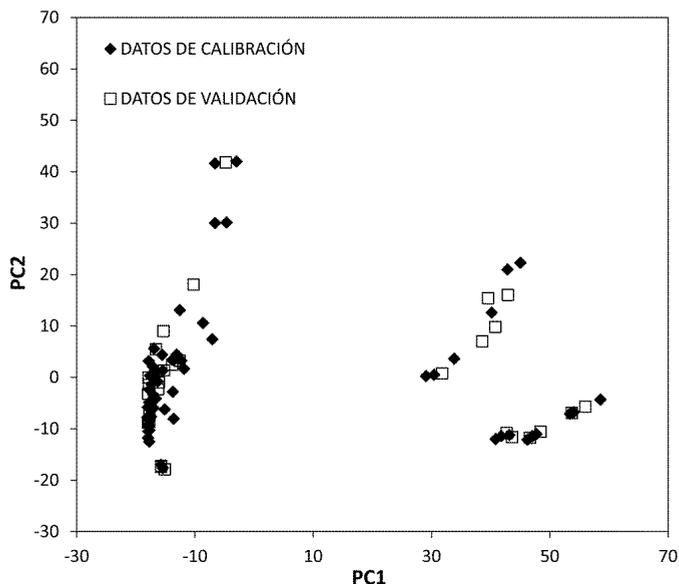


Fig. 2.20 Conjunto de datos de calibración y validación.

2.3.1.3.2. Estudio de agrupaciones

Las Fig. 2.21 a 2.23 muestran los “loading plots” de las tres componentes principales (PC1, PC2 y PC3), que incorporan al estudio el 96,8% de la varianza total observada en el sistema.

El eje “y” muestra las cargas de las variables de cada componente principal. Por su parte, el eje “x” muestra las 977 variables incorporadas al estudio, correspondientes a los valores de intensidad de corriente obtenidos después de un barrido de potencial de doble ciclo: iniciado en $-0,8\text{V}$ hasta $+0,36\text{V}$, y retorno a $-0,8\text{V}$.

En la figura Fig. 2.21 se representan gráficamente las cargas de la componente principal 1 (70,63%).

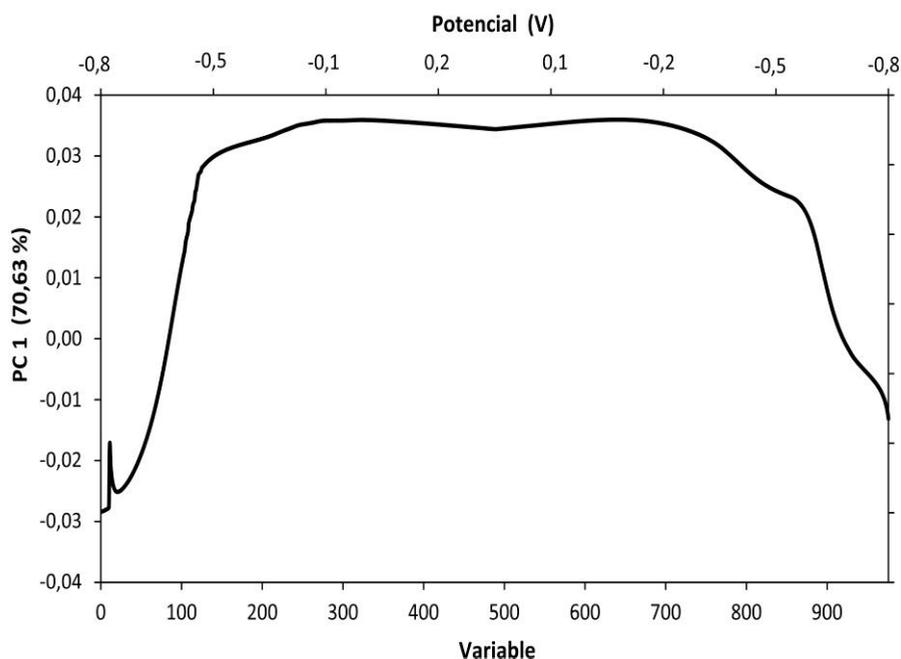


Fig. 2.21 “Loading plot” en el PC1.

Indica que la información que aporta la mayor parte de este componente se obtiene de las intensidades de corriente obtenidas para las variables entre 150 y 850: 350 para los valores correspondientes al potencial anódico (entre -0,40 V y +0,36 V) y otros 350 valores para el barrido catódico (entre +0,36 V y -0,4 V).

Por otra parte, la Fig. 2.22 indica las cargas estadísticas para el PC2 (16,64%), que extrae la información más significativa de los rangos de potencial situados en los extremos del barrido: -0,8 V a -0,4 V (anódico) y -0,4 V a -0,8 V (catódico).

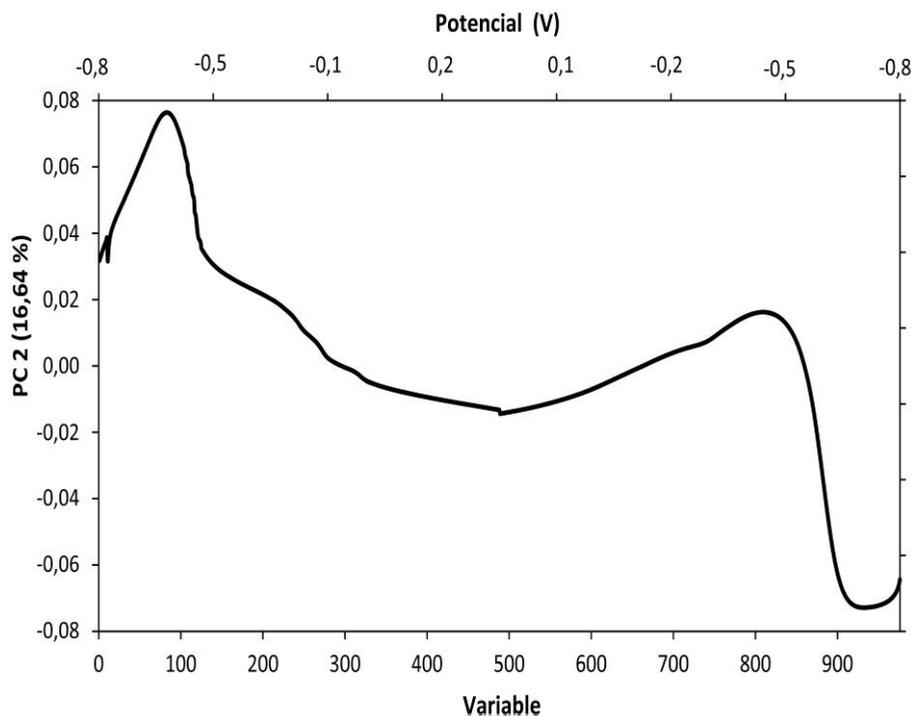


Fig. 2.22 “Loading plot” en el PC2.

Finalmente, la Fig. 2.23 incorpora las cargas estadísticas para el PC3 (9,53%), indicando que toma los datos principalmente de la gama de potenciales entre -0,15 V a -0,62 V (barrido catódico y anódico), mientras que la Fig. 2.24 muestra la correspondencia entre las curvas voltamperométricas (intensidad vs potencial) y las áreas de obtención de la información sobre los valores relacionados con los componentes del PCA.

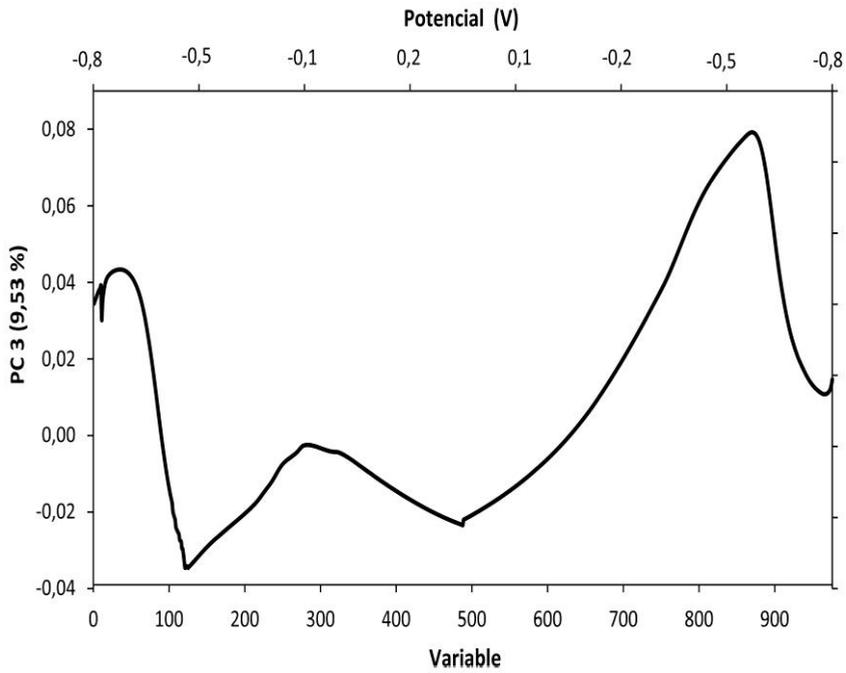


Fig. 2.23 “Loading plot” en el PC3.

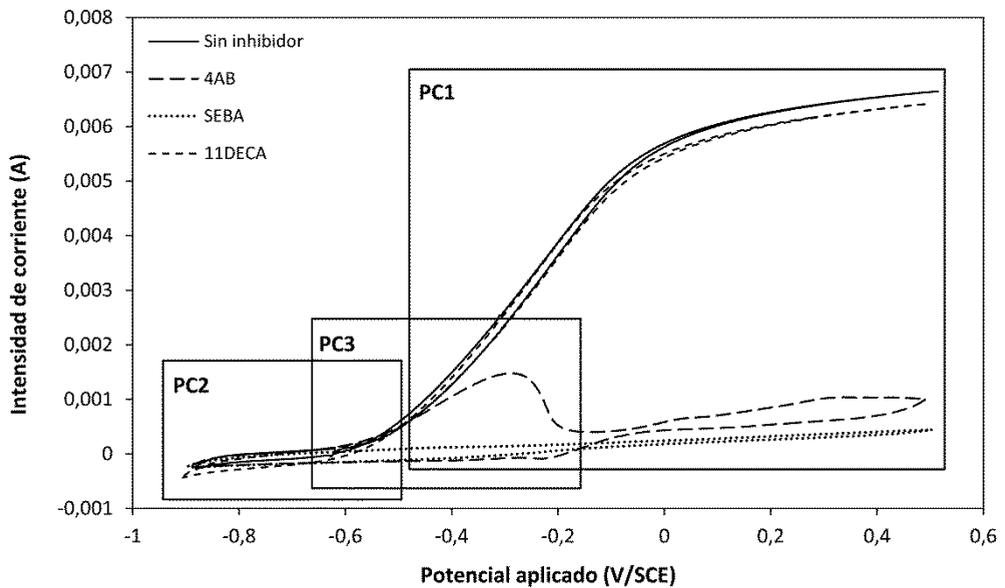


Fig. 2.24 Áreas de información de las componentes de PCA con respecto a los voltagramas.

Se observa que el componente principal del PC1 está relacionado con la magnitud de la intensidad de corriente de corrosión. De hecho, como se observa en la Fig. 2.24, esta gama de potencial presenta importantes variaciones en la intensidad de corriente. La variable PC2 recopila información de áreas catódicas de los voltagramas, como se observó en un estudio anterior³¹, sugiriendo que el PC2 puede estar relacionado con los valores OCP o formas de la curva en el punto de partida de la descarga de corriente eléctrica.

El componente PC3, básicamente, recopila información sobre la intensidad medida en el rango de potencial entre -150 y -620 mV, como se ha comentado anteriormente. En esta región de potencial, las curvas de intensidad/potencial obtenidas, posiblemente, estén relacionadas con la aparición de procesos de pasivación o transpasivación en la superficie del metal. La Fig. 2.25 muestra la trama de las agrupaciones de PCA obtenidas cuando se representa PC1 vs PC2.

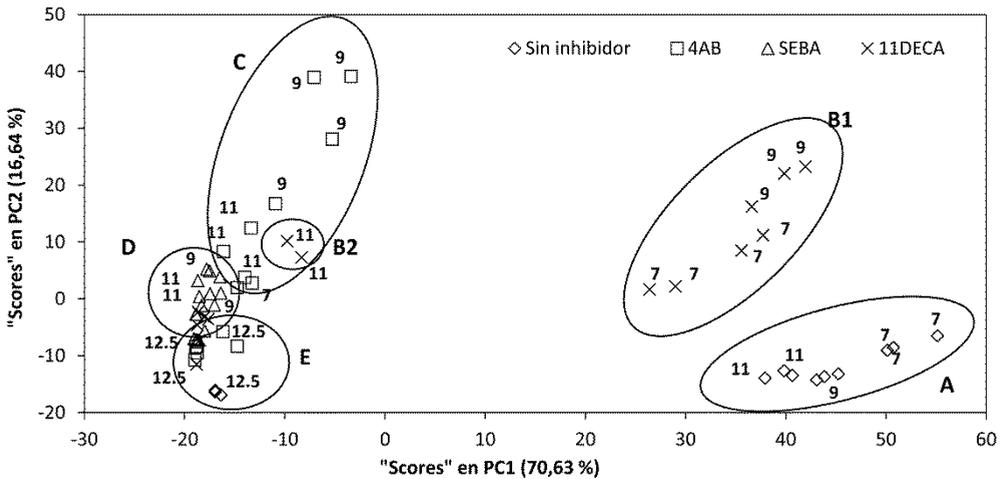


Fig. 2.25 PCA de datos voltamétricos en Na₂SO₄ (los números indican los valores de pH).

³¹ Gandía JM, Monzón P, Bataller R, Campos I, Lloris JM, Soto J, Principal Component Analysis applied to study of carbon steel electrochemical corrosion, Corros. Eng. Sci. Techn. 50 (2014).

Este diagrama muestra las agrupaciones espontáneas de las muestras basadas en sus diferencias o similitudes fundamentales. En este caso, se han trazado seis elipses o “clusters” para separar los grupos observados.

La validez de las agrupaciones marcadas, como se ha comentado anteriormente, se evaluó mediante un algoritmo de análisis (llamado método “onion”) que está integrado en el software SOLO para determinar la confiabilidad.

La Fig. 2.25 indica que los grupos (C, D, E, B2), con tasas más bajas de corrosión, están en el lado izquierdo del eje X (PC1) y valores menores a cero. La separación de los cuatro grupos se ve motivada por los valores del segundo componente principal (eje Y: PC2), que son muy diferentes entre ellos (los resultados varían de -20 a +40). Se puede observar un detalle de esa zona en la Fig. 2.26.

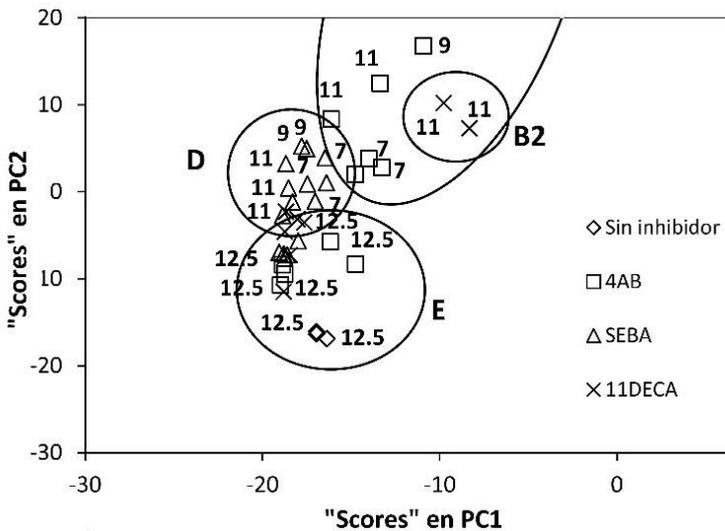


Fig. 2.26 Detalle de modelo PCA en zona de pasivación.

Los otros dos grupos (A y B1) se asocian con altas tasas de corrosión (Tabla 2.3). Las agrupaciones aparecen a la derecha del diagrama ($PC1 > 0$) y también tienen grandes diferencias con respecto al PC2. En las Fig. 2.21 a 2.23 se confirma que, como se ha expuesto anteriormente, el PC1 está relacionado con la velocidad de corrosión mientras el PC2 parece estar relacionado con el potencial donde comienza una transferencia eléctrica apreciable (un tipo de potencial de ruptura).

Los datos vinculados con la corrosión del acero, cuando sólo existe la presencia de Na_2SO_4 0,1M, se encuentran en el cuadrante inferior derecho del diagrama de PCA (clúster A). Los puntos se mueven hacia la zona izquierda, al disminuir la velocidad de corrosión, cuando aumenta el valor de pH. En este grupo (clúster A) el valor máximo observado de corrosión del acero es $29,10 \mu A/cm^2$ a pH 7. A pH 9, la tasa baja a $25,04 \mu A/cm^2$ y a pH 11 se encuentra en $20,67 \mu A/cm^2$. Este aspecto está en consonancia con lo indicado anteriormente respecto a las zonas analizadas por la componente principal PC1, al estar relacionadas con la velocidad de corrosión.

Cuando se añade como inhibidor el ácido 11-aminoundecanoico, en una concentración cinco veces menor que el anión sulfato, se puede observar un típico comportamiento electroquímico que muestra la escasa capacidad del compuesto para la inhibición de los procesos de corrosión del acero. La distribución anómala de puntos (Clusters B1, B2 y E) es corroborada por la medición de la intensidad de corrosión obtenida, para el mismo pH, usando el método de Tafel. Este comportamiento se produce porque el inhibidor se encuentra en su forma ziteriónica, posiblemente con una coordinación débil, siendo la forma predominante (más de 90%) en el rango de pH comprendido entre 4,5 y 10,5 (Fig. 2.5). A partir del valor de pH igual a 11,15 (pK_{a2}), domina la forma de coordinación y, cuando se une a la superficie del metal, se produce un salto desde el clúster B1 (donde es alta la velocidad de corrosión) al B2 (donde es baja la velocidad de corrosión). Cuando el

pH es igual a 12,5, se produce la mayor inhibición, produciéndose un nuevo salto al grupo E.

La adición del ácido 4-aminobenzoico a la solución de sulfato produce una disminución significativa en la velocidad de corrosión del acero para cualquier valor de pH (Tabla 2.3). Este hecho se refleja claramente en el diagrama de PCA mostrando un salto desde el grupo A (sólo con sulfato) al C, cuando al sistema se le añade ácido 4-aminobenzoico.

Para el ácido sebácico, el salto es más grande y, para los valores de pH iguales a 7, 9 y 11, se produce desde la posición inicial de partida (clúster A) a una nueva posición (clúster D).

Cuando el pH de la disolución alcanza el valor de 12,5, se produce la mayor reducción de la corrosión del metal, produciéndose un salto de los puntos obtenidos al clúster E, en todas las disoluciones estudiadas, como muestra la que se podría justificar mediante el diagrama indicado en la Fig. 2.27. Según se puede observar, el metal presenta una zona de muy baja corrosión (zona de pasivación), al reducirse la velocidad del proceso debido a la formación de una capa protectora de óxido sobre la superficie. Esta inhibición se produce por la generación de capas protectoras de hidróxidos de hierro, que reducen la actividad química del metal y, por lo tanto, su velocidad de corrosión, motivo por el que se denomina zona de pasividad³². También existe una zona sin corrosión (zona de inmunidad), donde el metal es termodinámicamente estable al encontrarse como Fe^0 , por lo que es inmune y no sufre corrosión³³.

³² Pourbaix M, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Edit. Pergamon Press, Oxford (1966).

³³ Secretaría de comunicaciones y transportes del Instituto Mexicano del Transporte, Publicación técnica 182 (2001).

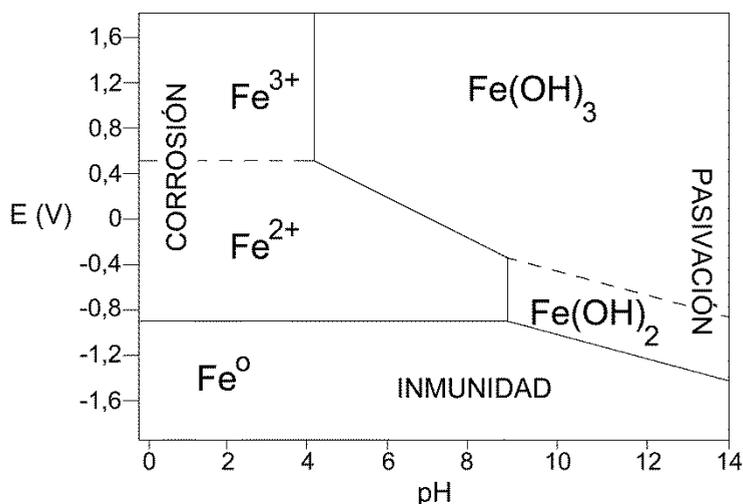


Fig. 2.27 Diagrama de Pourbaix del hierro. Pourbaix (1938).

El clúster E, situado en el cuadrante inferior izquierdo del diagrama, corresponde con esta región de pasivación y a una baja tasa de corrosión en el metal, con intensidades de corrosión menores de $0,08 \mu A/cm^2$. Esta situación ha sido discutida en un estudio anterior³¹ y, principalmente, se impone por el pH fuertemente alcalino de la disolución.

Según la evolución observada en el diagrama, con el ácido sebácico en disoluciones con sulfato, se obtiene una mayor eficiencia como inhibidor frente a la corrosión, protegiendo más al acero contra dichos procesos destructivos.

Las agrupaciones establecidas por la técnica de PCA están en consonancia con los datos obtenidos por el método de extrapolación de Tafel.

2.3.1.3.3. Pasivación superficial

La Fig. 2.28 traza, en escala logarítmica, las curvas de polarización de las muestras de acero analizadas en Na_2SO_4 0,1M a pH 11, en ausencia y en presencia de los inhibidores estudiados.

El ácido sebácico y el ácido 4-aminobenzoico muestran una curva típica de estabilización, con un estado activo del metal, y una zona de transición al estado pasivo (zona F), así como un potencial de pasivación³⁶.

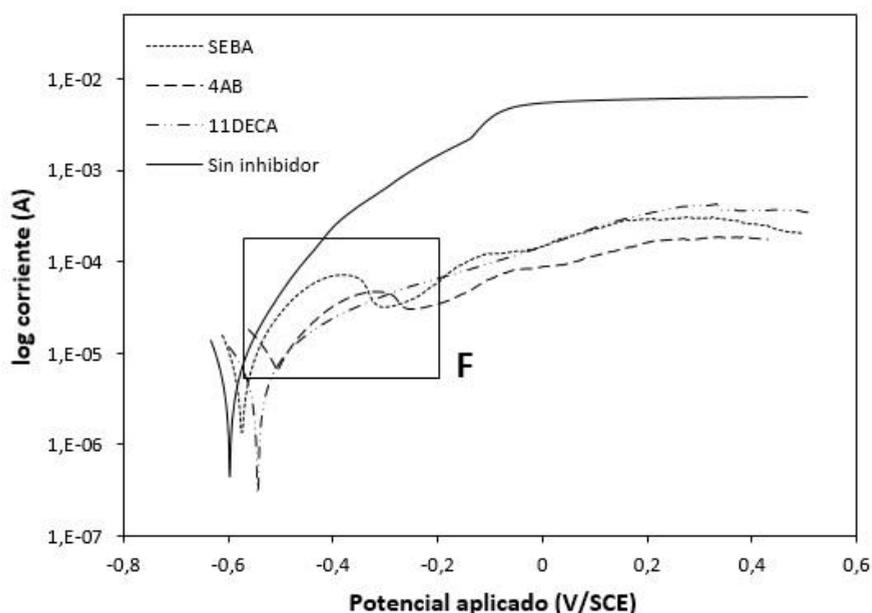


Fig. 2.28 Diagrama de Tafel del sistema de sulfato/acero/inhibidor en Na_2SO_4 0,1M (pH 11).

Ni el ácido 11-aminoundecanoico ni el metal en ausencia de inhibidor muestran este estado de pasivación, confirmando las observaciones que se

³⁶ Nickchi T, Alfantazi A, Effect of buffer capacity on electrochemical corrosion behavior of alloy 800 in sulfate solutions, Corrosion 68 (2012) 15003-7.

discutieron en la sección anterior. Con un valor de pH de 11, el metal sin inhibidor está en un estado de corrosión activa y es por ello por lo que los valores obtenidos, en función de los datos de las voltametrías de Tafel, los incluyen en el clúster A.

La Fig. 2.29 muestra las diferentes fases del electrodo estudiado en una disolución con ácido sebácico como inhibidor. Se puede observar la fase activa, pasiva y de transpasivación. En el caso del ácido 11-aminoundecanoico el sistema no es pasivo pero la velocidad de corrosión es muy baja, pasando del clúster B1 al B2. Los metales que incorporan como inhibidores el ácido sebácico y el ácido 4-aminobenzoico se localizan en los clústers C y D, con una velocidad muy baja de corrosión y un inicio de pasivación.

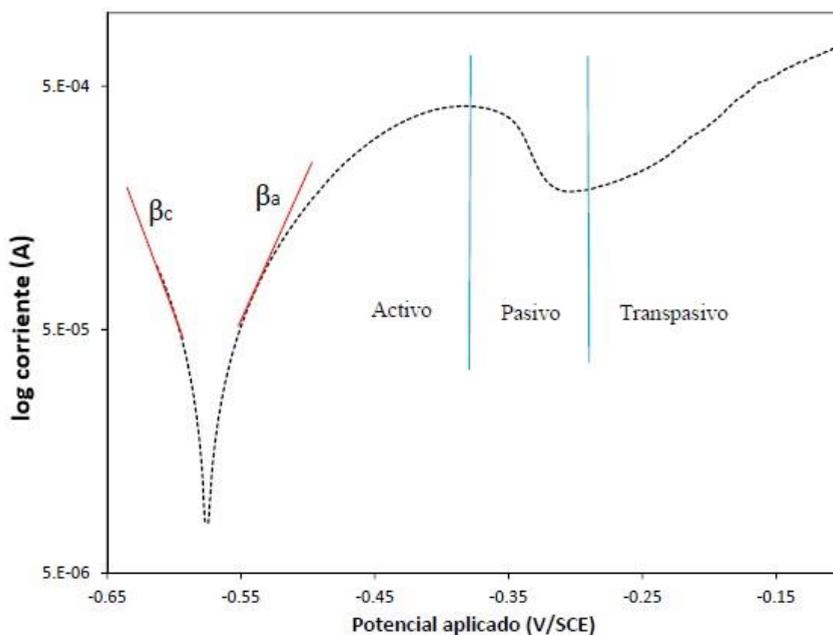


Fig. 2.29 Comportamiento activo-pasivo en Na_2SO_4 (pH 11) en presencia de ácido sebácico.

2.3.2. Estudio en disolución con NaCl 0,1M

2.3.2.1. Potencial a circuito abierto (E_{corr})

La Fig. 2.30 incluye la evolución del potencial promedio de los 4 electrodos de acero inmersos en disoluciones acuosas de NaCl 0,1M con valores de pH de 9 y 11, en presencia o ausencia de cada uno de los inhibidores químicos en estudio. Observando la figura, se puede establecer el tiempo medio de estabilización que, también en este caso, está en el rango de las 8 a 10 horas de exposición del metal.

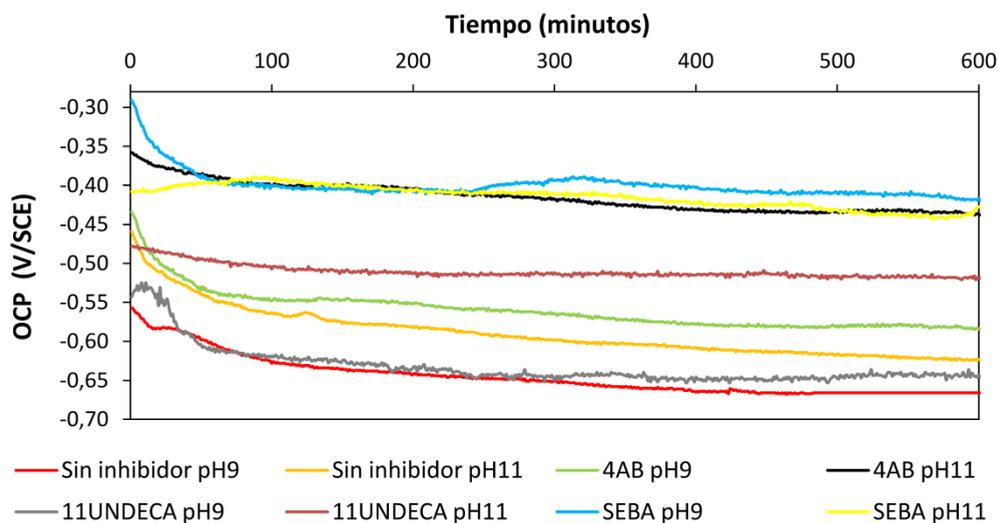


Fig. 2.30 Evolución del E_{corr} en función del tiempo en disoluciones con NaCl 0,1M.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para la estabilización del E_{corr} del sistema, las mediciones voltamétricas pudieron ser realizadas.

2.3.2.2. Método de extrapolación de Tafel

La Tabla 2.4 muestra los parámetros más importantes obtenidos tras la aplicación del método de Tafel. Para poder comparar gráficamente la variación del potencial de corrosión (E_{corr}) de los electrodos de acero, en la Fig. 2.31 se traza la evolución de cada disolución estudiada en función del valor de pH.

Tabla 2.4 Parámetros de polarización para los electrodos de acero en presencia de NaCl.

Disolución	pH	E_{corr} (mV vs SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	η_i (%)
Sin inhibidor	7	-632	324,6	-535,8	26,46	-
	9	-641	275,4	-605,5	22,24	-
	11	-634	189,3	-485,6	24,91	-
	12,5	-175	205,2	-185,7	0,06	-
4AB + Cl ⁻	7	-664	585,4	-215,6	20,84	21,2
	9	-602	715,3	-285,5	16,17	27,3
	11	-471	408,2	-222,9	11,76	52,8
	12,5	-187	231,2	-199,6	0,05	19,2
SEBA + Cl ⁻	7	-639	208,4	-523,4	21,33	19,4
	9	-620	289,4	-573,6	14,79	33,5
	11	-507	294,7	-205,9	11,05	55,6
	12,5	-163	216,3	-197,6	0,05	19,7
11DECA + Cl ⁻	7	-577	118,8	-624,7	24,84	6,1
	9	-604	596,5	-174,6	18,93	14,9
	11	-507	487,3	218,4	13,65	45,2
	12,5	-175	204,1	-197,6	0,06	4,8

La adición de inhibidores químicos no produce variaciones significativas del valor de E_{corr} , siendo un comportamiento normal de los inhibidores de tipo mixto¹². Comparándolos con el valor medio obtenido en los electrodos inmersos en disolución sin inhibidor (sólo NaCl), se observa la tendencia a la disminución del potencial para valores menores de pH.

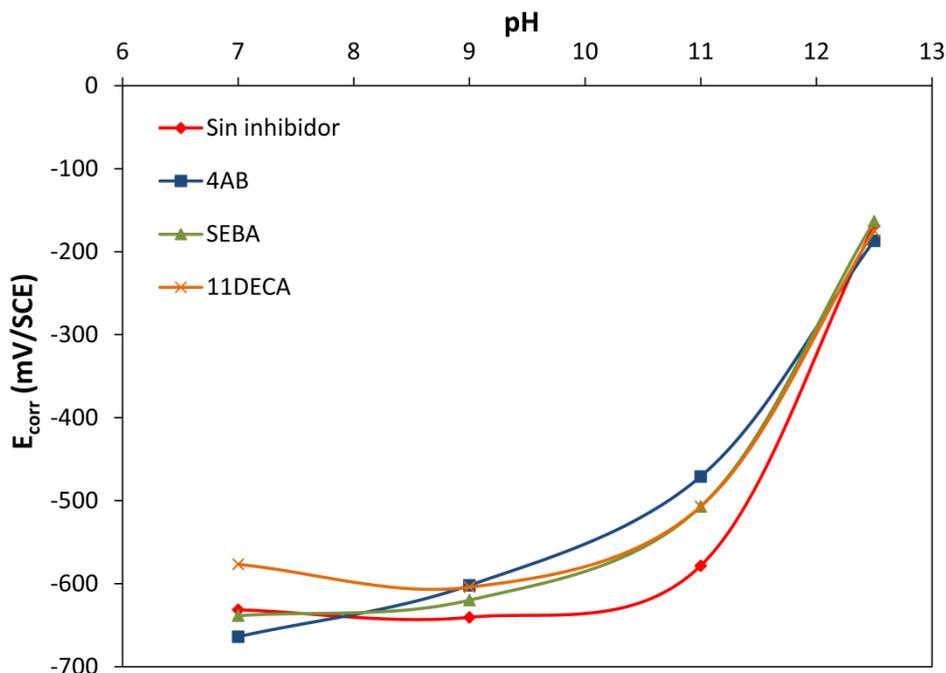


Fig. 2.31 Promedio del valor de E_{corr} , en disolución de NaCl, con y sin inhibidor.

La Fig. 2.32 incorpora el promedio de la intensidad de corrosión normalizada de los electrodos estudiados en presencia del ion cloruro con diferentes valores de pH. Se observa que, en ausencia de inhibidor, la intensidad de la corrosión tiene un valor máximo de $26,46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a pH 7, disminuyendo con el aumento de la alcalinidad del medio a valores de $22,24$, $24,91$ y $0,06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para pH 9, 11 y 12,5, respectivamente.

Todos los valores de i_{corr} obtenidos en los ensayos con inhibidor muestran una disminución con respecto al mismo valor de pH de la disolución que no los incorpora. Esto constata el efecto reductor de la cinética de corrosión inherente a los compuestos utilizados. Aunque también se puede observar que la mayor eficiencia obtenida es del 55,6%, no siendo un valor demasiado elevado en el sistema estudiado.

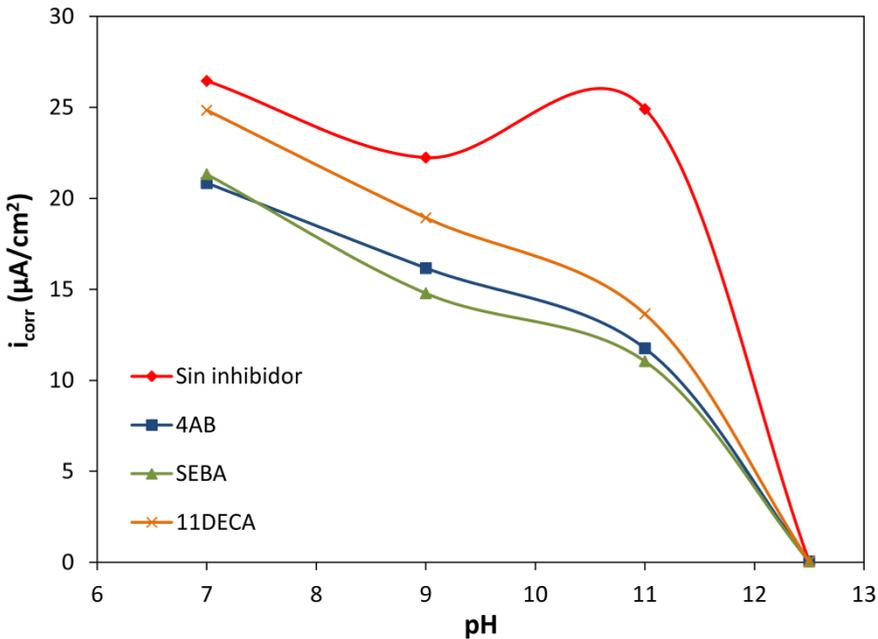


Fig. 2.32 Promedio del valor de i_{corr} , en disolución de NaCl, con y sin inhibidor.

2.3.2.3. Análisis de PCA

Tal y como se indicó, se procedió al estudio de los datos electroquímicos obtenidos en las voltametrías utilizando el método de PCA.

El rango de potencial utilizado para estudiar el anión cloruro incluye 853 puntos. Estos puntos son el conjunto de valores de intensidad medidos durante el

barrido de potencial anódico, de -0,35 a +0,47 V, y en el barrido de retorno, de +0,47 a -0,77 V.

La matriz de análisis incluye cuatro repeticiones (una para cada electrodo utilizado) de los datos obtenidos para cada valor de pH: 7, 9, 11 y 12,5. Por lo tanto, la matriz se compone de 54.592 datos: 853 columnas y 64 filas (1 solución salina x (3 inhibidores + 1 sin inhibidor) x 4 electrodos x 4 valores de pH).

2.3.2.3.1. Test de validación

Con el objetivo de validar el análisis PCA, se llevó a cabo una prueba de validación. Para ello, los datos se trataron con el algoritmo denominado “onion”, estableciéndose para mantener 2/3 de los datos en el subconjunto de calibración y el restante 1/3 para ser utilizado como subconjunto de validación. La Fig. 2.33 muestra el conjunto de datos de calibración y validación.

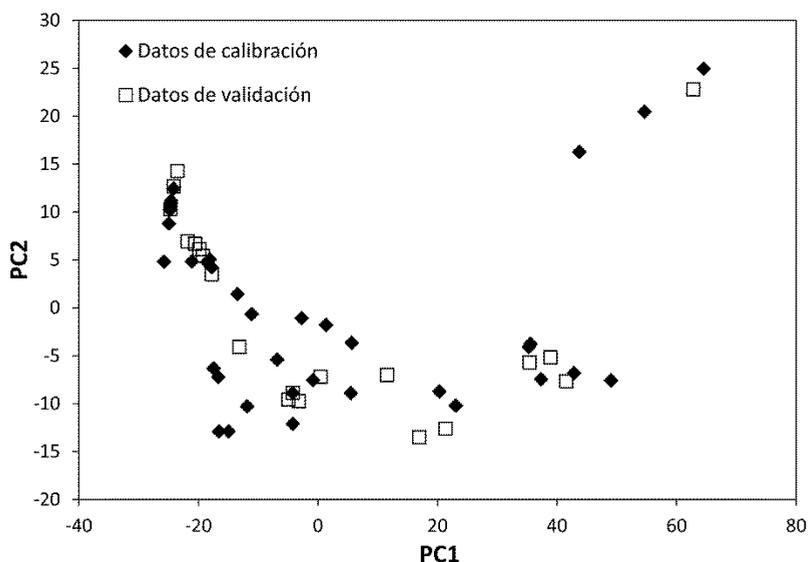


Fig. 2.33 Conjunto de datos de calibración y validación.

La validación se considera correcta al situarse los datos en las regiones que les corresponde.

2.3.2.3.2. Estudio de agrupaciones

Las Fig. 2.34 y 2.35 incluyen los “loading plot” de los dos componentes principales. El eje “X” muestra las variables utilizadas en el estudio, mientras que el “Y” muestra las cargas de cada una de ellas en cada componente principal (PC1 o PC2). Como se ha indicado, se han introducido 853 valores de intensidad de corriente, correspondientes al barrido de potencial de doble ciclo aplicado: iniciado en -0,352V hasta +0,477V, y retorno hasta -0,773V. Con el estudio de las dos componentes indicadas, PC1 y PC2, se analiza el 95,82% de la varianza total observada en el sistema.

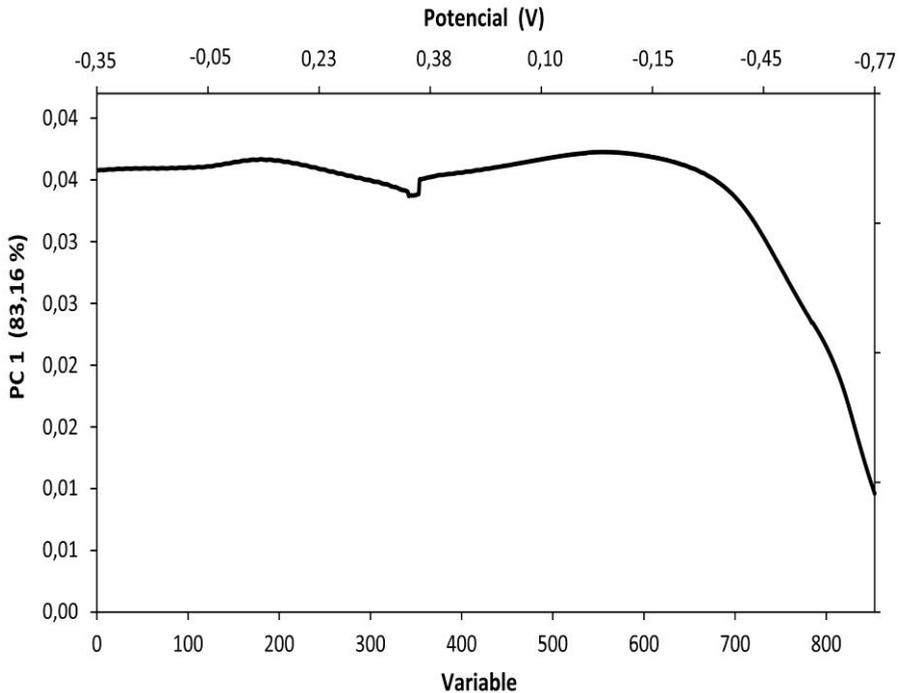


Fig. 2.34 “Loading plot” en el PC1.

La representación de las cargas estadísticas de PC1 (83.16%) indican que la información que más contribuye en esta componente se obtiene a partir de las intensidades de corriente obtenidas para las variables comprendidas entre los puntos 1 y 650, aproximadamente. En este rango se producen los cambios más amplios en la intensidad de corriente, correspondiendo a la rama anódica del voltagrama.

Por otro lado, la representación de las cargas estadísticas de PC2 (12.66%) sugiere que la información que más contribuye en esta componente se obtiene a partir de las intensidades de corriente obtenidas para las variables comprendidas entre los puntos 650 y 853, aproximadamente. La variable PC2 obtiene información de las áreas catódicas de los voltagramas, como también se observó en un estudio anterior³¹, sugiriendo que el PC2 puede estar relacionado con los valores OCP.

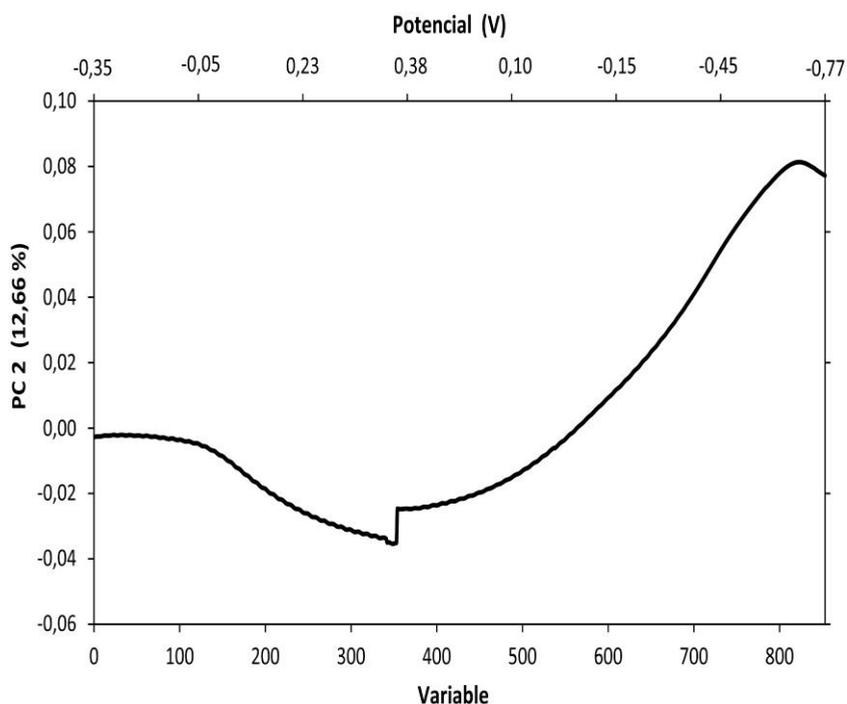


Fig. 2.35 “Loading plot” en el PC2.

La Fig. 2.36 muestra la correspondencia que existe entre la intensidad de corrosión trazada en los voltagramas cíclicos y las dos componentes principales aplicadas para describir el sistema.

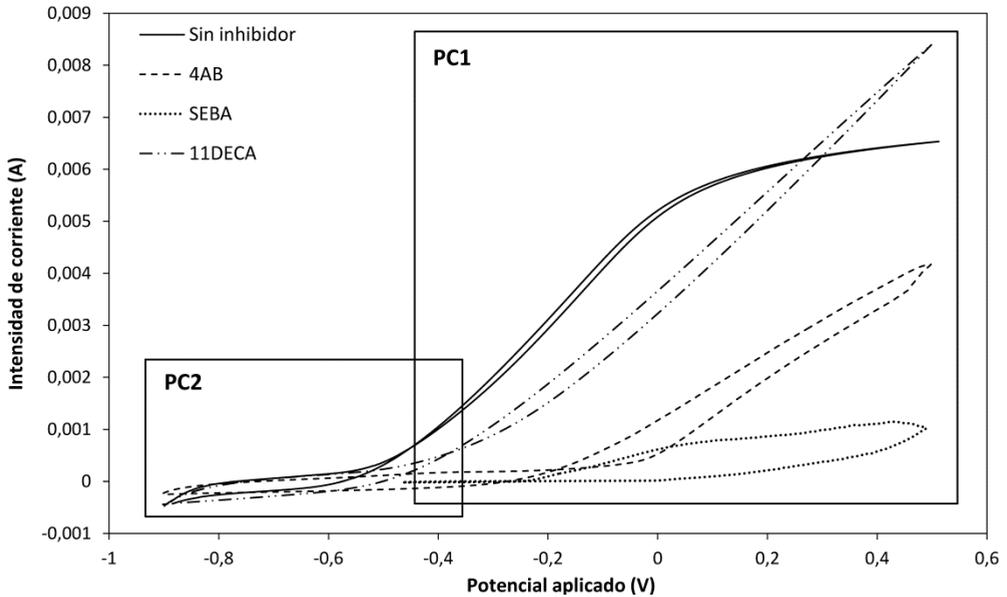


Fig. 2.36 Áreas de obtención de información de las componentes de PCA.

El análisis de la figura muestra la dependencia de las cargas estadísticas del PC1, en la zona anódica, y del PC2, en la zona catódica. Es la componente PC1 la que ayuda a discriminar más claramente entre zonas activas y pasivas de corrosión.

En la Fig. 2.37 se puede observar el conjunto de agrupaciones obtenidas tras el análisis de PCA (PC1 y PC2). Se han trazado siete elipses para separar los grupos o “clusters” observados. Se aprecia que las agrupaciones D, E, F y G están en el lado izquierdo del diagrama del eje PC1 (valores < 0). Estos grupos son los que experimentan las menores tasas de corrosión, tal y como se indica en la Tabla 2.4.

La separación vertical de cada grupo viene definida por los valores de la segunda componente principal (PC2) que, como se ha comentado anteriormente, tiene menor incidencia en la diferenciación de las agrupaciones obtenidas.

Los grupos A y B se asocian con altas tasas de corrosión, correspondientes a los electrodos estudiados sin inhibidor. Puede observarse que incluyen los valores obtenidos para el rango de pH entre 7 y 11, donde se localizan las mayores tasas de i_{corr} obtenidas en el estudio.

Se muestra como los grupos se mueven hacia la izquierda de la figura, situándose en la agrupación G los valores obtenidos para el pH más básico, donde la velocidad de corrosión es mucho menor que con el resto de valores de pH.

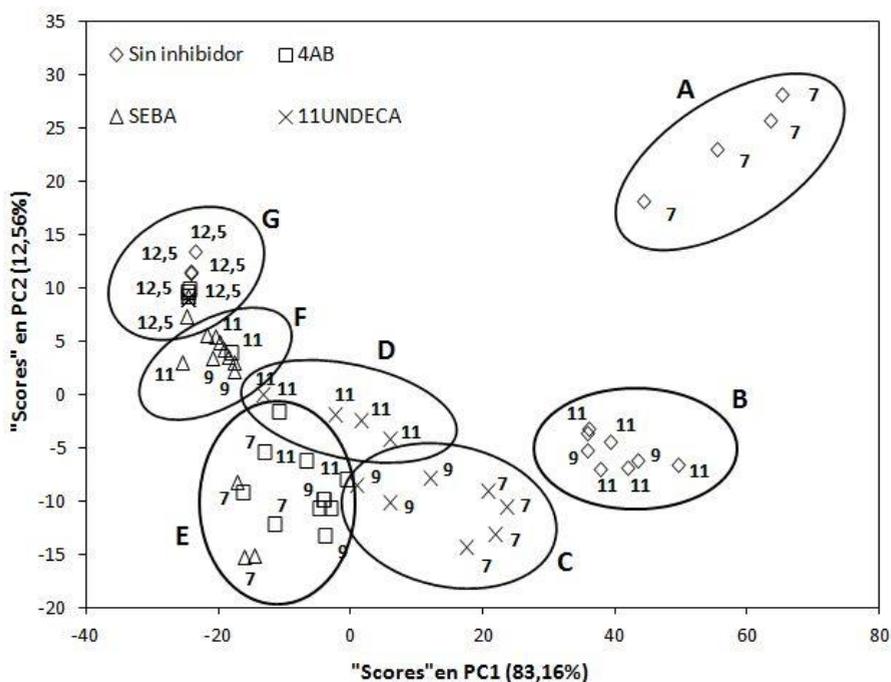


Fig. 2.37 PCA del acero en NaCl 0,1M (los números indican los valores de pH).

Cuando se analiza las agrupaciones obtenidas en las disoluciones que incluyen el ácido 11-aminoundecanoico como inhibidor, se puede observar una baja eficiencia de inhibición (η_i) en los niveles de pH más bajos, localizados en el grupo C, con valores de 6,1 y 14,9%, para el pH 7 y 9 respectivamente. La eficiencia de dicho inhibidor se incrementa hasta un valor del 45,2% cuando el valor de pH aumenta hasta 11, lo que desplaza la agrupación de C a D. Tal y como se comentó cuando se analizó el ion sulfato, este comportamiento deriva al encontrarse el inhibidor en su forma ziteriónica, de coordinación débil con el metal, cuando el valor de pH es menor de 10,5. Cuando está por encima de dicho valor domina la forma de coordinación del compuesto, mejorando la unión con la superficie del metal.

Observando las agrupaciones que se producen en las disoluciones que incorporan ácido 4-aminobenzoico, se presenta una disminución significativa en la velocidad de corrosión del acero para cualquier valor de pH con respecto a los valores obtenidos en disolución sin inhibidor. Este hecho se refleja mostrando un salto desde los grupos A y B (sin inhibidor) hasta el E. Las agrupaciones indican el diferente comportamiento, respecto a los valores obtenidos con el inhibidor ácido 11-aminoundecanoico (grupo C), ya que, en este último, las tasas de corrosión son mayores. En los voltagramas trazados en la Fig. 2.36 se observa la diferencia de comportamiento, sobre todo en las regiones donde el PC1 toma mayor información, que provocan el salto del grupo C hasta el E.

Cuando se analiza el ácido sebácico el salto es más amplio y, para los valores de pH iguales a 9 y 11, se desplaza desde la posición inicial de partida (grupos A o B) a una nueva posición (grupo F). Comparativamente, para estos valores de pH, el ácido sebácico obtiene la mayor tasa de eficiencia con respecto al resto de inhibidores estudiados: 33,5 y 55,6% para los valores de 9 y 11, respectivamente. No ocurre lo mismo cuando analizamos la eficiencia obtenida para pH 7, donde el valor,

aun siendo muy parejo al obtenido para el ácido 4-aminobenzoico, está por debajo de éste. Este aspecto lo tiene presente el modelo de PCA generado, incluyendo ambos inhibidores, al indicado valor de pH, en la misma agrupación (E).

Cuando el pH de la disolución es altamente alcalino (12,5), se produce una inhibición de la corrosión del metal en todas las disoluciones estudiadas. Corresponde a una zona de pasivación o poco activa con una mínima tasa de corrosión. Este comportamiento se manifiesta, al igual que el obtenido para disoluciones de ion sulfato, con un salto hasta el grupo G (situado más a la izquierda del PC1).

Como conclusión conviene indicar la aportación de una eficiencia muy similar con el uso de ácido sebácico y ácido 4-aminobenzoico, aunque existen pequeñas diferencias de resultados que las tiene en cuenta el modelo de PCA generado.

Se puede indicar que se constata la correspondencia de resultados usando las técnicas de PCA y Tafel, comprobándose nuevamente su utilidad al combinar ambas técnicas.

2.3.3. Estudio comparativo de NaCl 0,1M y Na₂SO₄ 0,1M

2.3.3.1. Análisis de PCA

En este apartado se analiza el uso de la técnica estadística de PCA, combinando los datos de las disoluciones que contienen iones cloruro o sulfato e incorporando al modelo los resultados obtenidos con cada una de las disoluciones por separado. El objetivo es seguir con la comprobación de la idoneidad de la técnica, en este caso, para disoluciones de bases diferentes.

El rango de potencial empleado aporta 781 valores de intensidad de corriente, medidos durante el barrido anódico, de -0,353 a +0,387 V, y el barrido de retorno, de +0,387 a -0,773 V.

La matriz para la generación del modelo estadístico se compone de 99.968 datos: 781 columnas y 128 filas (2 soluciones salinas x (3 inhibidores + 1 sin inhibidor) x 4 electrodos x 4 valores de pH).

2.3.3.1.1. Test de validación

Se utiliza el algoritmo “onion”, estableciendo 2/3 de los datos en el subconjunto de calibración y el restante 1/3 para ser utilizado como subconjunto de validación. La Fig. 2.38 muestra el conjunto de datos de calibración y validación.

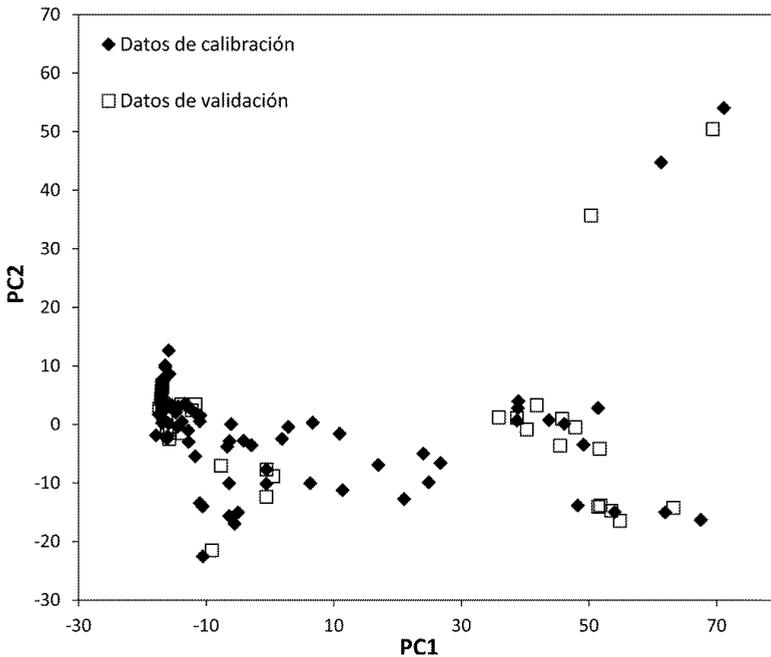


Fig. 2.38 Conjunto de datos de calibración y validación.

La validación se considera correcta ya que los datos se sitúan en las regiones correspondientes.

2.3.3.1.2. Estudio de agrupaciones

Las Fig. 2.39 y 2.40 incorporan los “loading plots” de los dos componentes principales. El eje “Y” muestra las cargas de las variables de cada componente principal (PC1 o PC2), mientras que el “X” incorpora las variables utilizadas en el estudio. Con estos dos componentes se estudia el 95,82% de la varianza total observada en el sistema. La representación de las cargas estadísticas de PC1 (78,41%) indica que la información que más contribuye en esta componente se obtiene a partir de la rama anódica del voltograma.

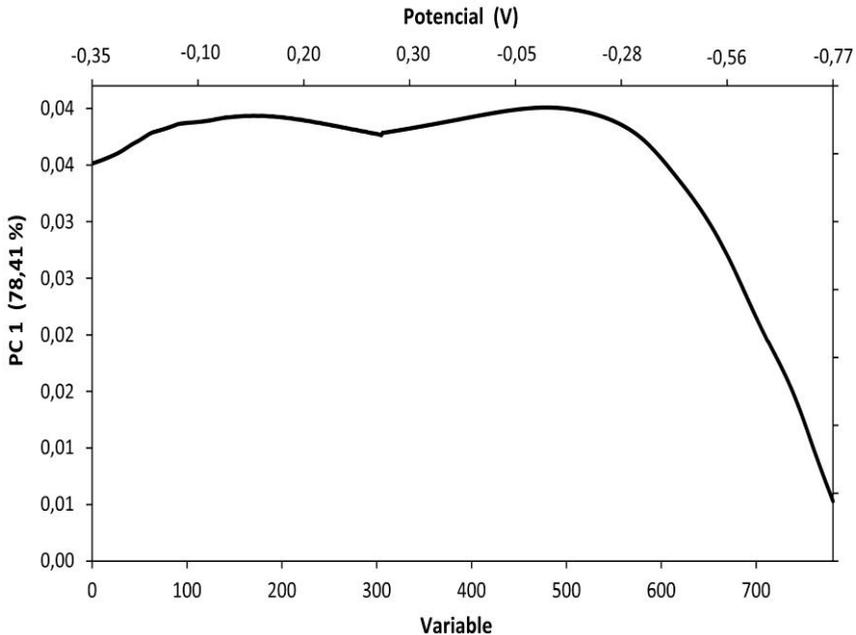


Fig. 2.39 “Loading plot” en el PC1.

La representación de las cargas estadísticas de PC2 (14.83%) muestra que la información que más contribuye en esta componente se obtiene a partir de las ramas catódicas de los voltagramas.

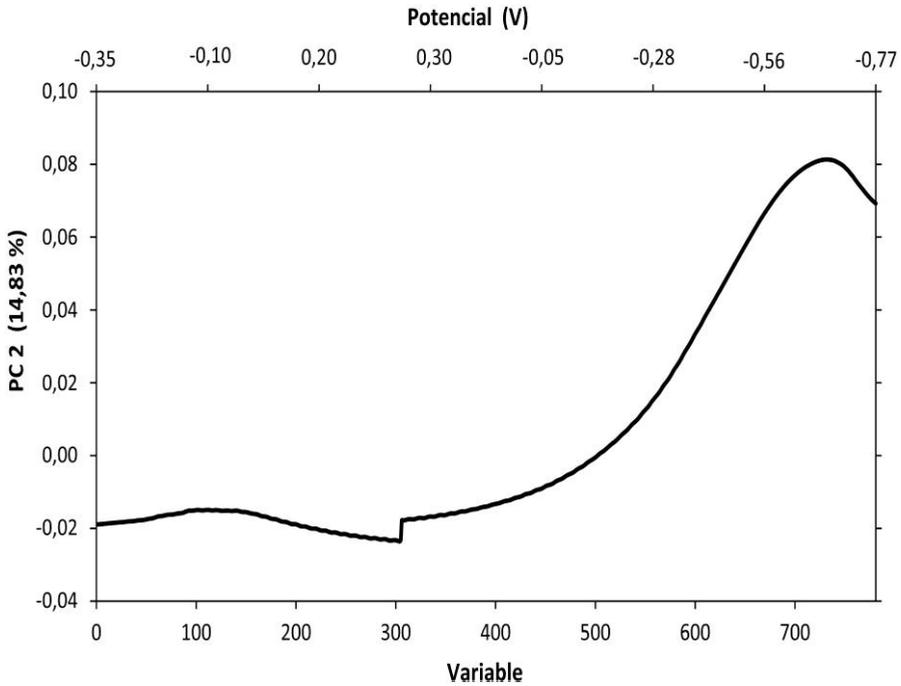


Fig. 2.40 “Loading plot” en el PC2.

Tal y como se indicó en los anteriores análisis de PCA, aplicados a sistemas de un único anión, manifestándose la dependencia de las cargas estadísticas del PC1, en la zona anódica, y del PC2, en la zona catódica.

La Fig. 2.41 muestra las agrupaciones obtenidas cuando se representan los datos de PC1 y PC2. En este caso, se han trazado seis elipses o “clusters” para diferenciar las agrupaciones observadas.

Inicialmente, se aprecian elevadas similitudes con las agrupaciones generadas anteriormente para los sistemas con un único anión.

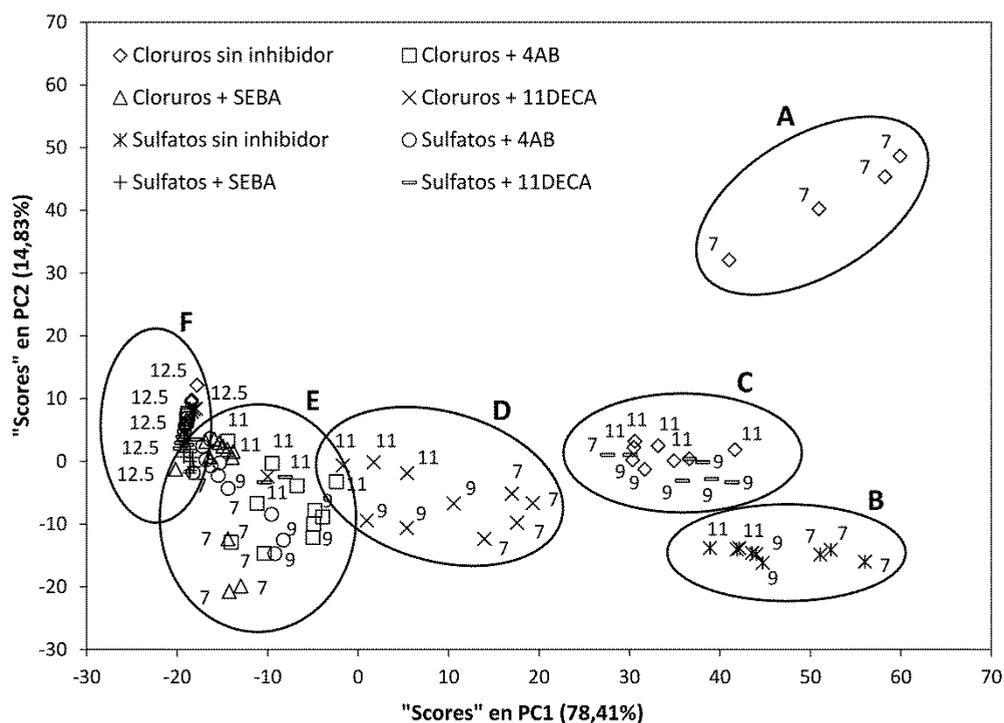


Fig. 2.41 PCA del acero en NaCl o Na₂SO₄ (los números indican los valores de pH).

El modelo sigue la misma distribución que los analizados anteriormente, con las agrupaciones con mayores tasas de corrosión (A y B) en la parte derecha de la figura y los de menor (pH 12,5) en la parte izquierda (grupo F).

En la misma vertical se encuentran los grupos A y B, que corresponden a las agrupaciones con mayor corrosión: valores de pH igual a 7, 9 y 11 con el anión sulfato y pH 7 con el cloruro. La separación vertical de cada grupo viene definida por los valores del segundo componente principal (PC2), donde incide la región catódica del voltagrama.

El grupo C incluye la disolución de cloruro sin inhibidor a pH 9 y 11, además de la que contiene cloruro e inhibidor 11-aminoundecanoico con valores de pH de 7

y 9. Todos ellos poseen comportamientos y valores muy similares de i_{corr} , siendo el factor que los incluye en ese grupo.

En el centro del modelo se observa la agrupación D. Este grupo se corresponde con los resultados obtenidos en la disolución que incorpora cloruro e inhibidor 11-aminoundecanoico, cuando el valor de pH discurre entre 7 y 11. Cuando se analizó el PCA en disoluciones que sólo incluían ion cloruro se observó una mayor diferenciación entre los dos valores de pH más ácidos, 7 y 9, y el pH 11, motivo que posibilitó la separación en dos agrupaciones. En el presente modelo, respecto a la componente PC1, no se observa una gran diferencia, aun observándose un desplazamiento vertical de los valores de pH 11 según la componente PC2.

El grupo E contiene los datos de los electrodos muestreados en disoluciones con iones cloruro o sulfato a los que se ha incorporado como inhibidor ácido sebácico o 4-aminobenzoico. Podemos observar que sigue el mismo patrón que en los modelos previos analizados, ya que, en todos los casos, son las agrupaciones más cercanas al grupo de zona de pasivación (F).

Se puede indicar que las agrupaciones generadas siguen la misma morfología que en los casos anteriormente estudiados, desplazándose, cuando la disolución es ácido 11-aminoundecanoico a pH 11, hasta zonas de mayor eficiencia.

Por último, el grupo F corresponde los resultados obtenidos con los electrodos inmersos en disoluciones con el pH más alcalino. Tal y como se indicó, corresponde con una región de pasivación con una baja tasa de corrosión en el metal, por lo que todas las combinaciones de aniones e inhibidores se comportan de forma similar.

2.4. Conclusiones

Como en otros ámbitos de conocimiento, la utilización conjunta de técnicas electroquímicas y de quimiometría se presenta útil y efectiva en el campo de estudio de la corrosión de metales y aleaciones, aportando información complementaria que facilita la comprensión de los fenómenos producidos en las reacciones redox.

Se establecen las siguientes conclusiones finales:

- Se determina la mayor efectividad, tanto en disoluciones que contienen iones sulfatos como cloruros, del ácido sebácico.
- El ácido 4-aminobenzoico presenta un comportamiento similar, mostrando unos valores de eficiencia ligeramente menores, pero aproximándose más a los valores del ácido sebácico en las disoluciones de iones cloruro. Para los rangos de pH analizados en el estudio, los dos ácidos se encuentran siempre en la especie más idónea para adherirse a la superficie del metal, por lo que las condiciones de inhibición se ven mejoradas.
- El ácido 11-aminoundecanoico muestra peores resultados, quedando lejos de los otros dos compuestos. En los dos valores de pH menos alcalino estudiados, 7 y 9, el inhibidor se encuentra en una especie predominante poco adecuada, siendo una forma ziteriónica pobremente coordinante. Se infiere que el comportamiento del ácido es variable en función de la especie predominante en la disolución, que vendrá determinada por el pH de ésta.
- Las agrupaciones mostradas en los tres modelos de PCA planteados son coincidentes con los valores de efectividad calculados, así como con los comportamientos establecidos.

- Analizando dichos modelos se consigue obtener mayor información sobre el comportamiento de cada uno de los inhibidores como, por ejemplo, las fases de estabilización, de transpasivación o el comportamiento de la especie predominante del inhibidor en función del valor del pH, aportado mayor conocimiento sobre la zona de OCP (central) o las más extremas de los voltagramas.

CAPÍTULO 3

Técnicas quimiométricas aplicadas al estudio la corrosión:

PLS (Partial Least Squares) aplicado a la predicción

de i_{corr}

3.1. Introducción

Existen diversos métodos para cuantificar el proceso de corrosión en el hormigón armado. Las técnicas más comunes son el método de extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización lineal (LPR), pulsos potencioestáticos (PPT) o espectroscopía de impedancia (EIS).

El principal objetivo de este capítulo es aplicar dichas técnicas por separado y comparar los resultados obtenidos con los aportados por un modelo estadístico que sea capaz de predecir la cinética de corrosión. Estas técnicas se pueden considerar no destructivas siempre que se reduzca el rango de potencial aplicado, pero el error en el valor calculado de i_{corr} puede llegar a ser alto¹. Por lo tanto, se persigue la utilización de la capacidad predictiva del PLS, con el fin de mejorar la fiabilidad de los valores de i_{corr} obtenidos para el estudio de la corrosión en las estructuras de hormigón armado en servicio. Se busca una alternativa al método de Tafel, ya que dicha técnica, en determinadas condiciones, puede producir la polarización de los elementos en estudio.

En primer lugar, se ha procedido a realizar un estudio en disolución para, una vez comprobada la eficacia y funcionalidad de la combinación de técnicas, realizar un estudio sobre muestras sólidas. Las disoluciones empleadas contenían compuestos orgánicos inhibidores con el fin de evaluar sistemas similares a los estudiados anteriormente. El análisis en sólido se realizó sobre muestras de mortero normalizado bajo diferentes ambientes que generasen distintos mecanismos de corrosión.

¹ Song HW, Saraswathy V, Corrosion monitoring of reinforced concrete structures – A review, Int. J. Electrochem. Sci. 2 (2007) 1-28.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Ensayos en disolución

El estudio se llevó a cabo en disoluciones acuosas que contenían NaCl o Na₂SO₄, ambas con una concentración de 0,1M. Se añadieron a dichas disoluciones los mismos compuestos inhibidores que en el capítulo anterior: ácido 4-aminobenzoico (C₇H₇NO₂), ácido 11-aminoundecanoico (C₁₁H₂₃NO₂) y ácido sebácico (C₁₀H₁₈O₄), agregados en agua destilada con una concentración 0,01M. Todos los compuestos utilizados fueron de grado analítico de la marca Sigma-Aldrich. Las disoluciones salinas se ajustaron a cuatro valores diferentes de pH (7, 9, 11 y 12,5), mediante la adición de hidróxido de sodio (NaOH).

Como electrodos de trabajo (WE) se emplearon los mismos que en el capítulo anterior. Todas las mediciones se realizaron bajo aire sintético (N₂ 79% y O₂ 21%) a una temperatura de 25,0 ± 0,1 °C usando un criotermostato PolyScience 9106.

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos dentro de una caja de Faraday, utilizándose como contraelectrodo un electrodo de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos saturado (SCE).

Cada disolución preparada se analizó dos veces, aportando un total de 48 medidas: 2 soluciones salinas x 3 inhibidores x 2 electrodos x 4 valores de pH. En la Fig. 3.1 se puede observar la disposición de todos los componentes.



Fig. 3.1 Detalle de la celda de ensayo.

3.2.2. Ensayos en morteros

Todas las probetas se fabricaron según la norma UNE 112072: 2011². El mortero se confeccionó con arena silíceá normalizada CEN (acorde con la norma DIN EN 196-1), cemento Portland (CEM II/BM (SL) 42,5R) y agua. La proporción de cada componente se estableció en: arena (3), cemento (1) y agua (0,5).

Se confeccionaron 14 probetas a partir de cilindros de plástico de 50x100 mm, con una barra de diámetro 12 mm de acero B500SD situada en el centro, tal y como

² UNE 112072, Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medidas de la resistencia de polarización (2001).

muestra la Fig. 3.2. Se aplicó un recubrimiento epoxy (RS 199-1468) para acotar la superficie expuesta a los fenómenos de corrosión.

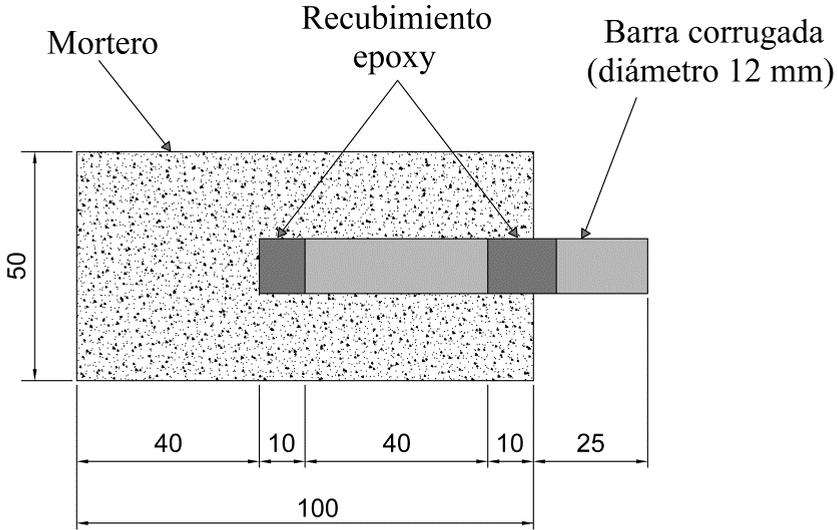


Fig. 3.2 Detalle de la composición de la probeta. Fuente propia.

La composición del acero empleado se indica en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición del acero (%).

C = 0,13	Mn = 0,78	Cu = 0,01	Si = 0,39
P = 0,02	Cr = 0,02	Ni = 0,018	Mo = 0

En la Fig. 3.3 se puede observar las barras tratadas con la disolución inhibitoria, en la Fig. 3.4 las barras dispuestas en los moldes antes del vertido del mortero y en la Fig. 3.5 la arena silícea utilizada.



Fig. 3.3 Piezas tratadas con la disolución inhibidora.

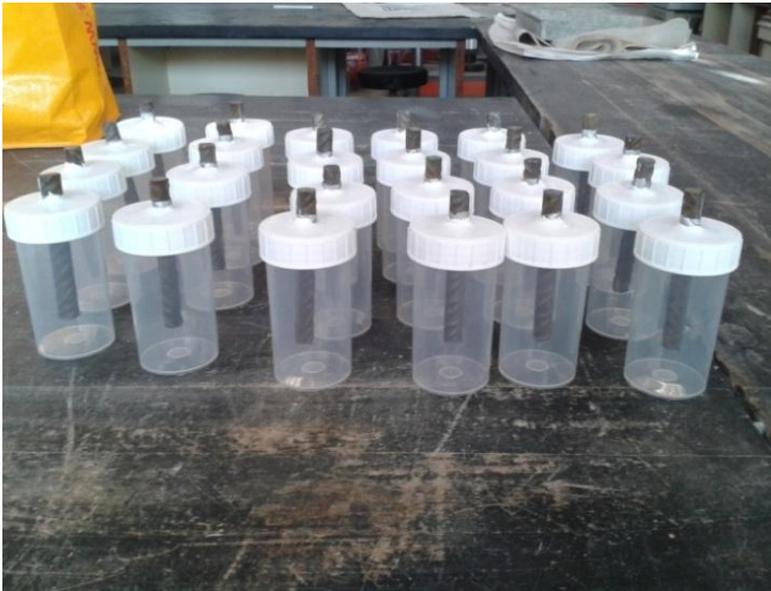


Fig. 3.4 Armaduras dispuestas en moldes, previo al vertido del mortero.



Fig. 3.5 Detalle del árido normalizado empleado.

En las Fig. 3.6 a 3.8 se presentan diferentes fases de la elaboración de las probetas. Tras al desmoldeo de éstas 48 horas después de su fabricación, se introdujeron en una cámara de curado durante 7 días, bajo condiciones estándar ($25 \pm 1^\circ\text{C}$ y $\text{RH} > 95\%$). Los extremos salientes de las armaduras de las probetas se recubrieron con vaselina para evitar procesos de corrosión en esa zona.



Fig. 3.6 Proceso de fabricación y vertido del mortero.



Fig. 3.7 Probetas colocadas en la cámara de curado con el extremo saliente protegido con vaselina.



Fig. 3.8 Probetas listas para sumergirlas en las disoluciones.

Tras los 7 días de curado, las probetas se colocaron en una bandeja de plástico que contenía una disolución de NaCl 0,5M y se mantuvieron bajo condiciones de laboratorio (temperatura: $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$). El nivel de la disolución en el recipiente se estableció para que 80 mm de altura de cada probeta quedaran sumergidos.

Con el fin de obtener valores de i_{corr} a distintas edades en cada probeta, cada una de ellas se midió en cuatro ocasiones a lo largo de un año: 30, 180, 270 y 360 días.

En la Tabla 3.2 se muestra un resumen de las características de los grupos establecidos^{3,4}.

Tabla 3.2. Valor de i_{corr} y número de muestras de cada grupo.

Grupo	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nivel corrosión	Edad medición (días)	Número muestras
M1	0,1 a 0,5	Bajo	30	12
M2	> 1	Alto	180	12
M3	> 1	Alto	270	12
M4	> 1	Alto	360	12

3.2.3. Técnicas electroquímicas

Todos los estudios electroquímicos se realizaron utilizando un equipo potenciostato Autolab PGSTAT 100T. En todas las mediciones se controló la temperatura mediante una celda termostática ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) dentro de una caja de Faraday. Los ensayos se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos: contraelectrodo de malla de acero inoxidable, electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE) y electrodo metálico en estudio (electrodo de trabajo). En la Fig. 3.9 se indica el detalle de la celda empleada.

³ Andrade C, Alonso C, Gulikers J, Polder R, Cigna R, Vennesland O, Salta M, Raharinaivo A, Elsener B, Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, Mater. Struct. 37 (2004) 623-643.

⁴ Andrade C, Alonso MC, Gonzalez JA, An initial effort to use corrosion rate measurements for estimating rebar durability corrosion rates of steel in concrete, ASTM STP 1065, Berke NS et al. editors (1990) 29-37.

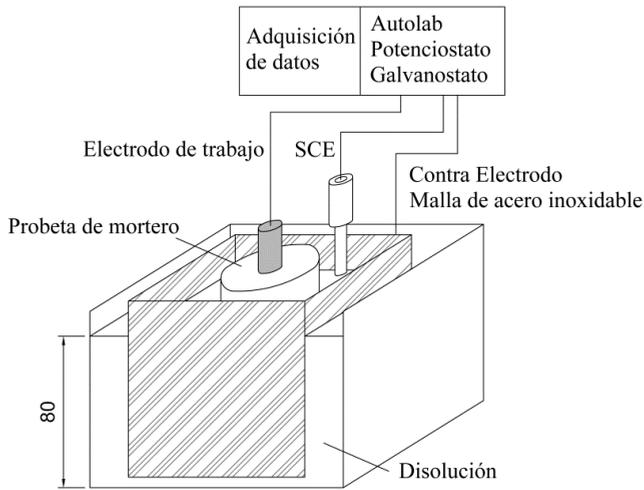


Fig. 3.9 Detalle de la celda de tres electrodos. Fuente propia.

3.2.3.1. Resistencia a la polarización lineal (LPR)

Se aplicó la técnica LPR cuando el E_{corr} se encontraba estable (variación del potencial $< 0,1 \mu\text{V/s}$). El rango de potencial aplicado se estableció desde 10 mV por debajo del E_{corr} hasta un valor de 10 mV por encima de éste, con una velocidad de barrido de $0,1 \text{ mV/s}^{2,5}$.

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) está relacionada con el valor de R_p (Ω) a través de la ecuación simplificada de Stern-Geary:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \tag{3.1}$$

donde B es el coeficiente de Stern-Geary, relacionado con las pendientes anódica y catódica de Tafel, con valores que oscilan generalmente entre 13 y 52 mV, para el

⁵ ASTM G 102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements (2010).

acero en estado activo y pasivo, respectivamente. Estableciendo un valor intermedio de 26 mV para ambos estados, el error posible obtenido con este valor de B al calcular i_{corr} es inferior a un factor de dos^{6,7,8,9,10}. En este estudio, una vez hallado el valor de R_p (Ω) con el método LPR o PPT, i_{corr} se calculó utilizando un valor de B igual a 26 mV para todos los grupos definidos.

3.2.3.2. Test de pulso potencioestático (PPT)

Tras el ensayo LPR, se procedió al estudio con la técnica de pulso potencioestático, que se llevó a cabo cuando el potencial retornó a un estado estable. Para ello, se aplicó un pulso de onda cuadrada con una amplitud de ± 10 mV/ E_{corr} con una duración de 90 segundos por cada pulso. La secuencia del ensayo fue la siguiente: cuando el potencial del electrodo de trabajo era estable se aplicó el primer pulso (10 mV/ E_{corr}) y luego, cuando el potencial era estable de nuevo, se aplicó el segundo pulso (-10 mV/ E_{corr}).

⁶ Andrade C, González JA, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarisation resistance measurements, *Werkst. Korros.* 29 (1978) 515– 519.

⁷ Flis J, Sabol S, Pickering HW, Sehgal A, Osseo-Asare K, Cady PD, Electrochemical measurements on concrete bridges for evaluation of reinforcement corrosion rates, *Corrosion* 49 (1993) 601– 613.

⁸ Bjegovic D, Milsic BA, Stehly RD, Test protocols for migrating corrosion inhibitors (MCI) in reinforced concrete, *Mater. Corros.* 51 (2000) 425– 444.

⁹ Morris W, Vico A, Vazquez M, de Sanchez SR, Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements, *Corros. Sci.* 44 (2002) 81– 99.

¹⁰ Pech-Canul MA, Castro P, Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 491– 498.

Una vez aplicado el pulso, la carga consumida durante el proceso de polarización se calculó a partir del área bajo la curva tiempo-corriente mediante la siguiente ecuación¹¹:

$$Q_{\text{total}} = \int_0^t I \, dt \quad (3.2)$$

donde Q_{total} es la carga consumida total (C), t es el tiempo (s) e I es la corriente (A).

El valor de Q_{total} se obtuvo tanto del proceso de corrosión interfacial como de la doble capa eléctrica (capacitancia). Por lo tanto, resultó necesario tener en cuenta el efecto de la capacitancia Q_{dl} para los cálculos, utilizándose los valores obtenidos mediante la técnica EIS. Deducir Q_{dl} respecto de Q_{total} permitió calcular el consumo de carga durante los procesos de corrosión (Q_{corr}) con la siguiente ecuación¹¹:

$$Q_{\text{corr}} = \Delta Q_{\text{total}} - Q_{\text{dl}} \quad (3.3)$$

3.2.3.3. Espectroscopía de impedancia (EIS)

Los gráficos Nyquist y Bode muestran diferente información sobre el electrodo en estudio o el electrolito que lo envuelve. Aportan información muy útil para estudiar el comportamiento de cada grupo de corrosión establecido. Para ello, la espectroscopía se realizó aplicando una perturbación sinusoidal de amplitud de ± 10 mV sobre el potencial de corrosión (E_{corr}), y un rango de barrido entre 500.000 y 0,0001 Hz. La región de alta frecuencia (por encima de los 100.000 Hz) proporciona

¹¹ Poursae A, Potentiostatic transient technique. a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete, *Cem. Conc. Res.* 40 (2010) 1451-1458.

información sobre la matriz cementante¹². La región de frecuencia media (entre 10.000 y 10 Hz) aporta datos sobre las propiedades dieléctricas de la capa formada sobre la superficie del acero¹³. Por otro lado, la región de baja frecuencia (de 10 a 0,0001 de Hz) permite observar los efectos de los procesos de corrosión farádicos a los que se ven sometidos los electrodos de acero embebidos^{14,15}.

A partir del análisis del circuito equivalente (EC) y una vez conocido el valor de R_p , aportado para cada muestra por el ensayo EIS, se procedió al cálculo de i_{corr} utilizando un valor de B igual a 26 mV¹⁶.

Los datos de impedancia se representaron en función de los diagramas Nyquist y Bode. Con el fin de obtener los principales parámetros relacionados con la corrosión, tales como la resistencia a la polarización del electrodo de trabajo, la resistencia del mortero o la capacitancia, se realizó el ajuste de los diagramas mencionados de impedancia con el circuito equivalente (EC) correspondiente. Los

¹² Xu Z, Gu P, Xie P, Beaudoin JJ, Application of a.c. impedance techniques in studies of porous cementitious materials-II. Relationship between ACIS behaviour and the porous microstructure, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 853-862.

¹³ John DG, Searson PC, Dawson JL, Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions, *Br. Corros. J.* (1981) 102-106.

¹⁴ Andrade C, Soler L, Nóvoa XR, Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete, *Mat. Sci. Forum* 192 (1995) 843-856.

¹⁵ TrabANELLI G, Monticelli C, Grassi V, Frignani A, Electrochemical study on inhibitors of rebars corrosion in carbonated concrete, *Cem. Conc. Res.* 35 (2005) 1804-1813.

¹⁶ Chang ZT, Cherry B, Marosszeky M, Polarisation behaviour of steel bar in concrete in seawater. Part 2: A polarization model for corrosion evaluation of steel in concrete, *Corr. Sci.* 50 (2008) 3078-3086.

EC propuestos son consistentes con los empleados en otras investigaciones^{17,18}. El procedimiento de ajuste se hizo con el software Nova de Autolab.

Los datos obtenidos en las exploraciones del grupo de probetas de mortero M1, medidas a los 30 días de estar colocadas en la disolución salina de NaCl, se ajustaron con el modelo "a" del EC mostrado en la Fig. 3.10. Por el contrario, para el resto de grupos se empleó el modelo "b". Estos EC son ampliamente utilizados para calcular los principales parámetros de corrosión^{14,15,19}.

La Fig. 3.10a es una combinación paralela compuesta de tres partes:

- Rama 1: incorpora la capacitancia macroscópica (C_M).
- Rama 2: relacionada con la capacitancia y la resistencia del proceso de oxidación (región anódica). Como se puede comprobar, se plantea como un circuito en serie con dos partes diferenciadas debido a las resistencias farádicas asociadas con el proceso de oxidación: Fe^0-Fe^{+2} ($2e^-$) y $Fe^{+2}-Fe^{+3}$ ($1e^-$), siendo C_{dl2} y C_{dl1} sus respectivas capacitancias de la doble capa eléctrica.
- Rama 3: asociada con la capacitancia y la resistencia del proceso de reducción del oxígeno molecular en la superficie del acero (región catódica). R_s es la resistencia aportada por la disolución o el mortero. Incluye una capacitancia C_{dl} y, como indica la Fig. 3.10b, la resistencia de polarización para esta última parte (R_{p3}) se

¹⁷ Andrade C, Keddad M, Nóvoa XR, Pérez MC, Rangel CM, Takenouti H, Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3905-3912.

¹⁸ Ribeiro DV, Souza CAC, Abrantes JCC, Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete, *Ibracon Struc. Mater. J.* 8 (2015) 529-546.

¹⁹ Koleva DA, de Wit JHW, van Breugel K, Lodhi ZF, Van Westing E, Investigation of corrosion and cathodic protection in reinforced concrete, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 52-61.

sustituye por un elemento de Warburg (W) para el tratamiento de los grupos experimentales M2, M3 y M4. En función de los diagramas Nyquist obtenidos, se decidió introducir dicho elemento en el EC ya que permite interpretar la influencia de los procesos de difusión del oxígeno hasta la superficie libre del metal¹⁸.

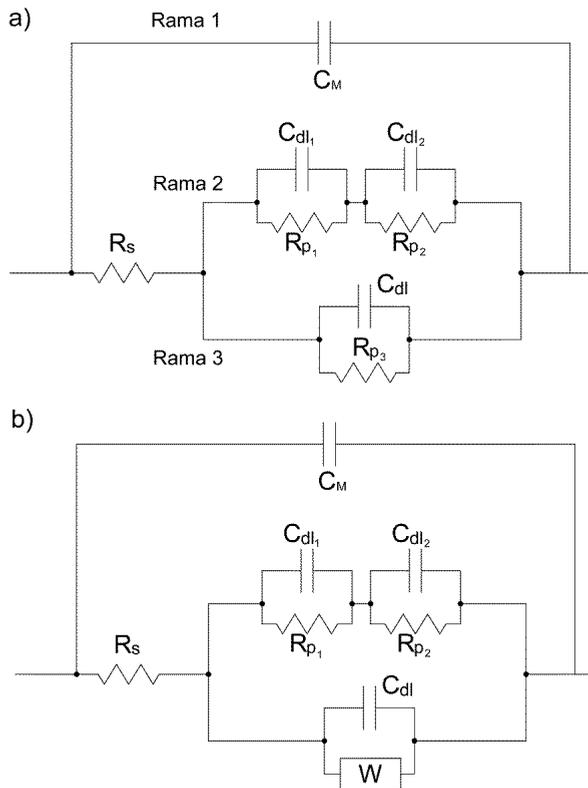


Fig. 3.10 Circuitos equivalentes (EC) empleados para el ajuste de los datos EIS.

3.2.3.4. Método de extrapolación de Tafel

Después de la aplicación de la técnica EIS, se procedió al análisis con el método de Tafel una vez comprobado que el E_{corr} de cada muestra sólida era estable. En muestras de hormigón o mortero es recomendable esperar 3 días entre el barrido anódico y el catódico para cerciorarse de que la superficie de la muestra de acero no ha sufrido alteraciones después de haber sido polarizada y se ha estabilizado de nuevo²⁰. Por este motivo todas las pruebas se llevaron a cabo en dos fases: en primer lugar, la variación de potencial se aplicó desde 140 mV por debajo del E_{corr} hasta éste último y, tres días después, una nueva variación de potencial se aplicó desde E_{corr} hasta 140 mV por encima. En todas las fases del análisis se aplicó una velocidad de barrido de 0,5 mV/s².

Tras cada experiencia, una vez trazada la evolución del logaritmo de la intensidad de corriente en función del potencial, se calcularon los restantes parámetros de corrosión, tal y como se indicó en el capítulo 2 (ecuación de Stern-Geary).

3.2.4. Análisis quimiométrico: PLS

Para el análisis estadístico se hizo uso del método de pre-procesamiento y de autoescalado, existente en el programa SOLO (versión 6.5, Eigenvector Research, Inc.), que combina las transformaciones de centrado y de normalización. Para ello, el PLS obtiene factores (variables latentes) en los componentes observables que explican la varianza máxima en los valores predichos, utilizando la descomposición

²⁰ Chang ZT, Cherry B, Marosszeky M, Polarisation behaviour of steel bar in concrete in seawater. Part 1: Experimental measurement of polarization curves of steel in concrete. *Corr. Sci.* 50 (2008) 357-364.

simultánea de ambos. De esta forma, se elimina la información redundante o irrelevante de la regresión²¹.

3.2.4.1. Matriz de datos

Cada técnica proporciona diferentes tamaños de matriz X, incorporando los datos obtenidos con los diferentes métodos electroquímicos empleados (LPR, PPT o EIS), tal y como se muestra en la Tabla 3.3. Por su parte, la matriz Y incorpora los valores de i_{corr} obtenidos a partir del método de Tafel ($i_{\text{corrTafel}}$), utilizándose como técnica de referencia.

Tabla 3.3. Composición de los diferentes modelos de regresión PLS.

Modelo regresión	Matriz X			Nº total variables	Matriz Y
	Técnica	Tipo parámetro*	Tamaño		
PLS-LPR	LPR	Corriente (A)	48 x 19	912	$i_{\text{corrTafel}}$
PLS-PPT	PPT	Corriente (A)	48 x 800	38.400	$i_{\text{corrTafel}}$
PLS-EIS-Z	EIS	Z (Ω)	48 x 50	2.400	$i_{\text{corrTafel}}$
PLS-EIS-Z'	EIS	Z' (Ω)	48 x 50	2.400	$i_{\text{corrTafel}}$
PLS-EIS-Z''	EIS	-Z'' (Ω)	48 x 50	2.400	$i_{\text{corrTafel}}$

*Z es el valor de la impedancia, Z' es la componente real y -Z'' es la componente imaginaria.

Para el modelo PLS-LPR, el tamaño de la matriz se estableció en 912 variables, al existir 48 tomas de datos (12 por cada uno de los cuatro grupos

²¹ Lee JLS, Gilmore IS, Seah MP, Extract of multivariate analysis terminology from ISO 18115-1 Surface Chemical Analysis – Vocabulary – Part 1: General terms and terms for the spectroscopies, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK (2010).

existentes) y 19 valores de corriente obtenidos para cada exploración. Por su parte, en el modelo PLS-PPT se introdujeron 38.400 variables (48 tomas de datos por 800 valores de corriente obtenida). Por último, para los modelos PLS-EIS se aplicaron 50 frecuencias diferentes, aportando un total de 2.400 variables.

Al ser la técnica PLS una transformación lineal, deben introducirse valores en las matrices que cumplan esta condición. Los datos de intensidad de corrosión cumplen este requisito ya que son directamente proporcionales a la intensidad de corriente obtenida en las mediciones.

No ocurre lo mismo con los parámetros de impedancia obtenidos (Z , Z' o $-Z''$) ya que son inversamente proporcionales a la corrosión del sistema. Por lo tanto, resulta necesario proceder a la linealización de estos valores, calculando para ello el valor inverso de cada medida. Todos los valores obtenidos en las pruebas de EIS (Z , Z' o $-Z''$) se transformaron en sus respectivos inversos para la confección de las matrices que permitieran crear los diferentes modelos PLS.

3.2.4.2. Modelo de calibración-validación

Como en el capítulo anterior, se utilizó el método “onion” para la validación del modelo generado. El algoritmo se configuró para mantener 2/3 en el conjunto de validación y el 1/3 restante como conjunto de calibración.

3.3. Estudio en disolución: resultados y discusión

3.3.1. Medidas de Tafel y LPR

Para obtener mayor información sobre la variabilidad entre los valores de i_{corr} obtenidos por los métodos Tafel y LPR, se calculó el error cuadrático medio (RMSE) mediante la siguiente expresión:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{I_m - 1} \sum_{i=1}^{I_m} (y - y_m)^2} \quad (3.4)$$

donde y es el valor medido por LPR, y_m el valor medido por el método de Tafel e I_m es el número de elementos estudiados.

También se calcula el coeficiente de correlación R^2 , ya que aporta información sobre el porcentaje de variabilidad del modelo. Se obtiene a través de la línea de tendencia cuando se comparan gráficamente los valores de i_{corr} obtenidos con ambas técnicas (Tafel y LPR). Los modelos con valores más elevados de RMSE aportan valores menores de R^2 .

La Tabla 3.4 muestra un resumen de los valores estadísticos obtenidos cuando se comparan las dos técnicas, incorporando los resultados aportados en las disoluciones en estudio. El valor R^2 también es el calculado con el global de los resultados de i_{corr} .

Tabla 3.4. Valores estadísticos obtenidos de Tafel vs LPR.

Técnicas	R^2	RMSE
LPR vs Tafel	0,976	2,45

En la Fig. 3.11 se muestra el modelo con los valores de i_{corr} obtenidos con el método Tafel y la técnica LPR, en disoluciones de NaCl. Al comparar los modelos $i_{\text{corr}}^{\text{Tafel}}$ vs $i_{\text{corr}}^{\text{LPR}}$, los mejores resultados se muestran cuando la línea de ajuste esté más cercana a una línea de pendiente igual a 1 ($i_{\text{corr}}^{\text{Tafel}} = 1 \cdot i_{\text{corr}}^{\text{LPR}}$). Cuando se comparan los resultados de los tres grupos de inhibidores se observa que la mayoría de los puntos se localizan por debajo de la línea de pendiente 1, indicando que, por lo general, la técnica LPR aporta valores de i_{corr} más bajos que Tafel. Dichos puntos se distribuyen de forma lineal, no observándose grandes diferencias de resultados.

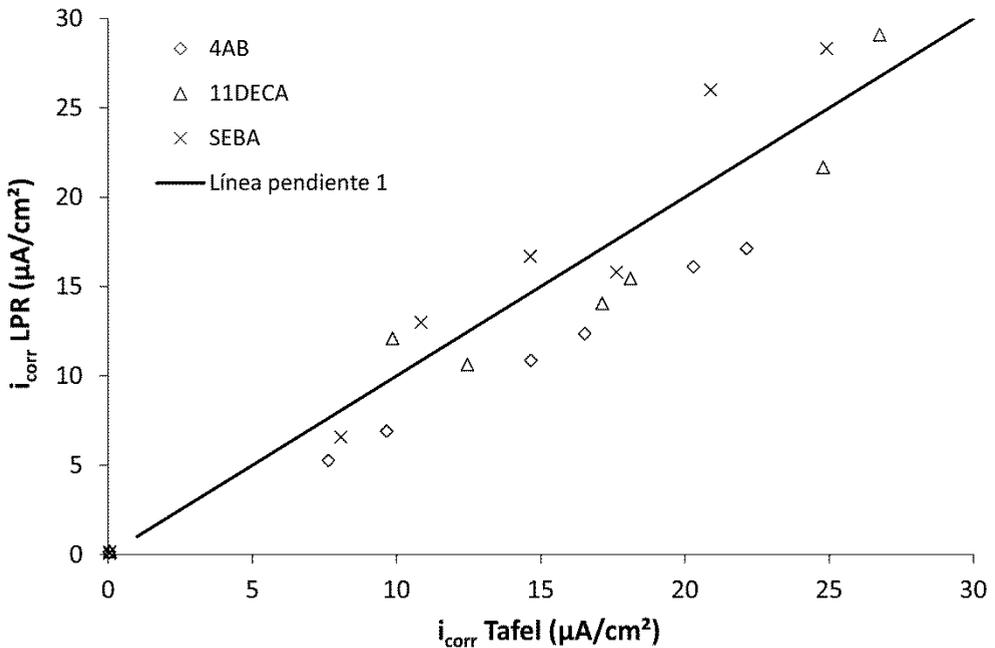


Fig. 3.11 Comparación entre el valor i_{corr} con Tafel vs LPR en NaCl 0,1M.

Por otro lado, la Fig. 3.12 incorpora los resultados de ambas técnicas en disoluciones de Na_2SO_4 . En este caso también se constata que los valores aportados por LPR tienden a ser menores que los de Tafel, distribuyéndose de forma lineal.

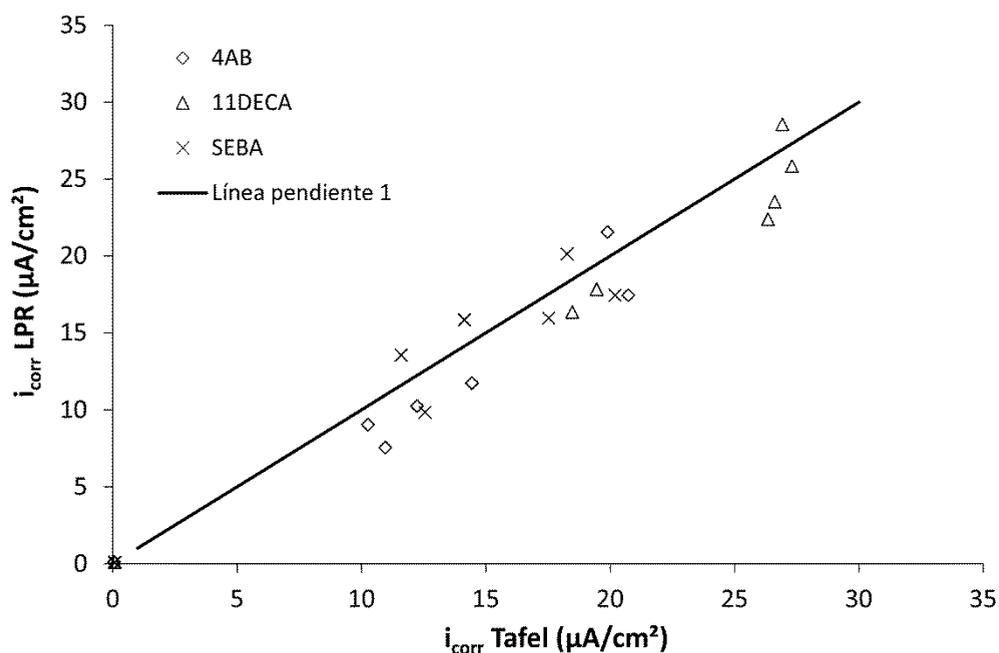


Fig. 3.12 Comparación entre el valor i_{corr} con Tafel vs LPR en Na_2SO_4 0,1M.

3.3.2. Modelo PLS

Para calcular la variabilidad entre el valor i_{corr} obtenido por el método de Tafel y el calculado por los modelos de regresión generados (PLS-LPR), se recurre al error cuadrático medio de la predicción (RMSEP), que se obtienen con la siguiente expresión²²:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{I_p - 1} \sum_{i=1}^{I_p} (y_{ps} - y_m)^2} \quad (3.5)$$

²² Mariani NCT, Teixeira GHA, de Lima KMG, Morgenstern TB, Nardini V, Júnior LCC. NIRS and iSPA-PLS for predicting total anthocyanin content in jacobite fruit. Food Chem 2015; 174: 643-648.

donde y_{ps} es el valor predicho respecto al set de muestra i , y_m el valor obtenido con Tafel e I_p es el número de observaciones en el conjunto de predicción.

Como se comentó anteriormente, se puede considerar mejor el modelo cuando más se aproxima su distribución y línea de ajuste al trazado de una línea de pendiente 1. Siguiendo este principio, los valores de RMSE y RMSEP se pueden considerar iguales, permitiendo comparar el valor RMSE, del modelo que no incorpora valores predichos, con el valor RMSEP del modelo que sí los incorpora. Con ello se consigue analizar un dato común a todos los modelos generados. Por el mismo motivo, es aceptable comparar el valor R^2 antes mencionado con el Q^2 asociado a RMSEP.

La Tabla 3.5 incluye las variables latentes (LV), empleadas para la generación del modelo de PLS, y el peso de cada una de ellas, observándose que la principal variable latente (LV1) de los modelos contiene la mayoría de la variación de datos de las matrices X e Y.

Tabla 3.5. Variables latentes presentes en el modelo PLS-LPR.

Modelo	Variable latente	X	Y
PLS-LPR	1	17,14	84,49
	2	52,33	1,56
	3	13,78	3,53
	4	4,25	0,63

La Tabla 3.6 muestra los valores estadísticos obtenidos para el conjunto de predicción.

Tabla 3.6. Valores estadísticos obtenidos por comparación de valores de i_{corr} .

Modelo	Predicción	
	Q ²	RMSEP
PLS-LPR	0,989	2,32

Al comparar los datos contenidos en las Tablas 3.4 y 3.6, se observa que el valor de RMSEP es menor que el RMSE obtenido para el conjunto de datos medidos con la técnica de Tafel y LPR. Aunque son valores próximos, se constata la mayor aproximación, respecto a los datos aportados por Tafel, de los valores calculados con el modelo de regresión generado. Esta conclusión también viene corroborada cuando se comparan los valores de Q² y R², siendo el primero más próximo a 1.

Por tanto, se puede dar validez a la combinación de técnicas empleadas (PLS y LPR) en disolución. El siguiente paso, y más importante, es validar la combinación de técnicas en muestras sólidas.

3.4. Estudio en sólido: resultados y discusión

3.4.1. Datos obtenidos con la técnica de Tafel, LPR, PPT y EIS

La Fig. 3.13 indica, tras el barrido anódico y catódico de Tafel, el comportamiento que presentan tres probetas con diferentes niveles de corrosión.

A la derecha se localiza el grupo de bajo nivel de corrosión (M1). Este valor aumenta hacia la izquierda, donde se sitúan los voltagramas de las probetas cuando se incrementa su cinética de corrosión. Como es lógico, el punto de intersección de

las rectas de las pendientes de Tafel, respecto al eje Y, aumenta en altura desde la derecha hacia la izquierda, dado que la intensidad de corriente es cada vez mayor.

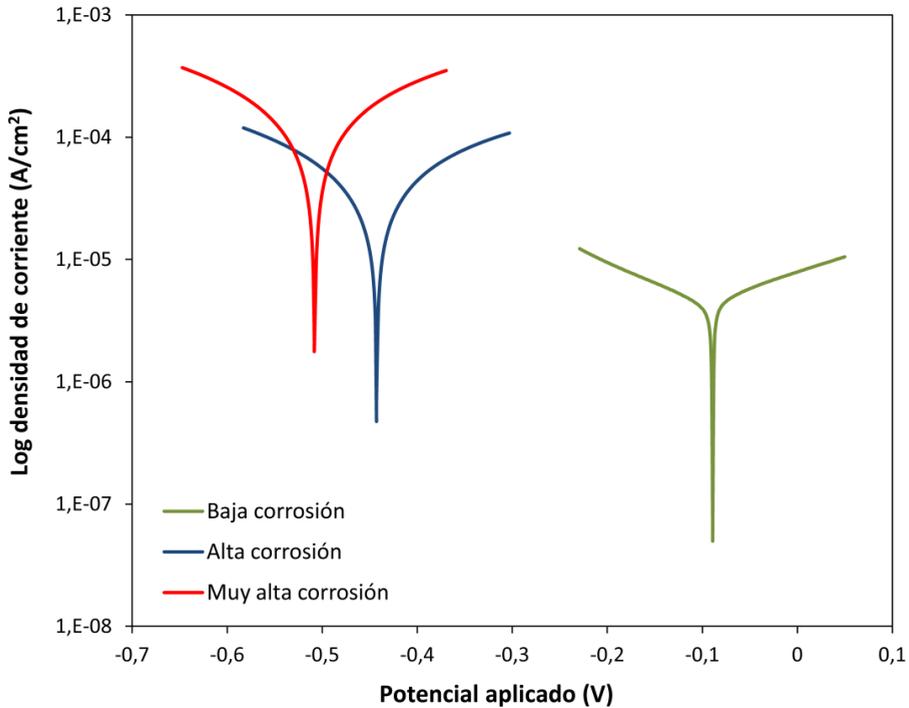


Fig. 3.13 Pendientes de Tafel para cada grupo considerado.

Por su parte, en la Fig. 3.14 se observa un ejemplo representativo del diagrama Nyquist de tres probetas estudiadas. En este caso, la desigualdad en el radio de las curvas trazadas indica las diferencias en la resistencia del electrodo testeado frente al proceso de corrosión. Como cabía esperar, el mayor radio de la curva se obtuvo para la muestra del grupo de baja corrosión (M1), indicando una mayor resistencia del electrodo frente al proceso de deterioro.

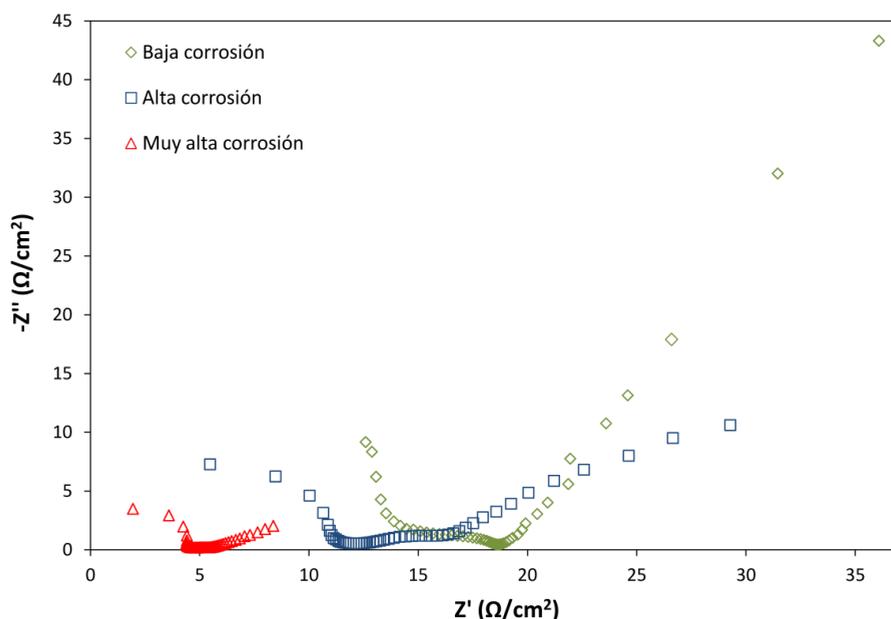


Fig. 3.14 Diagrama Nyquist para cada grupo estudiado.

La Tabla 3.7 incorpora los valores estadísticos RMSE, calculados de la forma indicada anteriormente (ecuación 3.4), cuando se comparan los valores de Tafel con las otras tres técnicas (LPR, PPT o EIS). Dicho valor únicamente se puede emplear para comparar modelos de similares características, no resultando adecuado su uso para evaluar la efectividad entre los modelos con medidas en disolución frente a los realizados en probetas de mortero. RMSE no es una medida adimensional, y por lo tanto, se ve afectado tanto por la unidad de medida como por su orden de magnitud. Para comparar adecuadamente dos modelos con diferentes órdenes de magnitud (disolución vs sólido) se puede usar el valor R^2 , que sí es adimensional. Se puede observar como el valor de R^2 obtenido para el modelo en disolución está más próximo a 1 que los calculados tras el estudio en sólido, lo que se podría asociar al hecho de que las mediciones en sólido se ven afectada por un mayor número de

condicionantes que pueden alterar los resultados (porosidad del mortero, difusión desigual de iones, corrosión diferencial entre zonas anódicas y catódicas, etc.).

Los resultados indican que los valores más cercanos a los aportados por Tafel, se obtienen cuando se comparan con los de LPR. No obstante, el dato de RMSE muestra que la diferencia entre el i_{corr} calculado por Tafel y el resto de métodos es alta, ya que están muy alejados de cero, indicando que el posible error en el cálculo de i_{corr} puede ser también alto.

Tabla 3.7. Valores estadísticos para cada técnica vs Tafel.

Técnica	R^2	RMSE
LPR	0,872	0,99
PPT	0,764	1,35
EIS	0,840	1,11

La Fig. 3.15 muestra la comparación entre los valores de i_{corr} obtenidos con el método Tafel y LPR, mostrando una línea de pendiente 1.

Se observa una distribución de puntos lineal, menos un punto que se aleja de dicha tendencia. La mayoría de puntos se encuentra en la parte inferior de la recta trazada, indicando que los valores de i_{corr} LPR son, en general, menores a los obtenidos por Tafel. El valor de RMSE es igual a 0,99, siendo el menor de los obtenidos entre las tres técnicas estudiadas (LPR, PPT y EIS).

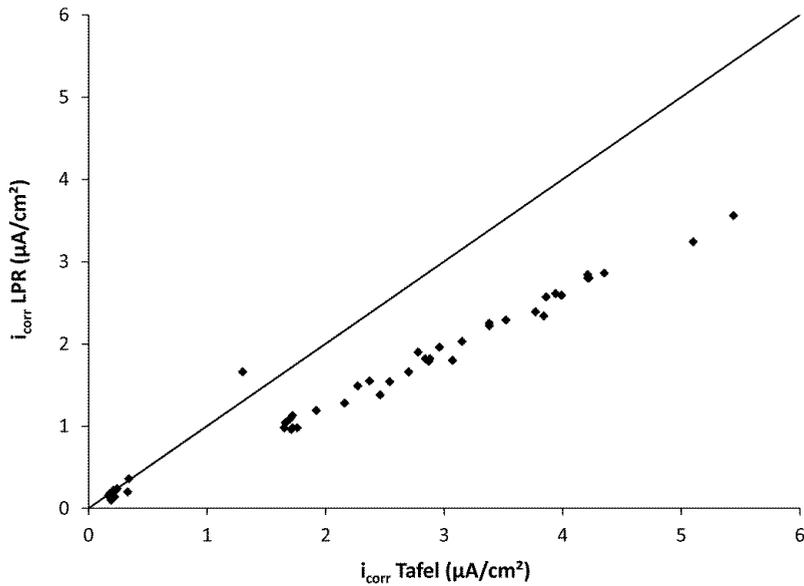


Fig. 3.15 Comparación entre el valor i_{corr} obtenido con Tafel vs LPR.

Por su parte, en la Fig. 3.16 se puede observar la comparación entre Tafel y PPT. En este caso, la distribución es menos homogénea, mostrándose una distribución más amplia de puntos.

Como anteriormente se indicó, los valores de $i_{\text{corr-PPT}}$ son menores que los obtenidos por Tafel, siendo mayor la diferencia entre los valores comparados que cuando se estudió el modelo Tafel/LPR. El valor RMSE es igual a 1,35, siendo el mayor de los tres calculados.

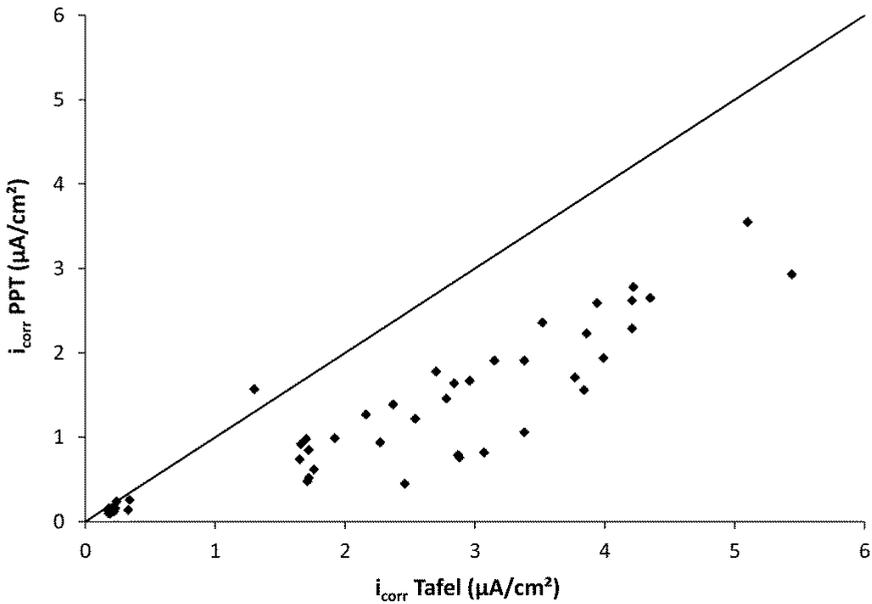


Fig. 3.16 Comparación entre el valor i_{corr} obtenido con Tafel vs PPT.

Finalmente, la Fig. 3.17 presenta la comparación entre los resultados de Tafel y EIS. Como se puede observar, los puntos muestran mayor dispersión, distribuyéndose en una agrupación más amplia y desordenada. Por lo general, los valores calculados $i_{\text{corr}} \text{ EIS}$ suelen ser menores que los aportados por Tafel. El valor RMSE se sitúa en 1,11, siendo un dato intermedio entre los anteriores analizados.

Se puede concluir que los valores calculados con la técnica LPR, cuando se comparan con los obtenidos con Tafel, se aproximan más a una distribución lineal de pendiente 1, aportando el menor valor de RMSE de los grupos comparados.

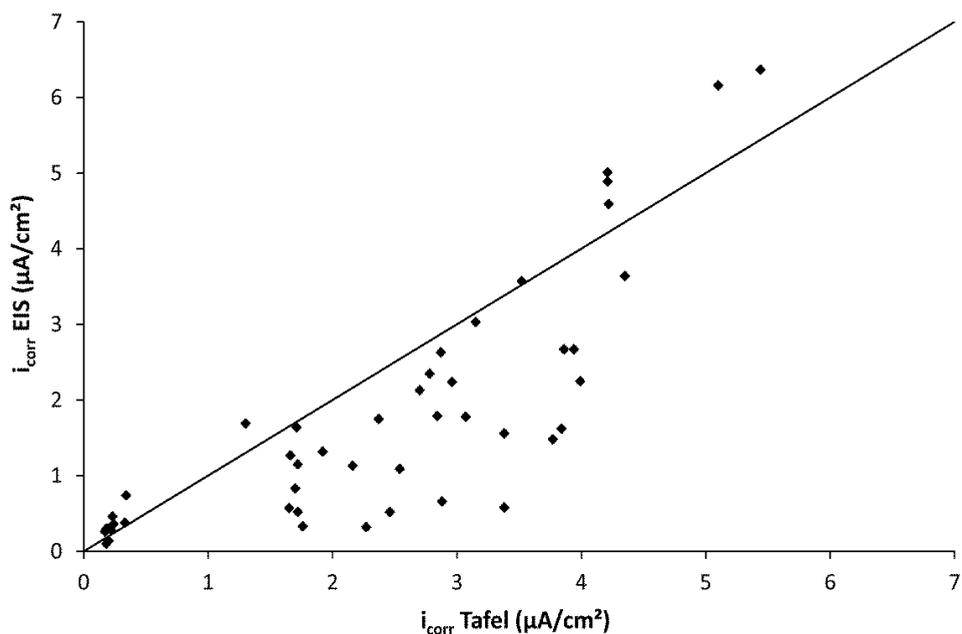


Fig. 3.17 Comparación entre el valor i_{corr} obtenido con Tafel vs EIS.

3.4.2 Análisis PLS

Una vez obtenido cada modelo de regresión se procedió a la predicción de los valores de i_{corr} . Para calcular la variabilidad del valor i_{corr} , entre el método de Tafel y el resto de técnicas empleadas, se determinó el valor de RMSEP (Error cuadrático medio de la predicción) con la ecuación 3.5, donde y_{ps} es el valor predicho para la muestra establecida, y_{m} es el valor medido real e I_{p} es el número de observaciones en el conjunto de predicción. Otro valor estadístico estudiado fue Q^2 .

La Tabla 3.8 incluye el número de variables latentes (VL) utilizadas para cada modelo de PLS, el peso en el modelo generado de las VL principales (VL1 y VL2) y los valores estadísticos indicados.

Tabla 3.8. Resultados y comparación de los modelos PLS.

Modelo	VL	VL1 (%)		VL2 (%)		Set predicción	
		X	Y	X	Y	Q ²	RMSEP
PLS-LPR	4	79,14	94,50	20,67	1,09	0,951	0,33
PLS-PPT	3	98,15	84,74	1,13	3,73	0,977	0,23
PLS-EIS-Z	5	95,77	74,77	3,27	13,85	0,873	0,53
PLS-EIS-Z'	4	96,67	67,03	2,96	13,97	0,858	0,54
PLS-EIS-Z''	4	77,03	77,91	26,06	6,42	0,846	0,57

Como se puede comprobar, gran parte de la variabilidad se explica a través de la primera variable latente (VL), observándose que dicha variable, en todos los modelos de PLS, representa la mayoría de la varianza de los datos en los bloques X e Y.

Como se comentó anteriormente, se puede comparar el valor RMSE de los modelos que no incorporan valores predichos, con el valor RMSEP de los modelos que sí los incorporan. Este aspecto también permite comparar los valores R² y Q². Por consiguiente, se constata la mayor precisión de cada modelo PLS generado, todos ellos con valores más bajos de RMSEP respecto a los homólogos RMSE mostrados en la Tabla 3.7. La misma conclusión aporta la comparación entre los valores de R² y Q² obtenidos.

La Fig. 3.18 incorpora el modelo de regresión generado al comparar $i_{\text{corr}}\text{LRP}$ e $i_{\text{corr}}\text{Tafel}$, para muestras de mortero.

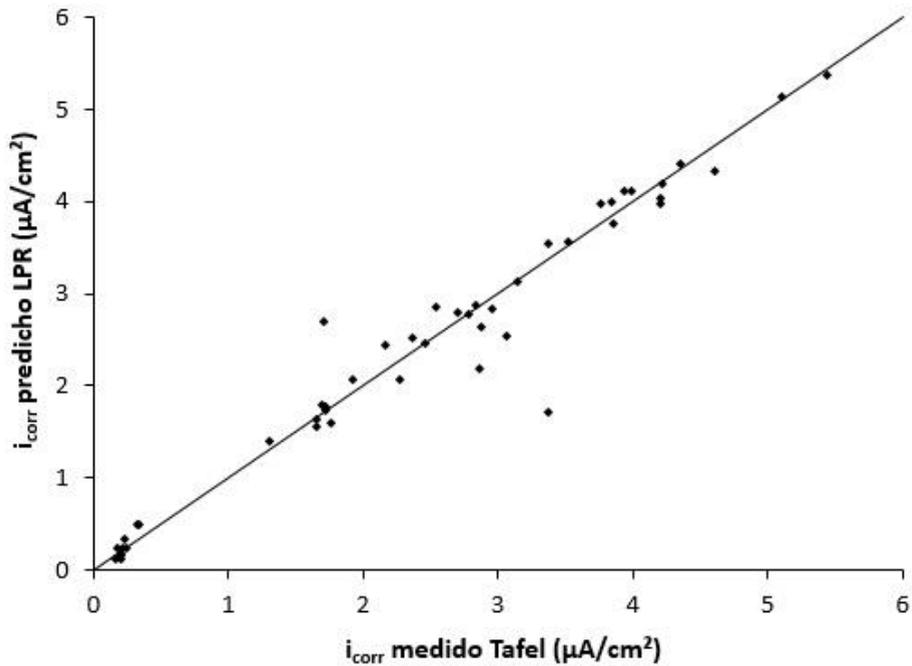


Fig. 3.18 Ajuste del modelo LPR-PLS.

El valor RMSEP igual a 0,33, es el más próximo a cero de los mostrados en la Tabla 3.7. Este aspecto es muy importante ya que indica que los valores de i_{corr} se obtienen con un error menor y más cercanos a los aportados por Tafel. La distribución de puntos se sitúa próxima a la línea trazada de pendiente 1, indicando que los valores i_{corrLPR} se encuentran cercanos a los obtenidos por Tafel, sin existir una clara tendencia de los valores de i_{corrLPR} que indique si son mayores y menores.

La Fig. 3.19 muestra el modelo generado con los valores de i_{corrPPT} e $i_{\text{corrTafel}}$.

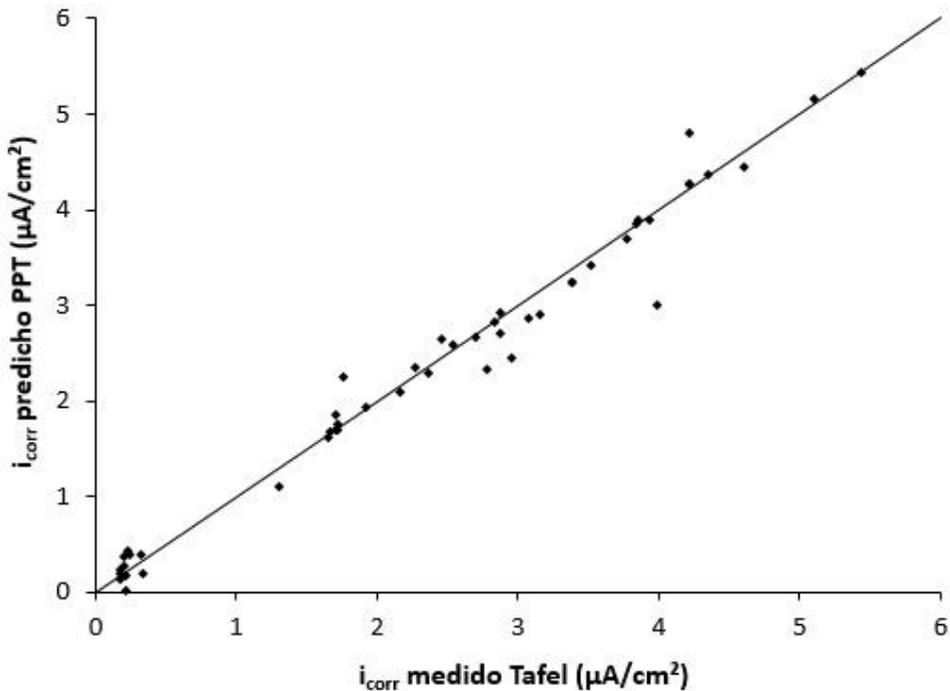


Fig. 3.19 Ajuste del modelo PPT-PLS.

El valor RMSEP es igual a 0,23, siendo también mucho menor que los valores que se muestran en la Tabla 3.7. Además, es el menor de los obtenidos entre todos los modelos de regresión de PLS establecidos.

La Fig. 3.20 incorpora el modelo entre i_{corr} -EIS, utilizando el valor inverso de Z, e i_{corr} -Tafel. El valor RMSEP alcanza un valor de 0,53, lo que también aporta un mejor resultado a los mostrados para las técnicas por separado. Esta combinación se considera todavía útil para calcular el valor de i_{corr} , aunque aporta resultados más alejados de los valores obtenidos con Tafel respecto de los anteriores.

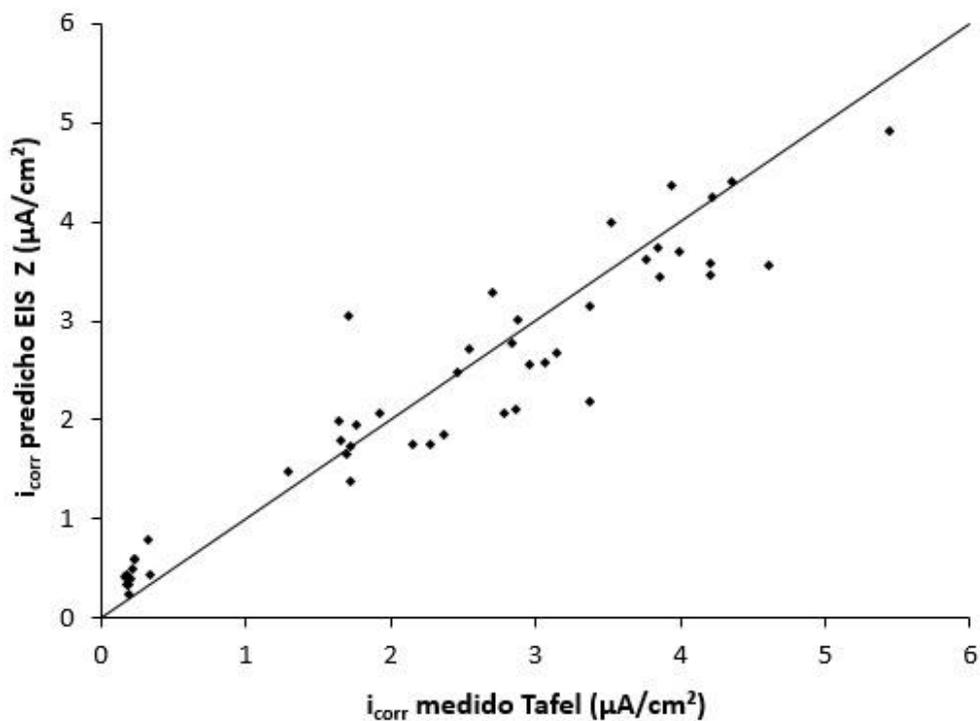


Fig. 3.20 Ajuste del modelo EIS-PLS utilizando valores inversos de la impedancia (Z).

Por su parte, la Fig. 3.21 muestra la regresión entre $i_{\text{corr}}^{\text{EIS}}$, con el valor inverso de la componente real Z' , e $i_{\text{corr}}^{\text{Tafel}}$. El valor RMSEP es 0,54, mejorando los datos incluidos en la Tabla 3.7 de valores estadísticos para cada técnica frente al método Tafel. Como se puede comprobar, al igual que en el modelo anterior, los resultados finales obtenidos se alejan de los aportados por las técnicas LPR o PPT.

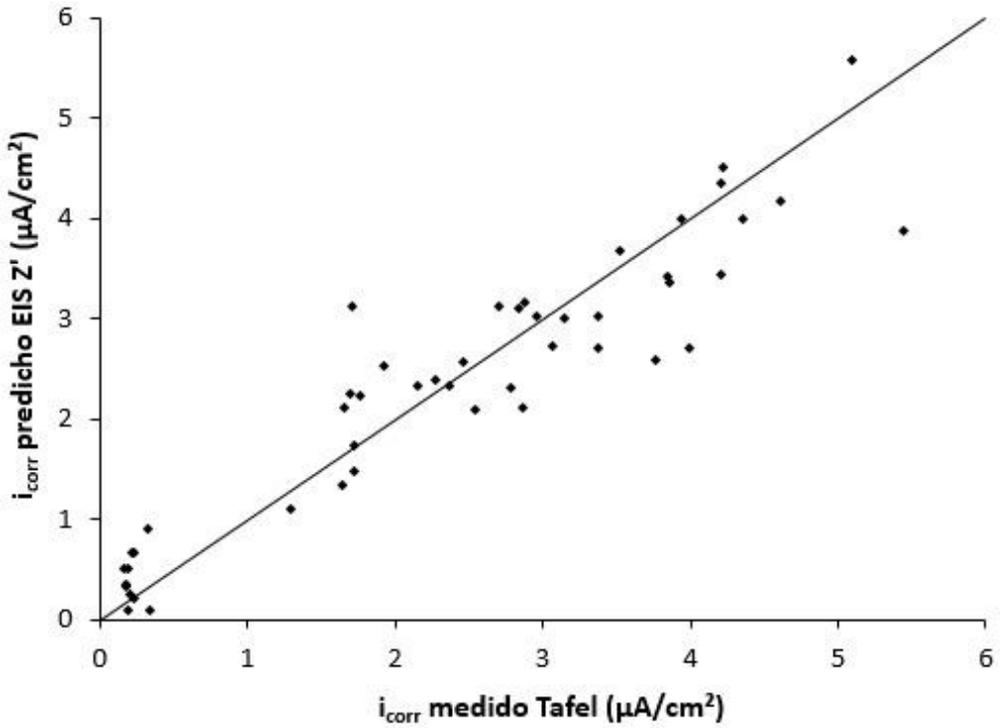


Fig. 3.21 Modelo EIS-PLS utilizando el valor inverso de la componente real (Z').

Por último, en la Fig. 3.22 se incorpora el modelo entre $i_{\text{corr,EIS}}$, con el valor inverso de la componente imaginaria $-Z''$, e $i_{\text{corr,Tafel}}$. RMSEP es igual a 0,57, siendo el peor de los resultados mostrados e indicando una gran dispersión. No obstante, los valores obtenidos mejoran y se aproximan más respecto al método Tafel que cuando se emplean las técnicas descritas sin modelos de predicción (LPR, PPT o EIS).

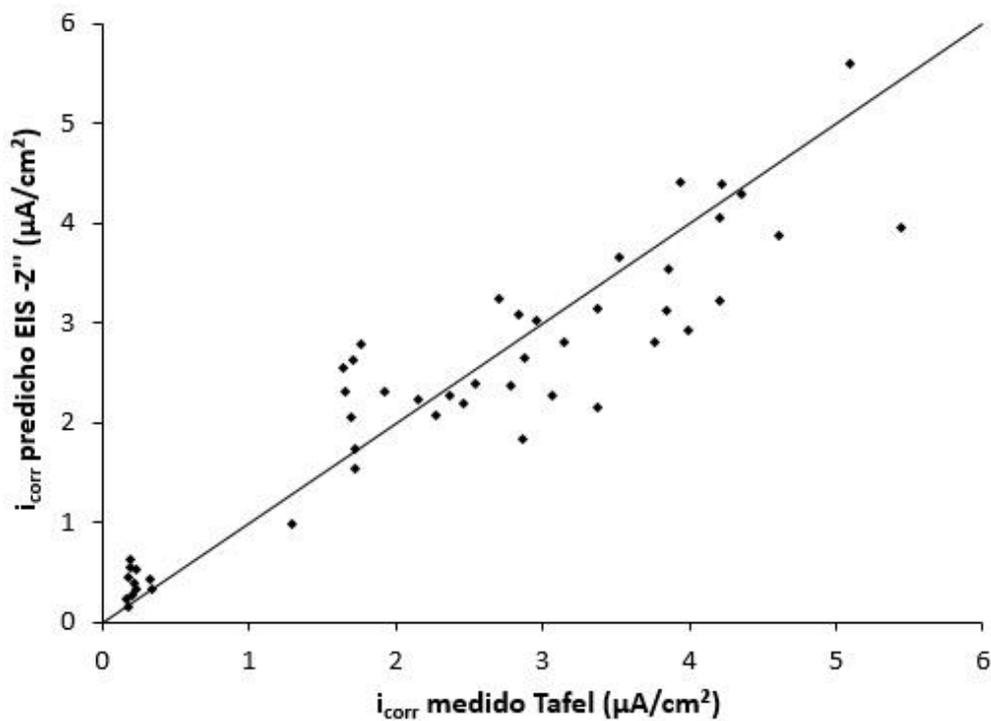


Fig. 3.22 Modelo EIS-PLS utilizando el valor inverso de la componente imaginaria ($-Z''$).

En definitiva, se ha podido comprobar como todos los modelos de regresión PLS generados son más adecuados para el cálculo de i_{corr} cuando es necesario obtenerlo en muestras sólidas. En todos los casos el valor aportado fue más preciso y exacto que los obtenidos mediante métodos tradicionales como LPR, PPT o EIS.

El estudio indica que los mejores resultados se obtuvieron a través de un modelo PLS creado mediante la combinación de los datos obtenidos con Tafel y las mediciones de las técnicas PPT o LPR.

3.5. Conclusiones

Se han generado modelos que permiten la predicción de los valores de i_{corr} en probetas de mortero como medio para obtener un valor cuantitativo de la cinética de corrosión mediante el uso de ensayos no destructivos como LPR, PPT o IES.

Los modelos de PLS establecidos se presentan como herramientas útiles, adecuadas y eficaces para calcular valores de i_{corr} muy próximos a los que se obtendrían mediante la aplicación del método de Tafel, que puede comportarse como una técnica destructiva en determinadas condiciones al aplicar un amplio rango de potencial sobre el elemento en estudio. Además, para la correcta aplicación de la técnica es conveniente realizar la medición de la rama anódica y la catódica en días diferentes, resultando complejo su uso en estructuras en servicio de hormigón armado.

Mediante la preparación de modelos de matrices con los datos de densidad de corriente (i_{corr}) o, en el caso de los resultados aportados por la técnica EIS, la inversa de las respuestas de impedancia, es posible predecir el parámetro de cinética de corrosión. El PLS analiza los datos a través de la información aportada por las componentes principales, que sería difícil de comprender mediante un razonamiento simple. Dichas componentes principales corrigen los valores de i_{corr} obtenidos y que, en el caso del método LPR, se calculan de forma aproximada empleando un valor de B igual a 26 mV. Las componentes principales actúan sobre dicha B, corrigiendo los datos de i_{corr} para modificarlos hasta el valor que en realidad le corresponde.

El estudio en probetas de mortero mostró los siguientes resultados:

- Los valores más próximos de i_{corr} , comparándolos con los aportados por el método de Tafel, se obtuvieron utilizando el

modelo de regresión PLS-PPT. En este caso, el valor RMSEP fue igual a 0,23.

- El modelo de regresión PLS-LPR se mostró como la segunda mejor combinación, en cuanto a la eficiencia, con un valor RMSEP de 0,33.
- Con el modelo PLS-EIS se alcanzaron los valores más alejados respecto a i_{corr} Tafel. Dependiendo de cada variable incluida (Z , Z' o $-Z''$), el valor RMSEP varió de 0,53 a 0,57.
- Los peores resultados y, por consiguiente, los que aportaban un mayor error respecto a i_{corr} Tafel, se produjeron cuando este valor se calculó utilizando únicamente métodos electroquímicos, con valores de RMSE de 0,99, 1,35 y 1,11 cuando se emplearon las técnicas LPR, PPT y EIS, respectivamente.
- El estudio demuestra también que es necesario el uso de circuitos equivalentes (EC) para el ajuste y cálculo de los valores obtenidos mediante la técnica EIS. Estos EC permiten obtener mayor información sobre las reacciones anódicas y catódicas, aportando datos cuantitativos sobre las resistencias y capacitancias del sistema.

CAPÍTULO 4

**Técnicas quimiométricas aplicadas al estudio del comportamiento de inhibidores de corrosión del acero.
Estudio de inhibidores orgánicos en disoluciones neutras**

4.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es doble. Por un lado, pretende evaluar y comparar la eficiencia de diferentes compuestos inhibidores orgánicos utilizando las técnicas empleadas en capítulos anteriores. Se retoma el uso combinado de la técnica de Tafel y PCA, a partir de la exploración voltamperométrica, con el fin de crear un modelo de agrupaciones que aporte información adicional sobre el comportamiento de los compuestos mencionados. Como novedad, se van a introducir muestras analizadas en disoluciones con inhibidores inorgánicos (fosfatos y nitritos), comparando y analizando la formación de las agrupaciones en función de éstos.

Por otro lado, la información obtenida a partir del estudio mencionado sirve como punto de partida para la generación de una monocapa inhibidora estable en la superficie del acero (fin último de la presente investigación), permitiendo evaluar y seleccionar los inhibidores más aptos para continuar con el estudio.

4.2. Experimental

4.2.1. Preparación de muestras

Se llevaron a cabo estudios de corrosión usando, como base de las disoluciones, la sal inorgánica de nitrato de potasio (KNO_3) con una concentración 0,1M.

Las sales de nitrato no producen un aumento o disminución en la velocidad de corrosión por lo que se pueden considerar como sales neutras¹, no interfiriendo en el

¹ Sun LB, Chun Y, Gu FN, Yue MB, Yu Q, Wang Y, Zhu JH, A new strategy to generate strong basic sites on neutral salt KNO_3 modified NaY, Mater. Lett. 61 (2007) 2130-2134.

estado del elemento metálico a proteger. Sin embargo, aportan la necesaria conductividad en la disolución, permitiendo que la cinética del proceso no se reduzca o detenga. Una de las disoluciones en estudio únicamente incorpora KNO_3 con el fin de poder calcular la eficiencia de cada inhibidor con respecto a ésta, al tomarse como nivel de referencia de la cinética de corrosión, aportando además mayor variación en las agrupaciones generadas en el modelo de PCA.

A partir de esta base, se realizaron diferentes disoluciones añadiendo los siguientes inhibidores, por separado, con una concentración de 0,01M:

Compuestos inorgánicos:

- Fosfato de potasio (KH_2PO_4)
- Nitrito de sodio (NaNO_2)

Compuestos orgánicos:

- Ácido 4-aminobenzoico (en adelante **4AB**): $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$
- Ácido 2-aminobenzoico o ácido antranílico (**2AB**): $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$
- Ácido 11-aminoundecanoico (**11DECA**): $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$
- Ácido 1, 10-decanodioico o ácido sebácico (**SEBA**): $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$
- Ácido dodecanodioico (**DODECA**): $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$
- 1, 2-etanoditiol (**Ditiol**): $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$

Los fosfatos y nitritos son inhibidores orgánicos de probada eficiencia. Los nitritos han sido ampliamente estudiados en procesos de corrosión inducida por

cloruros o carbonatos, siendo su uso muy extendido al tener una alta compatibilidad con el hormigón^{2,3}.

Por su parte, los fosfatos se clasifican dentro de los inhibidores anódicos no oxidantes en presencia de oxígeno⁴. Bajo ciertas condiciones, pueden actuar como inhibidores catódicos. Los fosfatos reaccionan con los metales produciendo su oxidación y creando una superficie protectora^{5,6}.

Se incorpora al estudio el ácido 2-aminobenzoico que posee una composición similar al 4-aminobenzoico pero con diferente disposición de los grupos amina y carboxilo. También está probada su eficiencia como inhibidor⁷.

Los inhibidores orgánicos ácido 4-aminobenzoico, 11-aminoundecanoico y sebácico se emplearon en el capítulo 2º, donde se indicó su composición y la forma de fijación con el acero, al igual que se comprobó su capacidad inhibidora.

El ácido dodecanodioico se incorpora al estudio al ser una variante de cadena más larga del ácido sebácico. El objetivo es comprobar si una longitud mayor de

² Garcés P, Saura P, Zornoza E, Andrade C, Influence of pH on the nitrite corrosion inhibition of reinforcing Steel in simulated concrete pore solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3991-4000.

³ Garcés P, Saura P, Méndez E, Zornoza E, Andrade C, Effect of nitrite in corrosion of reinforcing Steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period, *Corros. Sci.* 50 (2008) 498-509.

⁴ Evans UR, *Corrosion and oxidation of metals*, Edit. Arnold, London (1960).

⁵ Zin IM, Lyon SB, Pokhmurskii VI, Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture, *Corros. Sci.* 45 (2003) 777-788.

⁶ Etteyeb N, Dhouibi L, Takenouti H, Alonso MC, Triki E, Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na₃PO₄, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7506-7512.

⁷ Muralidharan S, Ramesh Babu B, Venkatakrishna Iyer S, Influence of anions on the performance of isomers of aminobenzoic acid on the corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in acidic solutions, *J. Appl. Electrochem* 26 (1996) 291-296.

elementos de carbono puede aportar mayor capacidad inhibidora y aumentar la eficiencia.

Por último, se incluye un compuesto con un grupo funcional del tipo tiol. A través de su estudio, se ha concluido que los que incorporan nitrógeno y azufre en su estructura molecular muestran una mayor inhibición, en comparación con los que contienen sólo uno de estos átomos^{8,9,10}.

Todos los compuestos utilizados fueron de grado analítico y se adquirieron de Sigma-Aldrich. Las disoluciones salinas se modificaron para alcanzar tres valores de pH diferente: 9, 11 y 12,5. Se incorporó hidróxido de sodio para ajustar los valores de pH a los valores indicados.

4.2.2. Electroodos de trabajo

En el estudio se emplearon la misma tipología de electrodos que los indicados en los capítulos anteriores, manteniendo el acero la misma composición.

4.2.3. Técnicas electroquímicas

Se realizó el estudio electroquímico utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT 100 (EcoChemie, NL). Cada disolución preparada se midió tres veces, con

⁸ Hassan HH, Abdelghani E, Amin MA, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part I. Polarization and EIS studies, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6359-6366.

⁹ Behpour M, Ghoreishi SM, Soltani N, Salavati-Niasari M, Hamadani M, Gandomi A, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2172-2181.

¹⁰ Solmaz R, Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1, 3-dienylideneamino)- 1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3321-3330.

los tres electrodos señalados, dando un total de 81 muestras: 1 solución salina x (8 inhibidores + 1 sin inhibidor) x 3 electrodos x 3 valores de pH.

Todas las mediciones se realizaron bajo aire sintético (N₂ 79%, O₂ 21%) a una temperatura de 25,0 ± 0,1°C, mediante el empleo de una celda termostataada unida a un criotermostato PolyScience 9106. Todos los análisis se llevaron a cabo a tres electrodos, empleándose un electrodo de platino y un electrodo de calomelanos saturado (SCE) como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente.

Las medidas potenciodinámicas de polarización (método Tafel) y el análisis multivariante (PCA) se realizaron siguiendo los mismos parámetros y especificaciones que los empleados en los capítulos previos.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Datos obtenidos con la técnica de Tafel

Cada medida potenciodinámica se realizó una vez comprobada la estabilización del valor de E_{corr} de cada sistema. La Tabla 4.1 muestra los parámetros más importantes obtenidos tras la aplicación del método de Tafel: el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión normalizada (i_{corr}) y la eficiencia de inhibición (η).

Tal y como se estableció en el capítulo 2º, la eficiencia de inhibición se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta i (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^0}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (4.1)$$

dónde i_{corr}° e i_{corr} son las densidades de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en ausencia y presencia de inhibidores, respectivamente.

Tabla 4.1. Parámetros de polarización de los electrodos de acero en presencia de KNO_3 0,1M, con inhibidores en una concentración 0,01M o sin ellos, en función de los valores de pH.

DISOLUCIÓN	pH	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	η_i (%)
NITRATO	9	-665	7,13	-
	11	-563	1,77	-
	12,5	-223	0,09	-
FOSFATO	9	-518	2,15	69,9
	11	-382	0,85	52,0
	12,5	-198	0,02	76,0
NITRITO	9	-504	1,71	76,0
	11	-454	1,00	43,4
	12,5	-186	0,04	55,5
DITIOL	9	-637	3,64	49,0
	11	-566	1,98	-12,1
	12,5	-178	0,06	35,0
2AB	9	-592	3,05	57,3
	11	-588	1,30	26,3
	12,5	-171	0,05	51,9
4AB	9	-567	2,77	61,1
	11	-580	1,46	17,7
	12,5	-207	0,02	78,7
SEBA	9	-622	2,59	63,7
	11	-563	0,97	45,0
	12,5	-190	0,02	75,1
11DECA	9	-535	2,72	61,8
	11	-469	1,06	40,2
	12,5	-157	0,04	59,0
DODECA	9	-554	2,67	62,5
	11	-564	1,59	10,4
	12,5	-153	0,08	15,3

La Fig. 4.1 incorpora la variación del potencial de corrosión (E_{corr}) de los electrodos de acero en las diferentes disoluciones estudiadas.

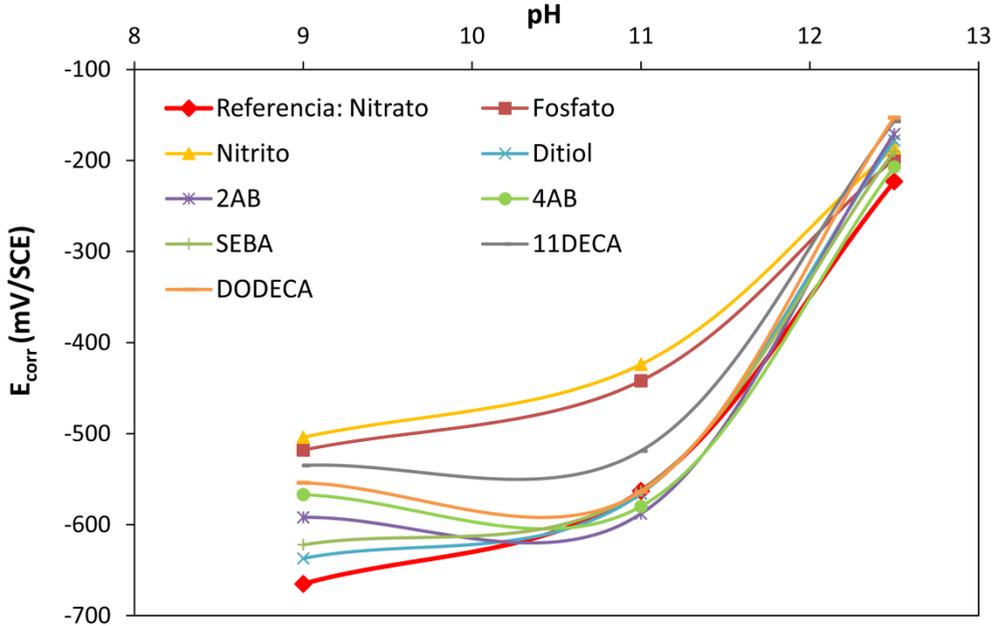


Fig. 4.1. Valor promedio de E_{corr} de los electrodos de acero en KNO_3 0,1M, con inhibidores en una concentración 0,01M o sin ellos, en función de los valores de pH.

Se puede observar dos tipos de comportamiento en función de la tipología del inhibidor^{11,12,13}:

¹¹ Godínez LA, Meas Y, Ortega-Borges R, Corona A, Los inhibidores de corrosión, Rev. Metal. 39 (2003) 140-158.

¹² Söylev TA, Richardson MG, Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report, Constr. Build. Mater. 22 (2008) 609-622.

¹³ Soeda K, Ichimura T, Present state of corrosion inhibitors in Japan, Cem. Concr. Com. 25 (2003) 117-122.

- Inhibidores catódicos (fosfatos y nitrito): actúan sobre la reacción del oxígeno que se encuentra en la superficie del electrodo, reduciendo su potencial de corrosión.
- Inhibidores mixtos (resto de compuestos estudiados): no producen cambios significativos del potencial del acero. Todos los compuestos orgánicos ensayados se engloban dentro de esta tipología de inhibidores.

La figura muestra el comportamiento antes descrito en todos los inhibidores analizados, no observándose ningún comportamiento anormal a lo indicado en la bibliografía especializada.

Por otro lado, la Fig. 4.2 incluye los valores promedio de la intensidad de corrosión normalizada en función de los diferentes valores de pH estudiados. En ausencia de inhibidor químico, la intensidad de corrosión tiene, a pH 9, un valor máximo de $7,13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, disminuyendo, con el aumento de pH, hasta el valor de $1,77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a pH 11 y, finalmente, a un valor de $0,09 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ con pH 12,5.

La adición de cualquiera de los inhibidores estudiados produce una disminución significativa de la velocidad de corrosión a pH 9, siendo más reducida cuando se comparan a pH 11. Sólo existe una excepción ya que el compuesto ditiol produce mayor tasa de corrosión cuando se incorpora a la disolución a pH 11, comportándose más como potenciador que como inhibidor.

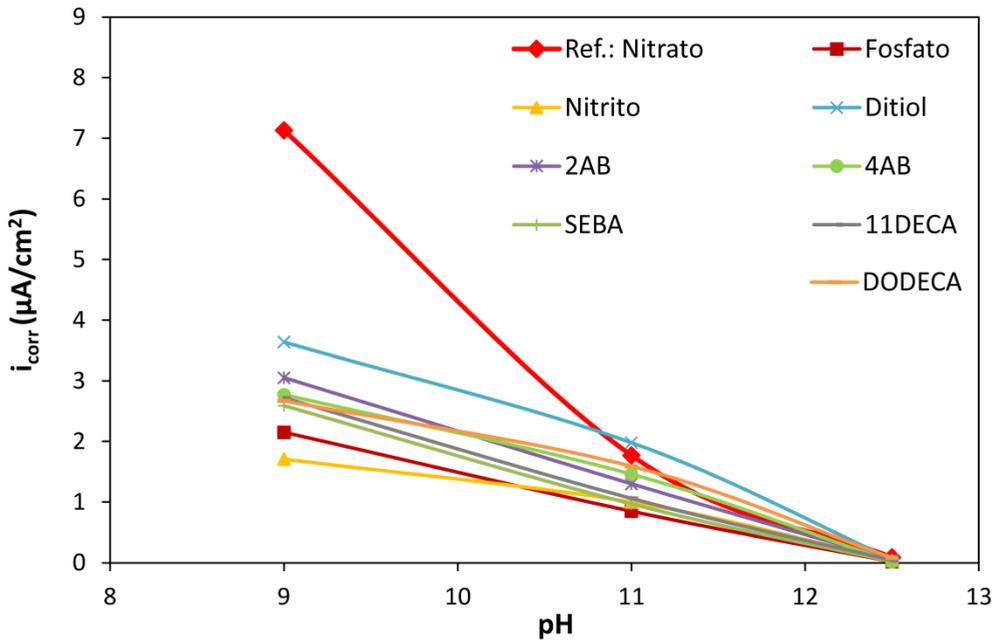


Fig. 4.2. Valor de i_{corr} en KNO_3 0,1M en función del valor de pH.

La Fig. 4.3 muestra los valores de eficiencia de cada disolución estudiada con inhibidor con respecto a la disolución que únicamente contiene KNO_3 0,1M. Se puede observar que los valores de eficiencia discurren entre el 10 y el 79%, obteniéndose los valores más altos, generalmente, para pH 9. Hay que señalar, tal y como se ha comentado anteriormente, la existencia de un valor negativo de eficiencia con el inhibidor ditiol a pH 11, donde alcanza un valor de -12%.

Para el valor de pH igual a 9, el valor de eficiencia se sitúa entre el 50 y el 70%. Los mejores resultados se obtienen con el nitrito (76%), fosfato (69,9%) y sebácico (63,7%). En este caso, el mejor comportamiento se obtiene con el nitrito.

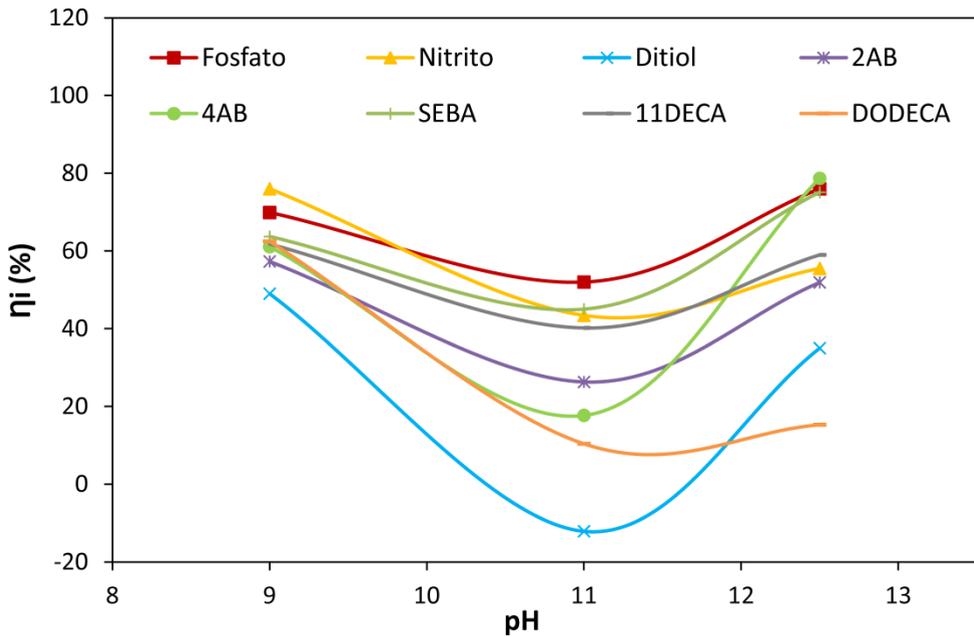


Fig. 4.3. Nivel de eficiencia de cada inhibidor respecto a la disolución de nitrato.

Cuando se incrementa el valor de pH hasta 11, los valores se concentran entre el 10 y el 50%. En esta ocasión, la máxima eficiencia se consigue con el fosfato (52%), seguido por el ácido sebácico (45%) y el nitrito (43,4%).

Con el pH más alcalino (12,5) los valores se distribuyen entre el 15 y el 79%, obteniéndose la mayor variabilidad de resultados. Hay que indicar que, para este valor de pH, los valores de i_{corr} son muy bajos, afectando cualquier pequeña variación en mayor medida que en los casos anteriores.

4.3.2. Análisis de PCA

Se procedió al estudio de los datos electroquímicos obtenidos en las voltametrías utilizando el método estadístico de PCA. Como el número de variables

debe ser igual para todas las muestras incorporadas en la matriz, el rango de potencial aplicado aportó 552 puntos, pertenecientes al conjunto de valores de intensidad de corriente medidos para cada uno de los 552 valores de potencial aplicados durante el barrido catódico de retorno de cada voltograma (desde +0,42 hasta -0,80 V).

La matriz para el análisis PCA incluyó las tres repeticiones (tres electrodos) de los datos de barrido obtenidos para cada valor de pH 9, 11 y 12,5. Por lo tanto, la matriz de estudio se compuso de 44.712 datos: 552 columnas x 81 filas (1 solución salina x (8 inhibidores + 1 sin inhibidor) x 3 electrodos x 3 valores de pH).

4.3.2.1. Test de validación

Se llevó a cabo una prueba de validación mediante la implementación del algoritmo denominado “onion” descrito en capítulos anteriores. Se estableció 2/3 de los datos en el subconjunto de calibración y el restante 1/3 como subconjunto de validación. Cuando se comprobó la validez del sistema establecido se procedió al estudio de las agrupaciones generadas.

4.3.2.2. Estudio de agrupaciones

Las Fig. 4.4 y 4.5 incorporan los “loading plots” de las dos componentes principales. El eje “Y” muestra la carga de las variables de cada componente principal (PC1 y PC2) y el eje “X” muestra las variables utilizadas en el estudio.

Como se ha indicado, incorpora 552 valores de intensidad de corriente obtenidos tras el barrido de potencial desde +0,22V hasta -0,80V. Las dos componentes de las figuras, PC1 y PC2, incorporan el 92,37% de la varianza total observada en el sistema.

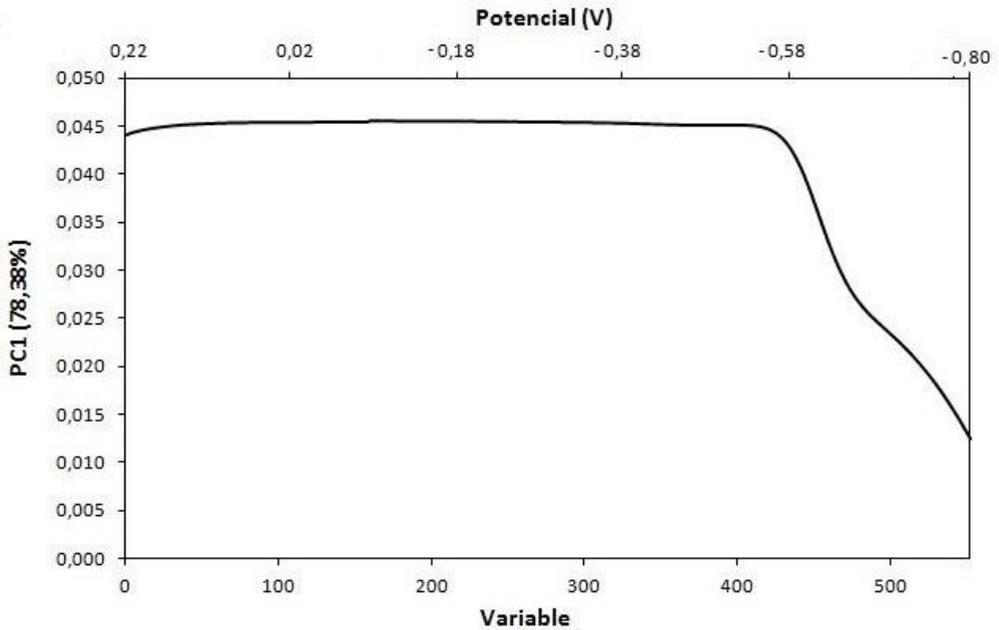


Fig. 4.4. “Loading plot” en el PC1.

La Fig. 4.4 muestra la representación de las cargas estadísticas del PC1 (78.38%), indicando que la información que más contribuye en esta componente se obtiene a partir de las intensidades de corriente obtenidas para las variables comprendidas entre los puntos 1 y 410, aproximadamente. En este rango se producen los cambios más amplios en la intensidad de corriente de corrosión, correspondiendo a la rama anódica del voltograma.

Por su parte, la Fig. 4.5 incluye la representación de las cargas estadísticas en el PC2 (13.99%), señalando que la información que más contribuye en esta componente se obtiene a partir de las intensidades de corriente obtenidas para las variables comprendidas entre los puntos 410 y 552, aproximadamente. Se puede comprobar que la variable PC2 obtiene información de las áreas catódicas de los voltogramas, como también se observó en capítulos anteriores, sugiriendo que el

PC2 puede estar relacionado con los valores E_{corr} o formas de la curva en el punto de partida de la descarga de corriente eléctrica.

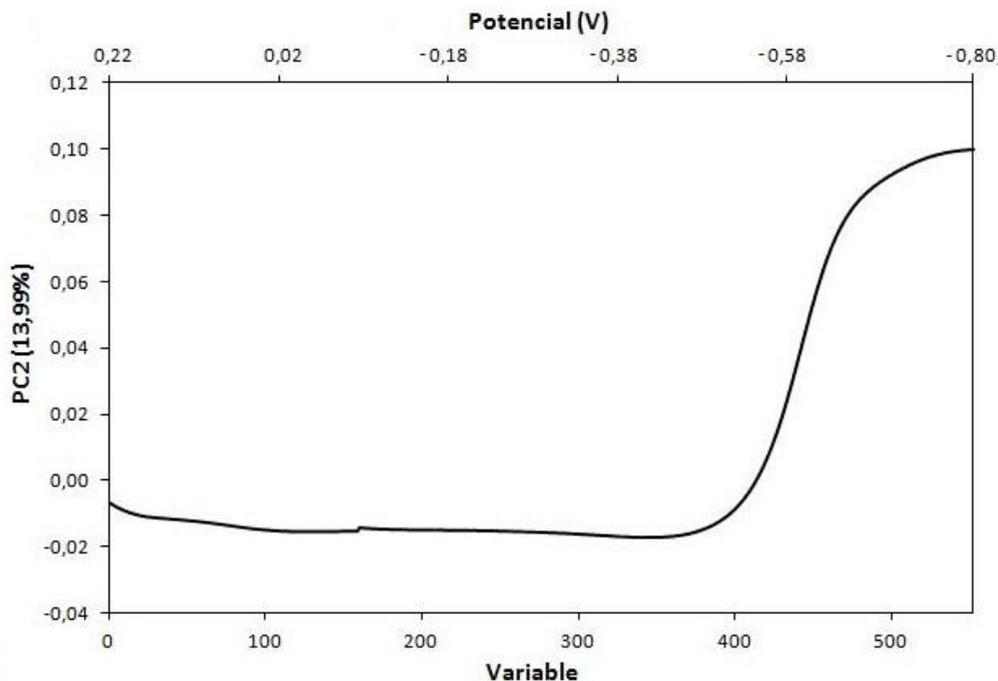


Fig. 4.5. "Loading plot" en el PC2.

Del análisis de las figuras se infiere la dependencia de las cargas estadísticas del PC1 en la rama anódica y del PC2 en la catódica, por lo que se puede indicar que es la componente PC1 la que ayuda a discriminar más claramente entre zonas activas y pasivas de corrosión.

La Fig. 4.6 muestra la disposición de agrupaciones obtenidas cuando se incorporan los datos del PC1 y PC2. En este caso, se han trazado cuatro elipses o "clusters" para separar los grupos observados.

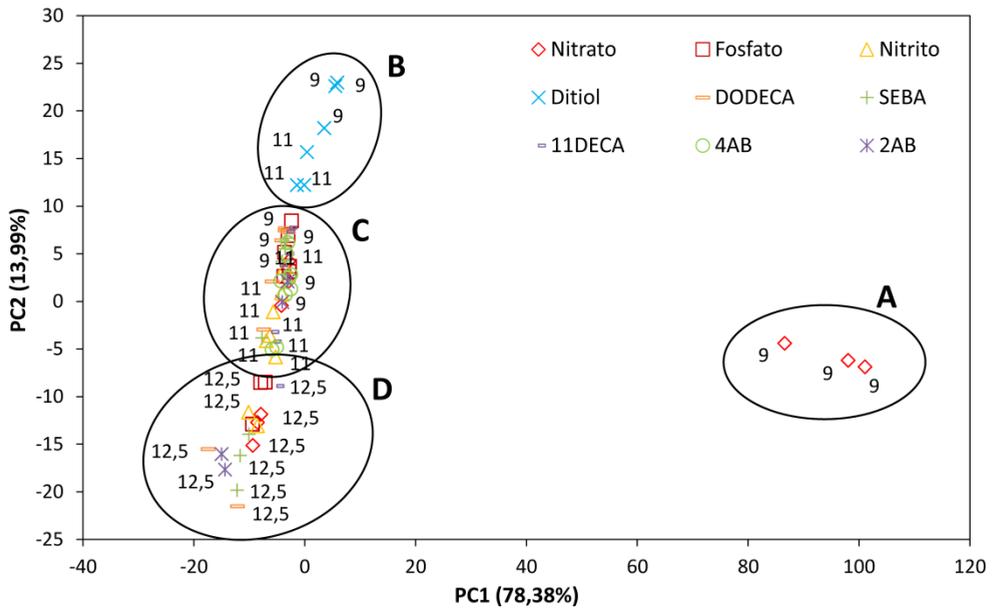


Fig. 4.6. Agrupaciones en KNO_3 0,1M (los números indican los valores de pH).

La agrupación A se sitúa en el lado derecho, siendo el único grupo posicionado en valores positivos del eje X (PC1). Incorpora las muestras estudiadas en la disolución que únicamente contiene nitrato a pH 9. Con esta tipología de disolución se han obtenido los valores más altos de i_{corr} , con un valor medio de $7,13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tabla 4.1, Fig. 4.2), siendo este valor el doble del siguiente más alto registrado. El modelo identifica este aspecto, desplazando hacia la derecha el agrupamiento y señalando una gran distancia con el resto.

Las agrupaciones B, C y D se localizan en el lado izquierdo del diagrama, mostrando valores de PC1 menores de 0. Como se ha comentado, estos grupos han experimentado menores tasas de corrosión en comparación con los obtenidos para el grupo A. La separación vertical de cada grupo viene definida por los valores del segundo componente principal PC2, diferenciando la tasa de i_{corr} más elevada en la parte superior, decreciendo hacia la parte inferior del modelo.

Por un lado, se observa la situación del grupo B en la parte alta. En este grupo se localizan las muestras analizadas en una disolución contenedora de ditiol y para los valores de pH de 9 y 11. Según se observa en la Tabla 4.1, para pH igual a 9, se obtiene la segunda tasa de i_{corr} más elevada, siendo este valor igual a $3,64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El modelo identifica este aspecto, separando y creando una agrupación diferenciada del resto. También incluye las muestras a pH 11 ($1,98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) que, como se comentó anteriormente, presenta una tasa de eficiencia igual al -12%, indicando su mal comportamiento como sustancia inhibidora.

En el centro se localiza la agrupación C, que incluye el resto de inhibidores a pH igual a 9 y 11. Por lo general, se observan las muestras estudiadas a pH 9 en la parte superior del agrupamiento, diferenciando las mayores tasas de i_{corr} para este valor de pH en comparación con los obtenidos para el 11. Para pH 9, los valores obtenidos por los compuestos de dicha agrupación varían entre $1,71 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para el nitrito, y $3,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el ácido 2-aminobenzoico (2AB). Por su parte, para pH 11, el rango de valores de i_{corr} va desde 0,85 hasta $1,59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para el fosfato y el ácido dodecanodioico (DODECA), respectivamente.

Por último, se localiza la agrupación D en la esquina inferior izquierda del modelo. Este grupo incorpora todas las disoluciones estudiadas a pH 12,5 que, como se observa en la Tabla 4.1, aportan los valores más bajos de i_{corr} , siendo este comportamiento acorde con las muestras que se encuentran en un estado pasivo debido al pH altamente alcalino de la disolución.

4.4. Conclusiones

Los principales resultados obtenidos tras el análisis mediante el método de Tafel son:

- A pH 9, los valores de eficiencia, respecto al nitrato, se sitúan en el rango del 50 al 70%. Los mejores resultados se obtienen con la disolución que incorpora nitrito (76%), fosfato (69,9%) y sebácico (63,7%).
- A pH 11, los valores de eficiencia discurren entre el 10 y el 50%. El valor máximo se consigue con el fosfato (52%), seguido por el ácido sebácico (45%) y nitrito (43,4%).
- Con el pH igual a 12,5, los valores de i_{corr} han resultado similares, variando entre 0,02 y 0,09 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, siendo este comportamiento acorde con las muestras que se encuentran en un estado pasivo debido al pH altamente alcalino de la disolución.

Por su parte, el tratamiento estadístico de PCA aporta los siguientes resultados:

- Con el compuesto ditiol, para pH 9, se ha obtenido la segunda tasa de i_{corr} más alta. El modelo identifica este aspecto, separando y creando una agrupación diferenciada del resto (grupo B), que también incluye las muestras a pH 11 de dicho compuesto. Por ello, se descarta para el futuro desarrollo de la disolución inhibidora.
- En la agrupación C se localizan el resto de inhibidores estudiados, situándose las muestras analizadas a pH 9 en la parte superior del “cluster”. Los compuestos incluidos en esta agrupación se consideran adecuados para proseguir con su estudio.

- Por último, en la agrupación D se localizan todas las disoluciones estudiadas a pH 12,5, identificando los valores aportados por muestras que se encuentran en una fase de poca o nula actividad.
- La incorporación al modelo de disoluciones que contienen nitrato, fosfato o nitrito ha contribuido a la generación de agrupaciones de comportamiento muy diferente, permitiendo establecer cómo se comporta cada compuesto estudiado en función del valor de pH.
- La técnica de PCA se ha mostrado, nuevamente, como una herramienta útil, fiable y adecuada para la obtención de información del proceso corrosivo, complementaria a los valores de los parámetros tradicionales de corrosión obtenidos mediante técnicas potenciodinámicas.

CAPÍTULO 5

**Estudio de técnicas para la generación de monocapas
sobre el acero**

5.1. Introducción

Un sistema de recubrimiento anticorrosivo consiste principalmente en la generación de múltiples capas de revestimiento con propiedades y características diversas. Dependiendo de las propiedades requeridas del sistema de protección, las capas individuales pueden ser metálicas, inorgánicas u orgánicas¹.

Para la realización de recubrimientos anticorrosivos en metales, son tres los mecanismos de protección principales¹:

- Protección tipo barrera: se obtienen obstaculizando la difusión de especies agresivas hasta la superficie a proteger, mediante un recubrimiento con baja permeabilidad a líquidos, gases e iones.
- Pasivación de superficies (efecto inhibitor): se lleva a cabo mediante una capa modificada químicamente o por adición de pigmentos inhibidores al revestimiento.
- Protección de sacrificio (efecto galvánico): se obtiene mediante la incorporación de un metal electroquímicamente más activo en contacto con el medio.

Dentro de los sistemas de pasivación de superficies, los procedimientos químicos más comunes consisten en la oxidación electroquímica de compuestos que contengan aminas o alcoholes alifáticos, o mediante la reducción electroquímica de sales de diazonio tanto en soluciones acuosas como sin presencia de agua^{2,3,4,5}.

¹ Sorensen PA, Kiil S, Dam-Johansen K, Weinell CE, Anticorrosive coatings: a review, *J. Coat. Technol. Res.* 6 (2009) 135-176.

² Adamczyk L, Pietrusiak A, Bala H, Corrosion resistance of stainless steel covered by 4-aminobenzoic acid films, *Cent. Eur. J. Chem.* 10 (2012) 1657-1668.

Los compuestos orgánicos, tales como los carboxilatos o las aminas, pueden unirse a la superficie del metal por adhesión, que responde al fenómeno interfacial que ocurre cuando dos superficies se aproximan la una a la otra por la acción de fuerzas físicas o químicas¹. En el caso de dichos compuestos, la adhesión es de tipo químico al producirse enlaces en la superficie del material a recubrir de tipo primario (covalente o iónico) o secundario (fuerzas de Van der Waals, etc.)⁶.

Las superficies modificadas con este tipo de enlaces pueden ser empleadas en múltiples aplicaciones, como la generación de monocapas estables protectoras contra la corrosión. Suponen una alternativa a las protecciones de metales o aleaciones con tratamientos de fosfatado o cromatado, pero con la ventaja de tener menor coste y producir menor contaminación del medio ambiente².

El objetivo del presente capítulo es estudiar diferentes técnicas electroquímicas de adhesión con el fin de generar monocapas estables, resistentes y durables, que permitan la protección frente a la corrosión de las armaduras de acero dentro de un material compuesto como es el hormigón armado. Las tres técnicas que se han analizado son la fijación natural sin alteración del potencial, la electrólisis y los ciclos voltamétricos, partiendo de la disolución base y los compuestos orgánicos inhibidores estudiados en el capítulo anterior. Una de las principales premisas es la

³ Adenier A, Chehimi MM, Gallardo I, Pinson J, Vilà N, Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces, *Langmuir* 20 (2004) 8243-8253.

⁴ Delamar M, Hirni R, Pinson J, Saveant JM, Covalente modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5883-5884.

⁵ Vase KH, Holm AH, Pedersen SU, Daabjerg K, Immobilization of aryl and alkynyl groups onto glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of iodonium salts, *Langmuir* (2005).

⁶ Sere PR, Armas AR, Elsner CI, Di Sarli AR, The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance of carbon steel chlorinated rubber artificial sea water systems, *Corros. Sci.* 38 (1996) 853.

no afección de las capacidades mecánicas de resistencia y adherencia del sistema compuesto hormigón-acero.

5.2. Experimental

5.2.1. Preparación de muestras

Al igual que en los ensayos descritos en los capítulos anteriores, para la preparación de las muestras se empleó una disolución con una sal de fondo de KNO_3 0,1 M para asegurar una fuerza iónica prácticamente constante y una conductividad moderada en la disolución. A partir de esta disolución base, se realizaron diferentes disoluciones añadiendo cada uno de los siguientes compuestos inorgánicos por separado, con una concentración 0,01M:

- Ácido 4-aminobenzoico (en adelante **4AB**): $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$
- Ácido 2-aminobenzoico o antranílico (**2AB**): $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$
- Ácido 11-aminoundecanoico (**11DECA**): $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$
- Ácido 1, 10-decanodioico o sebácico (**SEBA**): $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$
- Ácido dodecanodioico (**DODECA**): $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$

El pH de las disoluciones obtenidas se ajustó a los valores de 9 y 11, mediante la incorporación de NaOH. Se establecieron estos valores ya que, como se vió en el capítulo 2º, es en ese rango de pH donde se localizan las especies más adecuadas de los compuestos para su fijación sobre la superficie del acero.

Al final del capítulo, con el fin de evaluar el comportamiento de las diferentes disoluciones y métodos empleados, se incorporan los valores de i_{corr} obtenidos en el capítulo anterior para las disoluciones que incorporaban fosfato y nitrito. El objetivo es seguir disponiendo de un patrón comparativo que permita extraer más datos y

conclusiones del estudio. Con el mismo fin, también se han incluido los resultados de los ensayos realizados directamente con los compuestos orgánicos en disolución.

5.2.2. Electroodos de trabajo

Se realizaron nuevos electroodos de trabajo a partir de barras de acero B500SD de diámetro 12 mm. La composición del acero es la misma que la descrita en capítulos anteriores (Tabla 5.1). En esta ocasión no se eliminaron las corrugas, por lo que se empleó la longitud equivalente para el cálculo de la superficie en estudio.

Tabla 5.1. Composición del acero (%).

C = 0,13	Mn = 0,78	Cu = 0,01	Si = 0,39
P = 0,02	Cr = 0,02	Ni = 0,018	Mo = 0

En la preparación de los electroodos se utilizó la misma composición y materiales que los empleados en los anteriores estudios. No obstante, en este caso, se sustituyó el casquillo roscado por un cable adherido con cinta adhesiva metálica. Antes de proceder al vertido de la resina entre el electrodo y el molde cilíndrico de plástico, se procedió al decapado químico de la superficie de los electroodos. Para ello, se embebieron en una disolución de H_3PO_4 1M durante 5 minutos, eliminando cualquier impureza existente en la superficie del metal como óxido, grasa, etc. En las Fig. 5.1 a 5.6 se muestran las diferentes fases de realización de los electroodos de trabajo.



Fig. 5.1. Electrodo mecanizados y preparados para el acople del cableado.



Fig. 5.2. Decapado químico con H_3PO_4 1M.

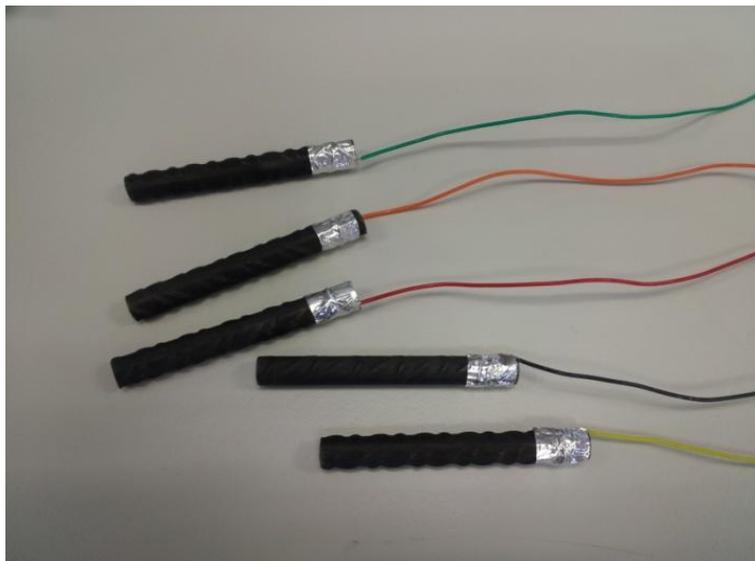


Fig. 5.3. Electrodo con el cableado incorporado y fijado.

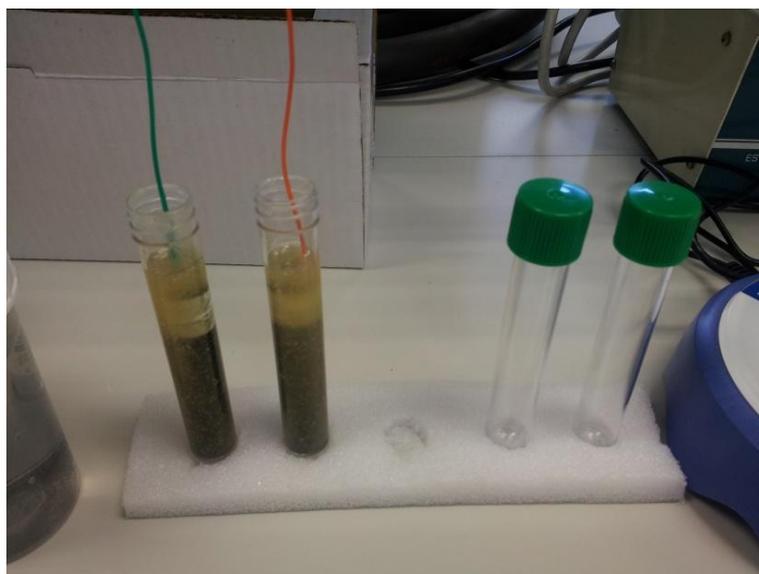


Fig. 5.4. Proceso de vertido de resina en los moldes.

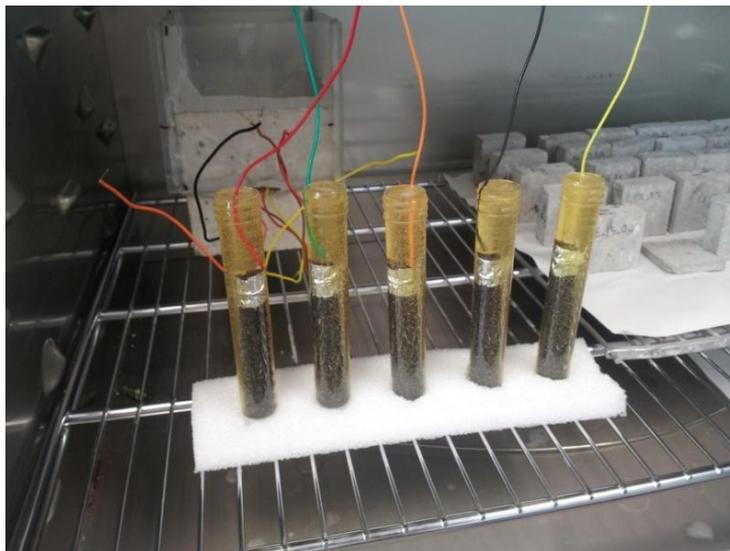


Fig. 5.5. Vertido de resina completo, y en proceso de curado en horno.



Fig. 5.6. Electrodo terminado y preparados para los ensayos.

5.2.3. Técnicas electroquímicas empleadas para la fijación de los compuestos

Para la creación de las monocapas inhibidoras se han estudiados tres tipologías de fijación diferentes, comprobándose posteriormente su efectividad en función de los compuestos inhibidores empleados.

Por un lado, una de las técnicas no implica ninguna modificación externa del proceso natural de adhesión química que provoca la atracción de cargas opuestas: fijación natural (electrodo inmerso directamente en la disolución del compuesto activo). Por otro lado, las otras dos técnicas estudiadas sí que suponen una alteración externa de dicho fenómeno, bien fijando el compuesto mediante la aplicación de una tensión constante (electrólisis) o induciendo su fijación mediante barridos voltamétricos cíclicos.

5.2.3.1. Fijación natural

El seguimiento del proceso natural de fijación, que aporta datos sobre la evolución del potencial de E_{corr} en función del tiempo, se ha realizado utilizando un amplificador operacional OPA129P, con alta impedancia de entrada ($10^{15} \Omega$) en configuración de búfer, y un filtro de paso bajo activo para evitar las interferencias de la red eléctrica.

Para la adquisición de los datos se utilizó una tarjeta ADLINK, modelo PCI9112, insertada en un ordenador personal y controlada mediante el software de VEE-Pro^{®7}, con una resolución de $\pm 0,61$ mV. El electrodo de referencia empleado fue SCE.

⁷ Gil L, Potentiometric electronic tongue design built with metallic and thick film electrodes for complex media analysis, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia (2006).

Para cada disolución, los potenciales de los cuatro electrodos se midieron y registraron durante 15 horas, a intervalos de un minuto entre datos consecutivos, con el fin de poder establecer el tiempo de exposición necesario para la obtención de un valor de E_{corr} constante. Todas las mediciones se realizaron bajo aire sintético (79% N_2 , 21% O_2) a una temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Después de cada experiencia, los electrodos se lavaron con agua destilada y se introdujeron en una de los medios seleccionados de trabajo para la realización del análisis electroquímico de Tafel.

En la Fig. 5.7 puede observarse el montaje de los equipos para las medidas de E_{corr} . Se puede observar la jaula de Faraday, el equipo de potenciometría multicanal, la celda de ensayo termostática y la llave de corte del circuito de aporte de aire sintético.



Fig. 5.7. Montaje para la generación de la monocapa con el método natural.

5.2.3.2. Fijación del inhibidor mediante electrólisis galvanostática

A través de una fuente de alimentación Promax, modelo Power Supply FAC-363B, se aplicó un flujo de intensidad de corriente constante de $0,5 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$, con un rango de tiempos en la duración total del proceso entre 10 y 120 minutos: 10', 15', 20', 30', 60', 90' y 120'. Durante la experiencia de fijación, la disolución se encontraba en movimiento empleando un agitador magnético. La Fig. 5.8 muestra un esquema del proceso de electrólisis.

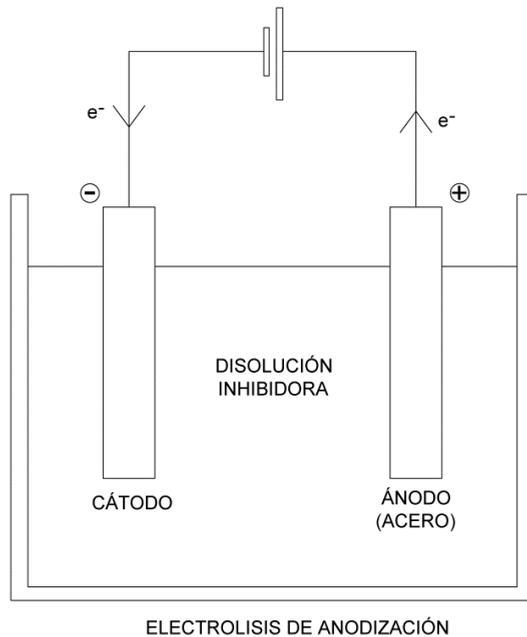


Fig. 5.8. Detalle de la celda de electrólisis. Fuente propia.

Para poder controlar las variables que pueden afectar al proceso, se incorporó un multímetro en serie que permitió modificar y controlar el potencial aplicado para que la respuesta de intensidad fuera la establecida. En la Fig. 5.9 se puede observar el montaje del procedimiento de electrolisis realizado.

Después de cada experiencia, los electrodos se lavaron con agua destilada, quedando disponibles para la medición de los parámetros de corrosión mediante el método de Tafel.



Fig. 5.9. Montaje de componentes para el procedimiento de electrolisis.

5.2.3.3. Fijación mediante ciclos voltamétricos

Todo el proceso se realizó utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT 100 (EcoChemie, NL). El rango de potencial aplicado durante la voltametría cíclica se estableció entre 0,5 y 1,1 V, con una velocidad de barrido de 50 mV/s². En todos los casos, se aplicaron un total de 15 ciclos voltamétricos consecutivos.

La Fig. 5.10 incorpora la variación de la intensidad de corriente a lo largo de los ciclos voltamétricos aplicados sobre cada uno de los electrodos en estudio (líneas verde, roja y naranja). Se aprecia que tras cada ciclo realizado, se produce una

importante reducción de las intensidades generadas en los electrodos, indicando un probable proceso de pasivación. Después de cada experiencia, los electrodos se lavaron con agua destilada. Tras este proceso, los electrodos ya se encontraban dispuestos para la medición de los parámetros de corrosión mediante el método de Tafel.

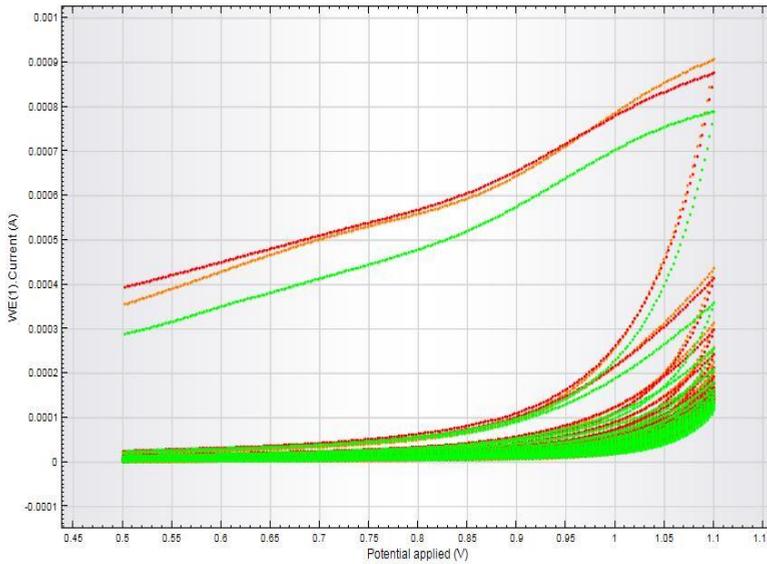


Fig. 5.10. Comportamiento de tres electrodos diferentes (líneas roja, verde y naranja) durante la aplicación de quince ciclos voltamétricos consecutivos.

5.2.4. Técnica electroquímica: método de Tafel

El barrido de potenciales se realizó en dos fases: en la primera se realizó un barrido catódico partiendo desde el valor de E_{corr} hasta -140 mV, y una segunda fase de barrido anódico desde el E_{corr} hasta un valor $+140$ mV. En ambas fases se estableció una velocidad de barrido de $0,5$ mV/s. Los segmentos lineales de Tafel se

extrapolaron hasta su punto de intersección, permitiendo obtener el potencial de corrosión (E_{corr}) y la intensidad de corriente de corrosión (I_{corr})^{8,9}. Posteriormente, se procedió a la normalización del valor de I_{corr} , en función de la superficie de los electrodos (cm^2), obteniéndose la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos, compuesta por un contraelectrodo de platino, una referencia de calomelanos saturado (SCE) y el electrodo de trabajo descrito anteriormente. La celda de ensayo, que disponía de aire sintético (79% N_2 , 21% O_2) y una temperatura constante de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ empleando un termocriostato PolyScience 9106), se introdujo en una jaula de Faraday para evitar la posible distorsión provocada por ruido eléctrico.

Una vez generadas las monocapas en los electrodos, todas las mediciones se realizaron en disoluciones de KNO_3 0,1M a pH 9, con el fin de disponer de un medio adecuado para realizar los estudios de corrosión con un valor de fuerza iónica constante y la suficiente conductividad eléctrica que permitiera los fenómenos de polarización necesarios.

⁸ McCafferty E, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, Corros. Sci. 47 (2005) 3202-3215.

⁹ Amin MA, Khaled KF, Fadl-Allah SA, Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – experimental and theoretical studies, Corros. Sci. 52 (2010) 140-151.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Fijación natural

Todos los compuestos orgánicos se estudiaron a pH 9 y 11. De cada disolución se realizaron cuatro mediciones, tomando como resultado del ensayo la media de los cuatro valores obtenidos. La Fig. 5.11 muestra la variación del potencial de corrosión (E_{corr} vs. tiempo) en las diferentes disoluciones estudiadas.

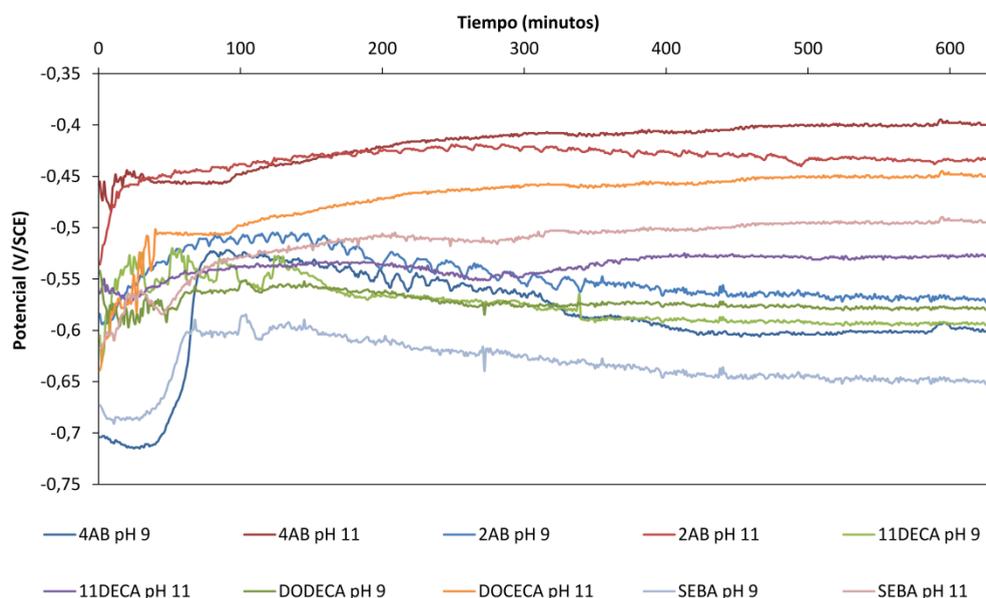


Fig. 5.11. Valor promedio del E_{corr} con diferentes disoluciones y valores de pH.

En todas las experiencias se puede apreciar como el potencial de los electrodos tiende a estabilizarse en el rango de tiempo entre 500 y 600 minutos. Se considera que la estabilidad final del potencial E_{corr} de cada sistema está asociada a la finalización del proceso de recubrimiento superficial del electrodo por el agente inhibidor. Con este análisis se concluye que es necesaria una inmersión aproximada

de 10 horas en la disolución para poder suponer la existencia de una monocapa estable.

Una vez los electrodos alcanzaron dicho estado, y tras un lavado de los mismos con agua destilada para eliminar los restos de disolución inhibitora, se introdujeron en la disolución de estudio de KNO_3 0,1M a pH 9.

La Fig. 5.12 incluye los valores promedio de E_{corr} obtenidos tras la realización de la técnica de Tafel, donde el eje X indica el valor de pH de la disolución en la fase de realización de las monocapas (9 u 11).

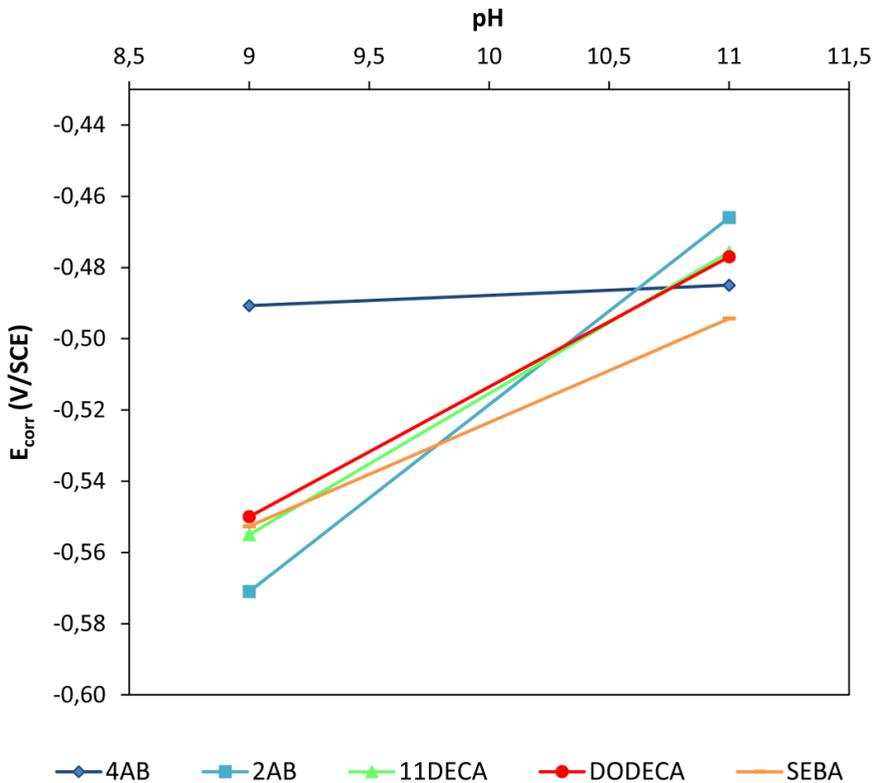


Fig. 5.12. Valor promedio de E_{corr} en disolución de KNO_3 0,1M a pH 9.

Observando los valores a pH 11, se puede comprobar que, en todos los compuestos estudiados a excepción del 4AB, se produce una reducción de potencial próxima a 80 mV cuando se comparan con los valores de potencial de cada compuesto a pH 9. No ocurre el mismo comportamiento con el 4AB, donde la reducción es exigua.

Por otro lado, en la Fig. 5.13 se pueden observar los valores promedio de i_{corr} obtenidos. En este caso sí que se pueden apreciar mayores diferencias, observándose valores de i_{corr} entre $1,70 \mu A/cm^2$, en el caso de SEBA a pH 9, y $1,32 \mu A/cm^2$, para el 4AB a pH 11. También se aprecia que en tres de los compuestos estudiados (DODECA, 4AB y 2AB) se obtienen menores valores de i_{corr} cuando se han utilizado disoluciones más alcalinas para la generación de las monocapas, obteniéndose el comportamiento contrario para las disoluciones 11DECA y SEBA.

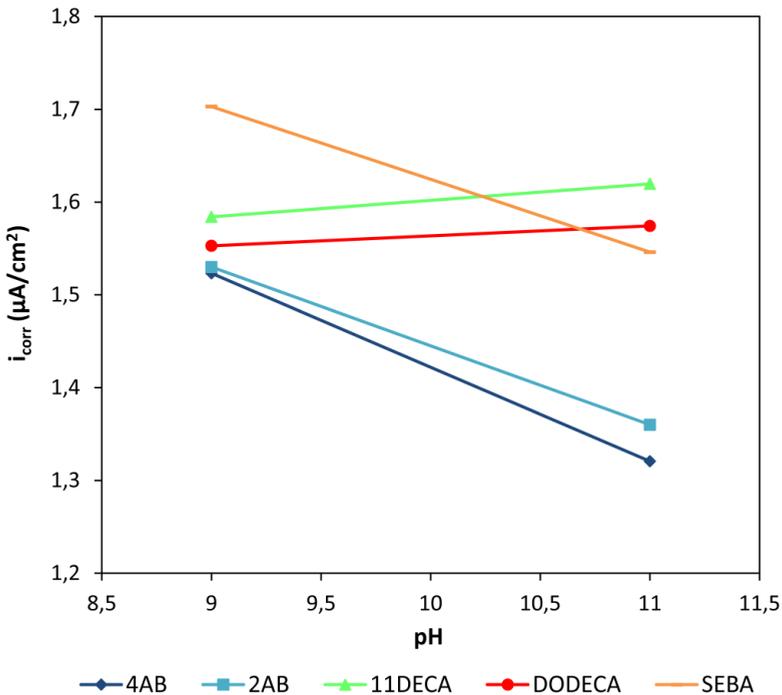


Fig. 5.13. Valor promedio de i_{corr} en disolución de KNO_3 0,1M a pH 9.

La conclusión de esta técnica de fijación es una mayor eficiencia, como inhibidor de la cinética de corrosión, de los procedimientos que incluyen los compuestos 2AB y 4AB a pH igual a 11.

5.3.2. Fijación mediante electrólisis

Se sometió, a grupos de cuatro electrodos inmersos en cada una de las disoluciones, al paso de corriente con el objetivo de modificar el potencial natural de cada uno de ellos. Este valor fue en todo momento de $0,5 \pm 0,1$ mA/cm². El único parámetro modificable en cada experiencia fue la duración del proceso, aplicándose tiempos de 10, 15, 20, 30, 60, 90 y 120 minutos.

Todos los electrodos, una vez finalizado el proceso de electrólisis y sin restos de disolución inhibidora, se estudiaron mediante la técnica de Tafel en una disolución de KNO₃ 0,1M a pH 9.

En la Fig. 5.14 se muestran los valores de i_{corr} de los electrodos inmersos en la disolución con el compuesto 2AB. Los valores obtenidos se encuentran entre 2,28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, cuando la electrólisis se ha realizado durante 10 minutos a pH 9, y 1,20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, con 120 minutos a pH 11. Se observa que, en todos los casos, se obtienen menores valores de i_{corr} cuando aumenta el valor de pH de la disolución base del proceso de electrólisis.

Se concluye que es necesario un procedimiento con un pH fuertemente alcalino (11) y una duración prolongada de fijación y formación de la monocapa (120 minutos), para alcanzar las mayores eficiencias tras el proceso.

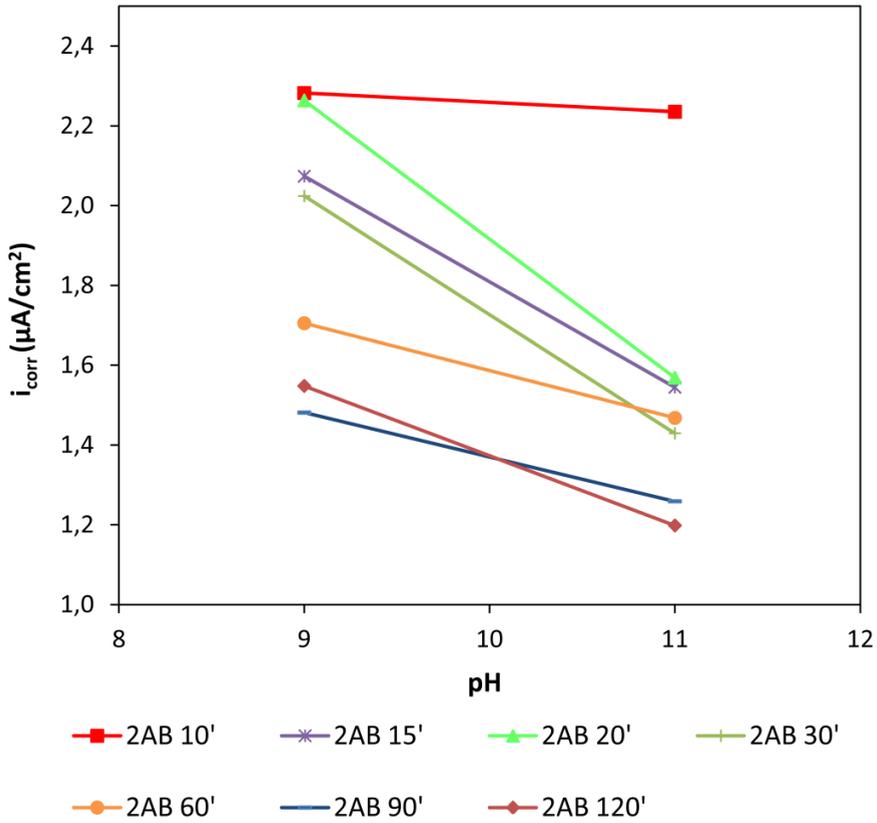


Fig. 5.14. Valor promedio del i_{corr} tras el proceso de electrólisis con 2AB.

La Fig. 5.15 incluye los valores de i_{corr} obtenidos cuando se estudia el compuesto 4AB. Los valores se encuentran entre $2,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, obtenido tras un proceso de 20' a pH 9, y $1,06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, con 120' a pH 11. Como anteriormente sucedía, se observa que, en todos los casos menos con el tratamiento de 10 minutos a pH 9, se obtienen menores valores de i_{corr} cuando se aumenta el valor de pH de la disolución.

También en este caso, se infiere que es necesario un procedimiento con un pH fuertemente alcalino (11) y un proceso largo de aplicación (120 minutos).

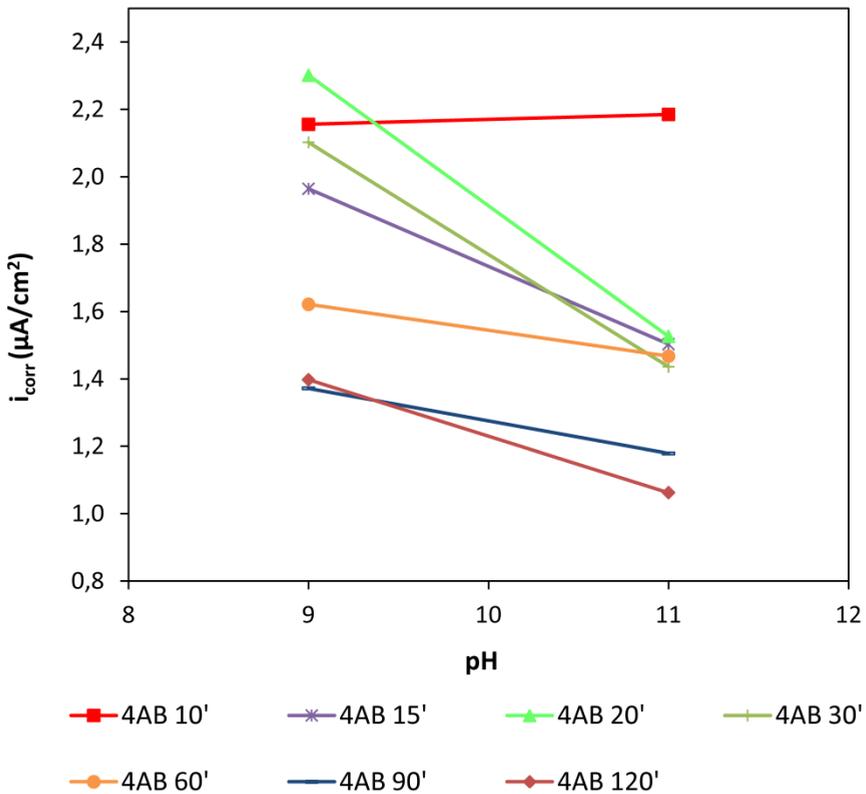


Fig. 5.15. Valor promedio del i_{corr} tras el proceso de electrólisis con 4AB.

La Fig. 5.16 incorpora los valores de i_{corr} cuando se estudia el compuesto 11DECA. Los valores obtenidos se encuentran entre $2,58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, tras un proceso de 10' a pH 9, y $1,44 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, con 90' a pH 11. En todos los casos existe una acusada reducción de i_{corr} cuando el pH es igual a 11. Con estos compuestos se obtienen buenos resultados con tiempos medios y altos.

Los mejores resultados se obtienen a pH 11 y una duración media del proceso de aplicación (entre 20' y 90'). Se debe proceder a la comparación con el resto de compuestos estudiados para valorar la efectividad y el grado de eficiencia.

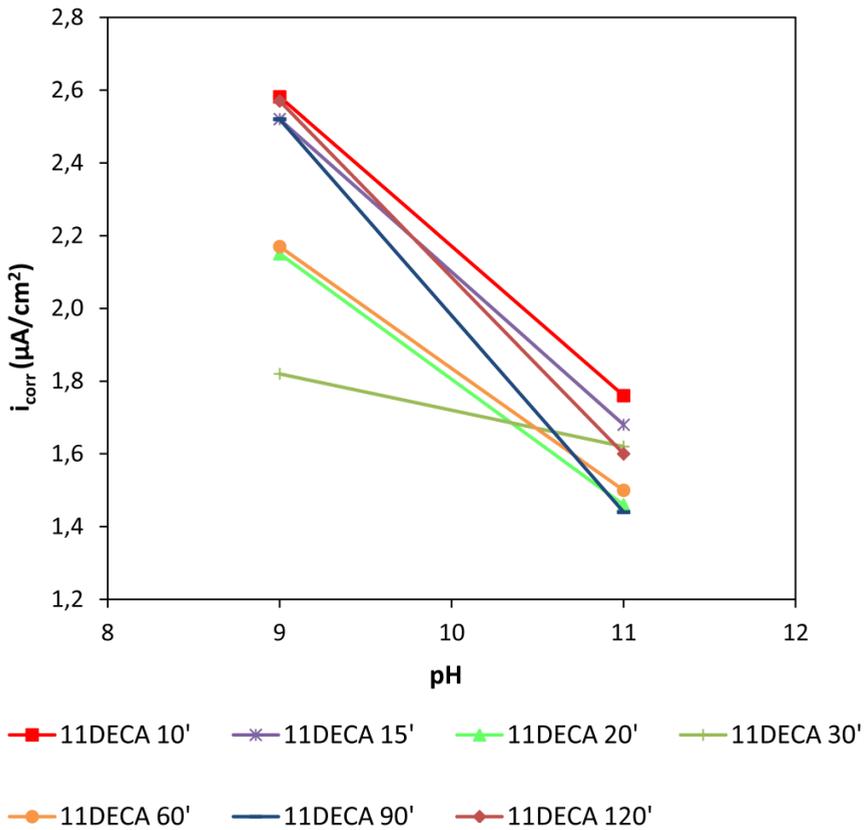


Fig. 5.16. Valor promedio del i_{corr} tras el proceso de electrólisis con 11DECA.

La Fig. 5.17 incluye los valores de i_{corr} cuando se estudia el compuesto DODECA. Los valores se encuentran entre $3,00 \mu A/cm^2$, obtenido con un proceso de 10' a pH 9, y $1,39 \mu A/cm^2$, con 30' a pH 11. En todos los casos existe una importante reducción de la cinética de corrosión a pH 11. Se observa que los tiempos intermedios (30' y 60') son los más adecuados.

Sigue siendo 11 el valor de pH más adecuado y, en este caso, los tiempos intermedios de proceso son los idóneos. Este aspecto le otorga ventaja ya que, a

igualdad de eficiencia, una menor duración del proceso de electrólisis implica un menor consumo eléctrico y, por consiguiente, una mayor eficiencia energética.

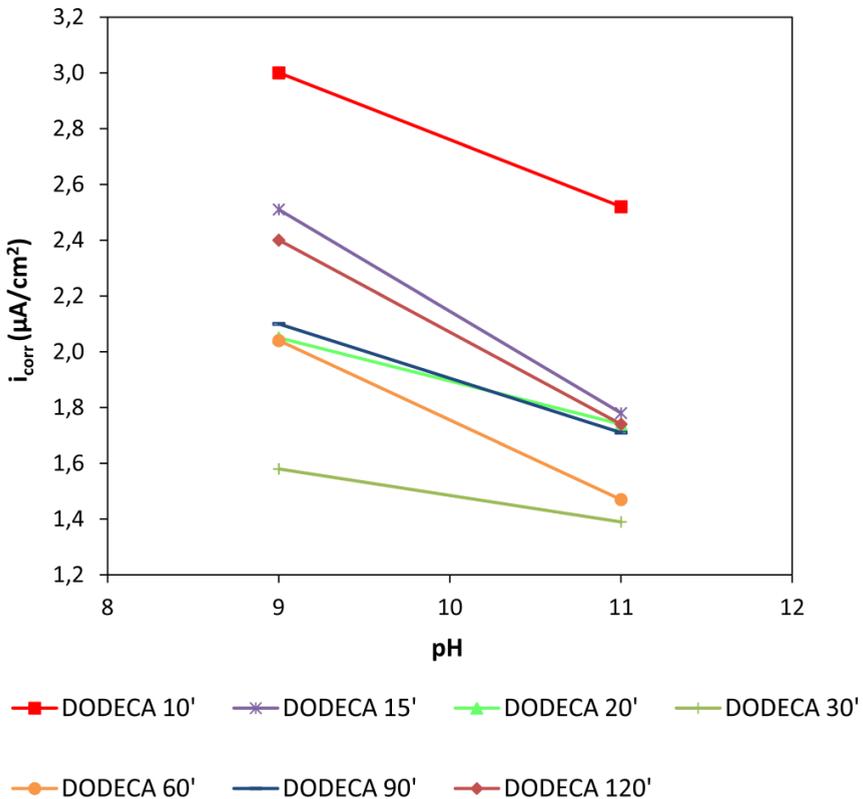


Fig. 5.17. Valor promedio del i_{corr} tras el proceso de electrólisis con DODECA.

La Fig. 5.18 muestra los valores de i_{corr} cuando estudia el compuesto SEBA. Los valores obtenidos se encuentran entre $2,70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, con un proceso de 10' a pH 9, y $1,61 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, con 30' a pH 9. Con este compuesto se obtiene comportamientos diferentes a los anteriormente descritos ya que en unos casos aumenta la cinética de corrosión con el pH y en otros decrece.

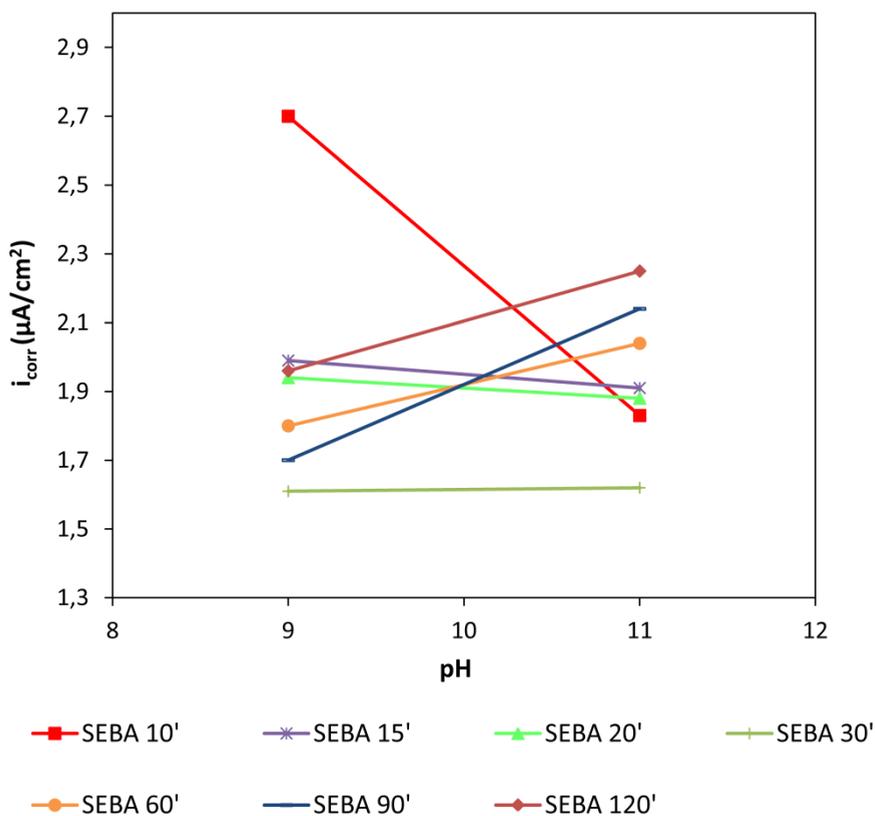


Fig. 5.18. Valor promedio del i_{corr} tras el proceso de electrólisis con SEBA.

Contrariamente a lo indicado con el resto de compuestos, el procedimiento idóneo implica un pH menos alcalino (9) y un tiempo de duración intermedio (30'). Un pH menos alcalino supone la utilización de menor cantidad de NaOH para el ajuste de las disoluciones, lo que puede traducirse en una ventaja a la hora de competir con el resto de compuestos.

Una vez analizados los compuestos por separado, se procede al análisis comparativo del conjunto, permitiendo determinar el compuesto más adecuado, así

como las variables de su procedimiento de fijación. La Fig. 5.19 incorpora los valores de i_{corr} obtenidos con todos los compuestos estudiados.

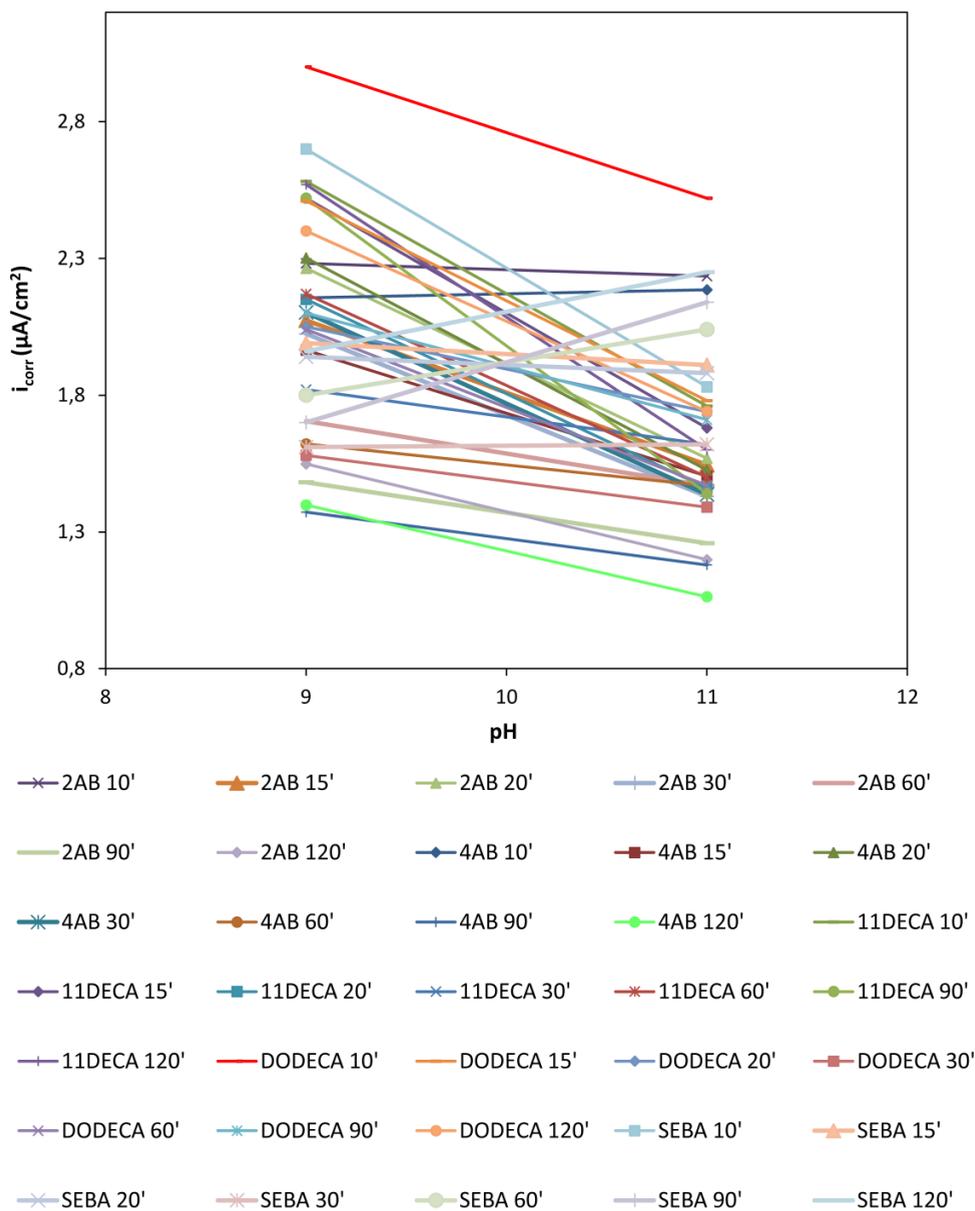


Fig. 5.19. Valor promedio del i_{corr} en disolución de KNO_3 0,1M a pH 9 de todos los compuestos.

Los cuatro compuestos que tienen un mejor comportamiento inhibitor de la corrosión son los que incorporan 2AB o 4AB, con tiempos de duración entre 90' y 120', y un pH igual a 11. Hay que indicar que, si se comparan solo los valores a pH 9, también son estas combinaciones las que reducen más la cinética del proceso corrosivo en dicho valor de pH.

Para concluir este apartado, se establece como compuesto más adecuado el 4AB con una disolución a pH 11 y una duración del proceso de electrólisis de 120'. Debido a la importante diferencia de resultados observada, no se consideran otros parámetros de comparación como pueden ser el pH, para obtener disoluciones más económicas, o la duración del proceso, que influiría en la eficiencia energética del procedimiento.

5.3.3. Fijación mediante ciclos de voltametría

El rango de potencial aplicado se estableció entre 0,5 y 1,1 V, con un total de 15 ciclos voltamétricos consecutivos a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Se establecieron tres valores de pH: el inicial de cada disolución, cuyos valores están recogidos en la Tabla 5.2, y los valores de pH utilizados con las anteriores técnicas (9 y 11).

Tabla 5.2. Valor de pH inicial de cada disolución.

	pH inicial
2AB	3,65
4AB	3,45
11DECA	7,60
DODECA	4,42
SEBA	3,75

Una vez los electrodos se consideraron estables, y sin restos de líquido inhibitor en la superficie, se introdujeron en la disolución de medición.

La Fig. 5.20 incluye los valores promedio de E_{corr} obtenidos tras la realización de la técnica de extrapolación de Tafel. Los valores obtenidos para el pH inicial, que son diferentes para cada disolución, se grafían el mismo eje vertical para facilitar la interpretación y comprensión de los resultados.

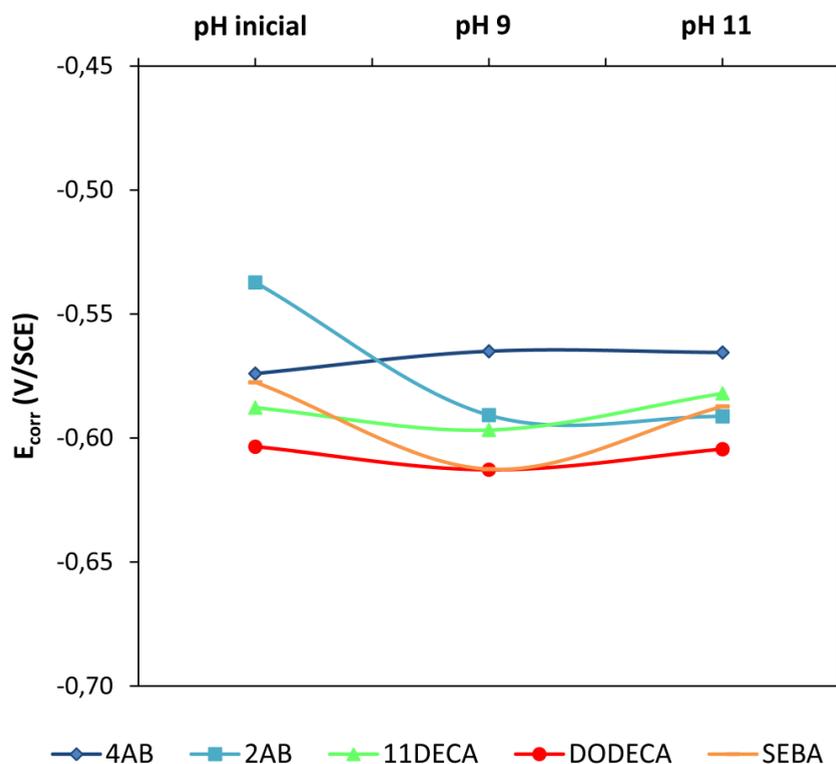


Fig. 5.20. Valor promedio del E_{corr} en disolución de KNO_3 0,1M a pH 9.

Se observa claramente la reducida variación de los valores de E_{corr} obtenidos en tres de los cinco compuestos estudiados, siendo esta variación más significativa en las disoluciones que incorporan 2AB o SEBA.

Comparando con los valores obtenidos con la primera técnica estudiada, que utilizaba un proceso natural no modificado ni condicionado, los datos actuales son, en todos los casos, más electronegativos. La mayor diferencia observada se encuentra en las disoluciones a pH 11, donde las diferencias llegan a ser cercanas a los 100 mV. El factor tiempo entre las dos técnicas es muy diferente, de 10 horas a unos minutos, lo que evidentemente implica que ambas técnicas de trabajo aporten distintos resultados.

Esta técnica no resulta muy adecuada, a priori, ya que el objetivo es la generación de monocapas inhibidoras con las que generalmente se alcanza un potencial más electropositivo².

La Fig. 5.21 muestra los valores promedio de i_{corr} normalizados aportados por todas las disoluciones estudiadas. Se puede observar un comportamiento heterogéneo y asimétrico entre los valores mostrados por cada compuesto, obteniéndose valores entre 2,30 y 4,65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Los compuestos 2AB y 4AB muestran menores tasas de corrosión cuando las disoluciones tienen el del pH inicial, reduciéndose con pH igual a 9 y, nuevamente, aumentando ligeramente para pH 11. Se puede establecer, a la vista de los resultados, que con estos dos compuestos se obtienen los menores valores de i_{corr} . Con el compuesto SEBA se observa un comportamiento similar, pero con un mayor gradiente en la variación de i_{corr} . No ocurre lo mismo con el otro compuesto de similar tipología, DODECA, donde la menor cinética de corrosión se produce a pH 9.

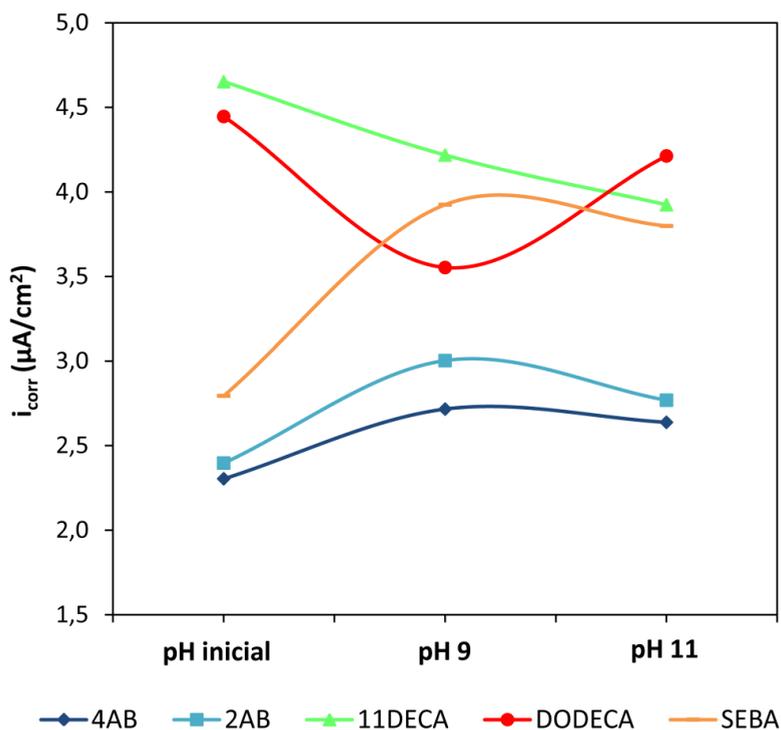


Fig. 5.21. Valor promedio del i_{corr} en disolución de KNO_3 0,1M a pH 9.

Cuando se analiza el compuesto 11DECA, se observa un comportamiento distinto a los anteriores. La velocidad de corrosión decrece a medida que aumenta el valor de pH, con lo que la monocapa más eficiente, en términos de capacidad inhibitoria, se obtiene para un pH igual a 11.

La conclusión de este apartado se puede establecer en el aporte de mejores resultados para los compuestos 2AB y 4AB. Cabe destacar que este comportamiento ya ha sido observado, previamente, con las anteriores técnicas estudiadas. Para poder indicar la técnica más adecuada es necesario comparar conjuntamente todos los datos de i_{corr} obtenidos con las tres técnicas empleadas.

5.3.4. Análisis comparativo de técnicas

En este último apartado del capítulo se procede al análisis conjunto de los valores de i_{corr} obtenidos con todas las técnicas. Únicamente se han incluido los datos aportados por los compuestos 2AB y 4AB ya que, como se ha podido comprobar, han resultado ser los más eficientes para las tres técnicas analizadas. Por otra parte, se han añadido al estudio los valores obtenidos en el capítulo anterior con las disoluciones que incorporaban fosfato y nitrito.

La Fig. 5.22 incluye los valores de i_{corr} mencionados. Se observa una elevada tasa de corrosión para los ensayos realizados tras la aplicación de la técnica de ciclos voltamétricos.

En ninguno de los valores de pH analizados se obtiene una reducción comparable con el resto de técnicas. En todos los casos, se dan los mejores resultados cuando el pH es igual a 11, aunque la magnitud en las tasas de reducción de i_{corr} son asimétricas. Se puede observar como los valores obtenidos con el compuesto 4AB, con la técnica de electrólisis y duración de 120', es la que aporta mayor eficiencia en la inhibición, quedando muy próxima a los valores indicados para fosfatos o nitritos a pH 11.

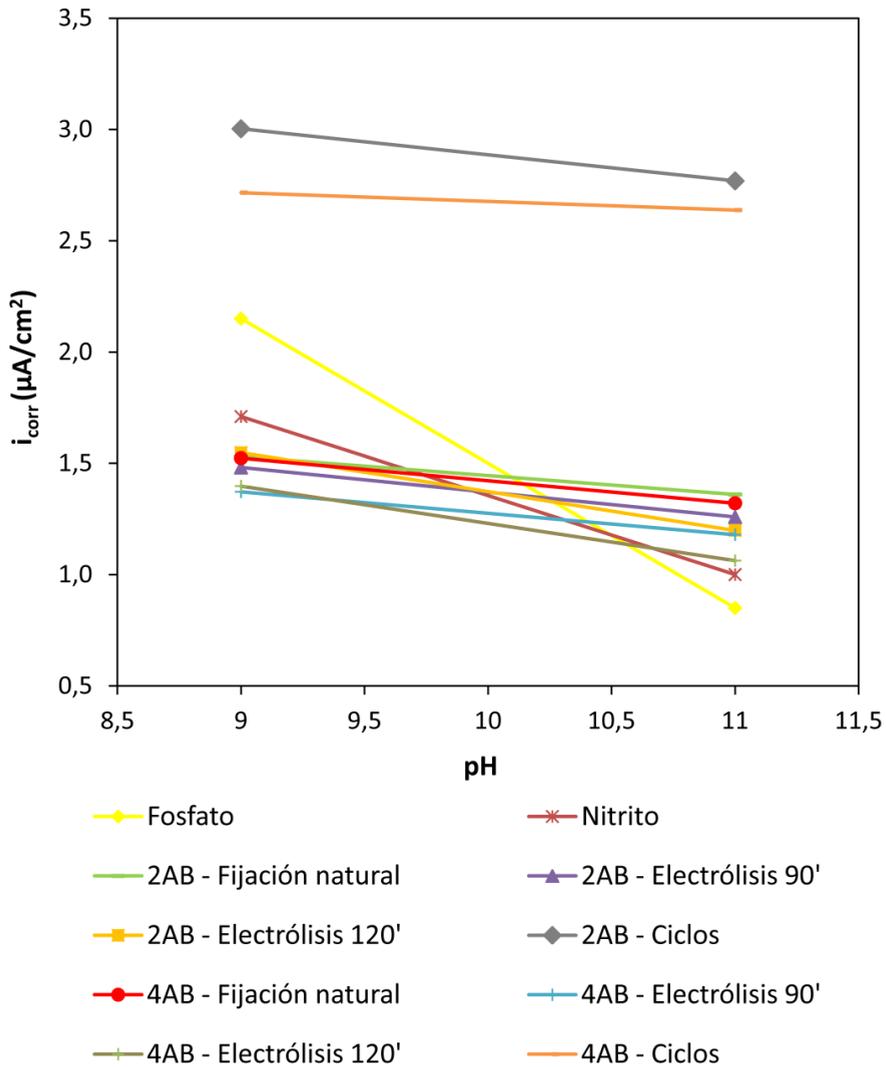


Fig. 5.22. Detalle de la comparación del valor promedio del i_{corr} obtenido.

Lo comentado anteriormente se puede comprobar de una forma cuantitativa mediante los valores de eficiencia (η) incluidos en la Tabla 5.3. Estos valores se han obtenido mediante la comparación respecto al valor de i_{corr} de la disolución que

únicamente contenía KNO_3 0,1M a pH 9, comentada en el capítulo anterior, y utilizando la siguiente ecuación^{10,11,12}:

$$\eta\% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (5.1)$$

donde i_{corr}^0 e i_{corr} son las densidades de corriente de corrosión en ausencia y en presencia de inhibidores, respectivamente.

Analizando cada una de las técnicas se puede concluir:

- La técnica de formación de la monocapa mediante fijación natural aporta tasas de eficiencia con valores entre el 78,54 y el 81,58%. Se constata un mejor comportamiento para los tratamientos realizados con disoluciones a pH 11.
- La técnica de electrólisis presenta valores comprendidos entre el 79,23 y el 85,10%, mostrando un mejor comportamiento para los tratamientos realizados con disoluciones a pH 11 y duración de 120'.
- Los resultados obtenidos mediante la técnica de ciclos voltamétricos, para todos los casos, indican la menor eficiencia, aportando valores de eficiencia entre el 61,17 y el 57,88%.

¹⁰ Mansfeld F, Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, Corrosion 29 (1973) 397-402.

¹¹ Chen ZY, Li LJ, Zhang GA, Qiu YB, Guo XP, Inhibition effect of propargyl alcohol on the stress corrosion cracking of super 13Cr steel in a completion fluid, Corros. Sci. 69 (2013) 205-210.

¹² He X, Jiang Y, Li C, Wang W, Hou B, Wu L, Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline on AA5052 in 1.0M HCl solution, Corros. Sci. 83 (2014) 124-136.

- Aunque muy próximos, ninguna técnica alcanza los valores de i_{corr} aportados por las disoluciones de fosfato y nitrito a pH 11 (valores de eficiencia del 88,08 y 85,57%, respectivamente).

Tabla 5.3. Valores de eficiencia (η) obtenidos con cada técnica.

Compuesto	Técnica	pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	η (%)
Fosfato		9	2,15	69,85%
		11	0,85	88,08%
Nitrito		9	1,71	76,02%
		11	1,00	85,97%
2AB	Fijación natural	9	1,53	78,54%
		11	1,36	80,93%
	Electrólisis 90'	9	1,48	79,23%
		11	1,26	82,35%
	Electrólisis 120'	9	1,55	78,29%
		11	1,20	83,20%
	Ciclos	3,65	2,40	66,39%
		9	3,00	57,88%
		11	2,77	61,17%
	4AB	Fijación natural	9	1,52
11			1,32	81,48%
Electrólisis 90'		9	1,37	80,76%
		11	1,18	83,46%
Electrólisis 120'		9	1,40	80,40%
		11	1,06	85,10%
Ciclos		3,45	2,30	67,69%
		9	2,72	61,91%
		11	2,64	63,01%

5.4. Conclusiones

Se han empleado tres técnicas diferentes para la generación de monocapas inhibitoras a partir de disoluciones que incorporan compuestos orgánicos de diferentes tipología y naturaleza. Comparando los resultados con los obtenidos en disoluciones que incluyen otros compuestos de comprobada eficiencia contra la corrosión, se ha podido comprobar la idoneidad o no de las técnicas y procedimientos en estudio. El análisis aporta las siguientes conclusiones:

- Las dos técnicas más adecuadas son la que utilizan la fijación natural y la electrólisis.
- Los mejores inhibidores son los compuestos son el 2AB y 4AB.
- El valor de pH más adecuado es 11.
- Se descarta la técnica de ciclos voltamétricos ya que no se han obtenido los objetivos previstos, alcanzándose los menores valores de eficiencia.

En la siguiente fase de estudio se realizan modificaciones de los parámetros que componen cada una de las dos técnicas seleccionadas para, de ser posible, mejorar y optimizar los valores de eficiencia alcanzados hasta este punto.

CAPÍTULO 6

**Optimización del procedimiento de fijación de monocapas
inhibidoras sobre elementos de acero**

6.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es optimizar las diferentes variables que forman parte de los procedimientos de aplicación de las dos técnicas que han dado buen resultado hasta el momento, fijación natural y electrólisis anódica, buscando mejorar los valores de eficiencia inhibitoria obtenidos. Se plantea una modificación, para cada técnica descrita, de los valores de concentración de las sustancias orgánicas inhibitorias y de los tiempos de aplicación.

Los valores de i_{corr} obtenidos se compararon con los aportados por los electrodos tratados con una disolución fosfatante ya que, como se comentó en la introducción, es uno de los principales métodos empleados actualmente para la generación de monocapas reductoras de la cinética de procesos corrosivos en metales.

6.2. Experimental

6.2.1. Preparación de muestras

El estudio de optimización se ha realizado en disoluciones de KNO_3 0,1M, con los compuestos ácido 2-aminobenzoico (2AB) o ácido 4-aminobenzoico (4AB) en diferentes grados de concentración. El pH de las disoluciones obtenidas se ajustó mediante adición de NaOH.

Se han incorporado al estudio muestras tratadas con un proceso clásico de fosfatado, con el fin de disponer de un patrón de comparación que permita evaluar objetivamente el comportamiento de los diferentes tratamientos, los métodos de trabajo empleados y la fiabilidad de las variables analizadas.

La disolución fosfatante, así como su proceso de aplicación, tienen las siguientes características¹:

- Composición: H_3PO_4 1M + MnSO_4 0,1M.
- Inmersión de los electrodos de trabajo en la disolución durante 30 minutos a una temperatura de 50°C.
- No es necesaria una limpieza previa de la superficie ya que se trata de una solución desoxi-fosfatante que produce una limpieza superficial (decapado) y, posteriormente, permite la formación de una monocapa de fosfato.

6.2.2. Electrodo de trabajo

Se emplearon los mismos electrodos descritos en capítulos anteriores. En cada experiencia se analizaron cuatro electrodos, tomando como resultado del ensayo la media aritmética de los cuatro valores obtenidos.

6.2.3. Técnica electroquímica: método de Tafel

Se empleó la técnica electroquímica de extrapolación de Tafel para la obtención de los parámetros de corrosión E_{corr} e I_{corr} .

Los potenciales de exploración se realizaron en dos fases: una fase inicial, donde el barrido se inicia en el E_{corr} hasta -140 mV, y una segunda fase, donde el barrido comienza en el E_{corr} hasta un valor por encima de +140 mV. En ambas fases, se estableció una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

¹ Onofre-Bustamante E, Olvera A, Barba A, Rodríguez FJ, Carboneras M, Álvarez M, García-Alonso MC, Escudero ML, Optimización del tratamiento de fosfatado como método de protección frente a la corrosión, Rev. Metal. 46 (2010) 360-369.

Todo el proceso se realizó utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT 100 (EcoChemie, NL). El procedimiento de trabajo es similar al utilizado anteriormente:

- Una vez realizado el tratamiento específico, se hace un ensayo sobre los electrodos inmersos en disoluciones de KNO_3 0,1M a pH 9, bajo aire sintético (79% N_2 , 21% O_2) y a una temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (usando un controlador de temperatura PolyScience 9106).
- La experiencia se realiza en el interior de una jaula de Faraday.
- La celda de estudio constaba de tres electrodos: el contraelectrodo (acero inoxidable), la referencia (calomelanos saturado - SCE) y el electrodo de trabajo.

En la Fig. 6.1 se pueden observar todos los componentes y equipos utilizados durante los ensayos electroquímicos, mientras que en la Fig. 6.2 un detalle de la celda de ensayo.



Fig. 6.1. Equipos empleados durante los ensayos.



Fig. 6.2. Detalle de la celda de ensayo de tres electrodos.

6.2.4. Optimización de técnicas para la fijación de compuestos

6.2.4.1. Fijación natural

El estudio para la optimización del método de fijación natural se ha realizado trabajando con dos nuevas concentraciones del compuesto inhibidor orgánico (0,025 y 0,050M), cuyos resultados se compararon con los obtenidos en el capítulo anterior para la concentración de 0,01M.

Previamente a la aplicación de la técnica de Tafel, se introdujeron los electrodos, previamente pulidos y desengrasados, en la disolución de estudio durante un periodo de 10 horas.

En la celda de ensayo, durante todo el tiempo de aplicación de la disolución, los electrodos estuvieron bajo atmósfera de aire sintético a una temperatura de $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, para que no se produjeran cambios en el pH de la disolución causadas por la absorción de CO_2 atmosférico. Después de cada experiencia, los electrodos se lavaron con agua destilada y, tras este proceso, ya se encontraban en condiciones adecuadas para el estudio de los parámetros de corrosión.

6.2.4.2. Fijación mediante electrólisis

Se dispuso de una fuente de alimentación Promax, modelo Power Supply FAC-363B, introduciéndose las siguientes variaciones del procedimiento:

- Concentración del compuesto orgánico: 0,025 y 0,05M.
- Tiempos de aplicación del proceso: 150', 180', 210' y 240'.

Después de cada experiencia, los electrodos se lavaron con agua destilada y, tras este proceso, se encontraban dispuestos para continuar con el estudio. Los nuevos datos obtenidos son comparados con los calculados en el capítulo anterior, donde se estudió la concentración 0,01M con tiempos desde 10 hasta 120 minutos.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Fijación natural

Todas las experiencias se realizaron a pH 9 y 11. Cada disolución se analizó en base a cuatro medidas, una por cada electrodo dispuesto, tomando como resultado del ensayo la media aritmética de los cuatro valores. La Fig. 6.3 muestra los valores de i_{corr} obtenidos.

Se aprecia que en todos los casos analizados se producen menores valores de i_{corr} con respecto a los obtenidos con la solución fosfatante. Este dato resulta muy interesante e importante ya que se está comparando con un procedimiento usual en el campo de la generación de monocapas inhibidoras. También se advierte en todas las variaciones introducidas la misma tendencia a reducirse el i_{corr} cuando el pH es más alcalino.

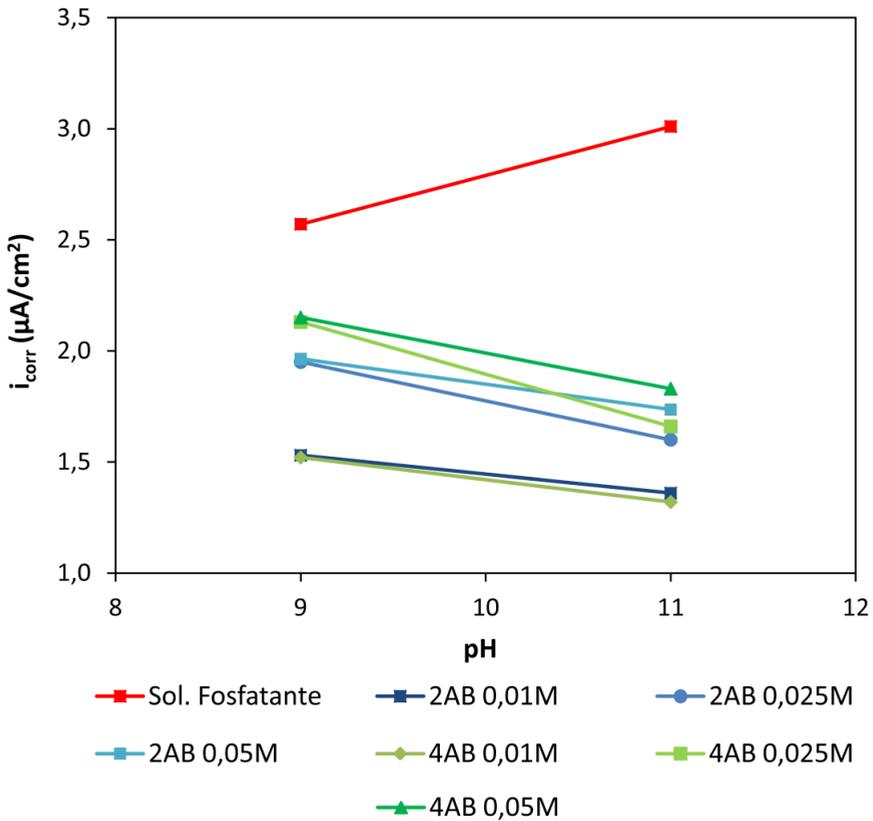


Fig. 6.3. Valor promedio de i_{corr} al optimizar el procedimiento de fijación natural.

Lo comentado anteriormente se puede analizar de una forma cuantitativa más clara y concisa mediante el análisis de los valores de eficiencia (η) incluidos en la

Tabla 6.1. Estos valores se han obtenido mediante su comparación con el dato de i_{corr} de la disolución que únicamente contenía KNO_3 0,1M a pH 9 en el capítulo 4°, que se estableció en $7,13\mu\text{A}/\text{cm}^2$, empleando también la misma ecuación²:

$$\eta\% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (6.1)$$

donde i_{corr}^0 e i_{corr} son las densidades de corriente de corrosión en ausencia y en presencia de inhibidores, respectivamente.

Tabla 6.1. Valores de eficiencia (η) obtenidos con cada variación de la concentración.

Compuesto	Concentración	pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	η (%)
Solución fosfatante		9	2,57	63,96%
		11	3,01	57,78%
2AB	0,01M	9	1,53	78,54%
		11	1,36	80,93%
	0,025M	9	1,95	72,65%
		11	1,60	77,56%
	0,05M	9	1,96	72,45%
		11	1,74	75,65%
4AB	0,01M	9	1,52	78,68%
		11	1,32	81,49%
	0,025M	9	2,13	70,13%
		11	1,66	76,72%
	0,05M	9	2,15	69,85%
		11	1,83	74,33%

² Mansfeld F, Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, Corrosion 29 (1973) 397-402.

Todas las variaciones de concentración aportan mayores tasas de eficiencia que las indicadas para la solución fosfatante, estando comprendidas entre el 69,85 y el 77,56%. No obstante, no superan la tasa obtenida con el compuesto 4AB 0,01M a pH 11 que es del 81,49%.

Como se puede comprobar, las modificaciones de la concentración aplicadas no han aportado una mayor reducción de la cinética de corrosión, no aumentando la eficiencia del proceso. Este aspecto es importante ya que no es necesario un mayor aporte de compuesto para obtener mejores resultados.

6.3.2. Fijación mediante electrólisis

Se amplió el estudio teniendo en cuenta las siguientes variaciones:

- Concentración: 0,025 y 0,050M.
- Tiempos de aplicación: 150', 180', 210' y 240'.

Los valores obtenidos se han comparado con los mostrados en el capítulo anterior, para los dos compuestos seleccionados (2AB y 4AB) y tiempos de aplicación (de 10' a 120'). Como se comprobó, estos dos compuestos aportaron los mejores valores de eficiencia del estudio.

6.3.2.1. Variación de la concentración

En primer lugar, se analizan los resultados aportados tras la variación de la concentración de los dos compuestos para, a continuación, proceder al análisis de la ampliación de los tiempos de aplicación del proceso.

Todos los electrodos, una vez finalizado el proceso de electrólisis y sin restos de disolución inhibitora, se analizaron con el método de Tafel en una disolución de KNO_3 0,1M a pH 9.

En la Fig. 6.4 se incorporan los valores de i_{corr} para cada concentración, valor de pH y tipo de inhibidor, ampliado con los nuevos valores obtenidos. En todos los casos se puede observar un valle inicial, entre los 15 y 30 minutos, producido por una menor tasa de i_{corr} en dicha zona para a continuación decrecer conforme aumenta el tiempo de aplicación del proceso. Como se puede colegir a la vista de la figura, continúan siendo las condiciones más adecuadas las que incorporan concentraciones de 0,01M y tiempos largos de proceso, entre los 90' y 120'.

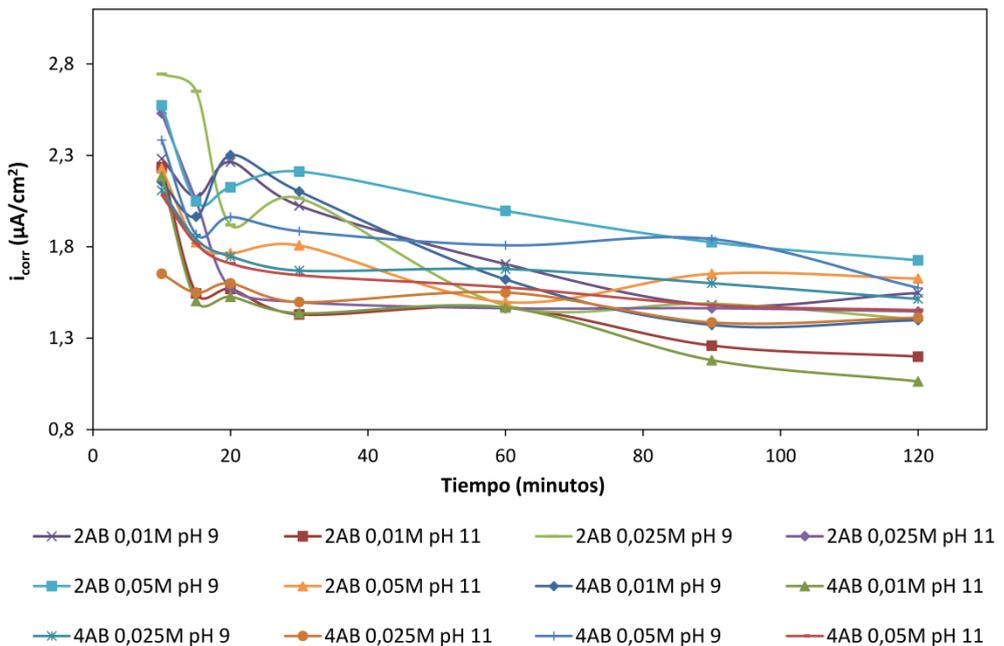


Fig. 6.4. Valor promedio de i_{corr} , con las diferentes variaciones de concentración, en KNO_3 0,1M pH 9.

6.3.2.2. Variación de la duración del proceso

Se analizó la incidencia de una ampliación del tiempo de aplicación, comprobando si se puede mejorar o no los resultados obtenidos hasta el momento, tras constatar que la concentración idónea es 0,01M. En la Fig. 6.5 se muestran los valores promedio de i_{corr} obtenidos en función del tiempo del proceso, el compuesto y el valor de pH, incluyendo los datos aportados por la solución fosfatante.

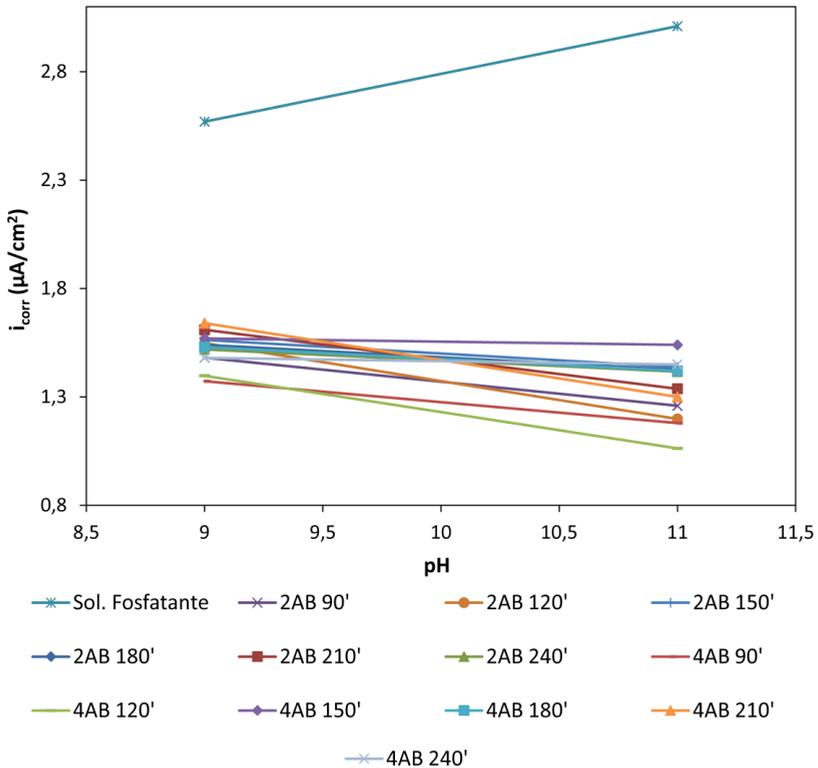


Fig. 6.5. Valor promedio de i_{corr} , con las variaciones de tiempos de aplicación, en KNO_3 0,1M pH 9.

En todos los casos, menos con los electrodos fosfatados, se observa una tendencia a mayores reducciones de la cinética de corrosión al aumentar el valor de pH de la disolución incluida en el proceso de fijación, reduciéndose los valores de

i_{corr} . El grado de variación de i_{corr} , en función del valor de pH, es desigual pero, no obstante, se sigue observando una mayor inhibición para los procesos que incluyen un tiempo de aplicación entre 90 y 120 minutos. Observando la Tabla 6.2 se puede comprobar de manera cuantitativa los niveles de eficiencia alcanzados.

Tabla 6.2. Valores de eficiencia (η) obtenidos al variar los tiempos del proceso.

Compuesto	Duración	pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	η (%)	
Solución fosfatante		9	2,57	63,96%	
		11	3,01	57,78%	
2AB	90'	9	1,48	79,23%	
		11	1,26	82,35%	
	120'	9	1,55	78,29%	
		11	1,20	83,20%	
	150'	9	1,56	78,07%	
		11	1,44	79,84%	
	180'	9	1,54	78,40%	
		11	1,43	80,01%	
	210'	9	1,61	77,42%	
		11	1,34	81,24%	
	240'	9	1,52	78,70%	
		11	1,42	80,14%	
	4AB	90'	9	1,37	80,76%
			11	1,18	83,46%
120'		9	1,40	80,40%	
		11	1,06	85,10%	
150'		9	1,57	77,98%	
		11	1,54	78,40%	
180'		9	1,53	78,54%	
		11	1,42	80,08%	
210'		9	1,64	77,00%	
		11	1,30	81,77%	
240'		9	1,48	79,24%	
		11	1,45	79,66%	

Se siguen observando valores elevados de eficiencia, comprendidos entre el 77,00 y el 81,77%, al ampliarse los tiempos del proceso, pero no superan la mayor tasa de eficiencia obtenida hasta para el compuesto 4AB a pH 11 y una duración de 120', que es del 85,10%.

Las variaciones de tiempo estudiadas no han aportado menores tasas de corrosión. Hay que tener en cuenta que cuanto mayor es la duración del proceso de electrólisis mayor es el consumo de energía, lo que provocaría el consiguiente aumento de los costes inherentes al procedimiento de protección. Como conclusión de este apartado, se establece la idoneidad de una duración del proceso de electrólisis de 120'.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado diferentes variaciones de la concentración del inhibidor en la disolución y el tiempo de aplicación de los procesos de fijación, con el objetivo de establecer los valores más adecuados (mayor eficiencia de inhibición). Las conclusiones, así como las consideraciones a tener en cuenta para los siguientes capítulos, son las siguientes:

- No se han observado mejoras con ninguna de las variaciones de concentración y tiempos planteadas.
- Los mayores niveles de eficiencia, en función de la técnica aplicada, siguen siendo los establecidos en el capítulo anterior: 81,49% para la técnica de fijación natural, con el compuesto 4AB 0,01M a pH 11, y 85,10% con el proceso de electrólisis que incorpora el mismo compuesto, concentración y valor de pH, aplicado durante 120'.

- Los mejores valores de eficiencia obtenidos con la disolución que incorpora 2AB están muy próximos a los calculados con el compuesto 4AB, por lo que también se continúa con el estudio de este compuesto.

En la siguiente fase del estudio, se analizará el comportamiento de las dos técnicas descritas en disoluciones potenciadoras del proceso corrosivo (cloruros, sulfatos y carbonatos) y en soluciones de poro, que permitan anticipar el comportamiento del acero protegido con las monocapas en situaciones reales de estructuras de hormigón.

CAPÍTULO 7

**Estudio del comportamiento de las monocapas inhibidoras
en disoluciones agresivas y soluciones de poro**

7.1. Introducción

El hormigón contiene dentro de su red interna de poros una solución altamente alcalina a la que generalmente se denomina solución de poro. Su existencia garantiza el estado de pasivación del acero embebido dentro de las estructuras de hormigón, confiándole una buena protección frente a los agentes desencadenantes de la corrosión de las armaduras¹. Dicha solución de poro está compuesta principalmente de Ca(OH)_2 acompañado de un contenido variable de NaOH y KOH ².

Como material poroso y heterogéneo, el hormigón puede sufrir ataques localizados debido a la penetración y difusión de agentes agresivos externos, como es el caso de los iones cloruro y/o sulfato. Estos iones suelen ser los principales desencadenantes del proceso de corrosión metálica³.

Dentro de la matriz cementicia, la transformación de los compuestos cálcicos en carbonatos también puede desencadenar la corrosión de las armaduras, en mayor medida cuando el pH de la disolución desciende por debajo de 9⁴.

El objetivo de este capítulo es estudiar el comportamiento de las monocapas desarrolladas en disoluciones que simulen las condiciones habituales del hormigón

¹ Pagey CL, Treadaway KWJ, Aspects of the electrochemistry of steel in concrete, *Nature* 297 (1982) 109–115.

² Garcés P, Andrade C, Saez A, Alonso MC, Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period, *Corros. Sci.* 47 (2005) 289-306.

³ Janiczachor M, Szummer A, Szlarskasmialowska Z, Electron-microprobe investigation of processes leading to nucleation of pits on iron, *Corros. Sci.* 15 (1975) 775.

⁴ Gandía JM, Monzón P, Bataller R, Campos I, Lloris JM, Principal component analysis applied to study of carbón Steel electrochemical corrosion, *Corros. Eng. Sci. Techn.* 50 (2015) 320-329.

(soluciones simuladas de poro) y en situaciones donde diferentes agentes agresivos produzcan incrementos de la cinética de corrosión.

Se han empleado diferentes soluciones de poro para realizar el estudio en un amplio rango de valores de pH: desde un valor inicial, correspondiente a un hormigón de reciente fabricación, hasta otros valores menos alcalinos que simulen hormigones carbonatados.

Se considera necesario realizar este estudio, previo a los análisis en muestras sólidas de mortero u hormigón, para poder obtener una primera aproximación al comportamiento de las armaduras de la estructura.

7.2. Experimental

7.2.1. Preparación de muestras

Los ensayos de Tafel se realizaron en nueve tipos de disoluciones diferentes:

- NaCl 0,1M, con cuatro valores de pH: 7, 9, 11 y 12,5.
- Na₂SO₄ 0,1M, a pH: 7, 9, 11 y 12,5.
- NaHCO₃, a pH: 7, 9, 11 y 12,5.
- Soluciones simuladas de poro:
 - NaOH 0,1M, KOH 0,3M, Ca(OH)₂ 0,025M y CaSO₄·H₂O (0,002M), aportando un valor de pH igual a 13,28. Se basa en la solución de poro de muestras de pasta de cemento con una relación agua/cemento igual a 0,42, tras un periodo de curado de 7 días⁵.

⁵ Poursaee A, Corrosion of Steel bars in saturated Ca(OH)₂ and concrete pore solution, Concrete Res. Lett. 1 (2010) 90-97.

- KOH 0,004M y NaOH 0,002M. El valor de pH de la disolución es 11,90.
- NaHCO₃ 0,015M y Na₂CO₃·10H₂O 0,005M, que aporta un valor de pH igual a 9,68, simulando un hormigón muy carbonatado⁶.
- Las tres soluciones de poro anteriores incorporando además NaCl 0,1M.

El pH de las disoluciones obtenidas, excepto las soluciones de poro que ya poseen el valor indicado, se ajustó mediante el aporte de NaOH. Como se puede comprobar, tanto en las disoluciones con iones agresivos como en las soluciones de poro, se estableció un rango de valores de pH que aportara situaciones variables de actividad en la superficie de los electrodos de ensayo, obteniéndose información desde una fase no activa (pH = 12,5) hasta fases con mayor cinética de corrosión.

Se han incorporado al estudio muestras previamente tratadas con un proceso de fosfatado, con el objetivo de poder disponer de un patrón de comparación que permita evaluar el comportamiento de las diferentes disoluciones y variables analizadas. La solución fosfatante, así como el proceso de aplicación, tienen las siguientes características⁷:

- Composición: H₃PO₄ 1M + MnSO₄ 0,1M.

⁶ Moreno M, Morris W, Alvarez MG, Duffo GS, Corrosión de armaduras de acero en soluciones que simulan la composición del líquido en los poros de hormigón, Jornadas SAM 2000, IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga (2000) 751-758.

⁷ Onofre-Bustamante E, Olvera A, Barba A, Rodríguez FJ, Carboneras M, Álvarez M, García-Alonso MC, Escudero ML, Optimización del tratamiento de fosfatado como método de protección frente a la corrosión, Rev. Metal. 46 (2010) 360-369.

- Inmersión de los electrodos de trabajo en la disolución durante 30 minutos a una temperatura de 50°C.
- No se realiza una limpieza previa de la superficie al tratarse de una solución desoxi-fosfatante que produce una limpieza superficial (decapado) y, posteriormente, deposita una monocapa de fosfato de manganeso.

7.2.2. Electroodos de trabajo

Se emplearon los mismos electrodos que en los capítulos precedentes. En cada experiencia se analizaron cuatro, tomando como resultado del ensayo la media aritmética de los cuatro valores.

7.2.3. Técnica electroquímica: método de Tafel

Se empleó la técnica electroquímica descrita de extrapolación de Tafel para la obtención de los parámetros de corrosión principales (E_{corr} e i_{corr}).

La variación de los potenciales de estudio se realizó en dos fases:

- Fase inicial, correspondiente al barrido anódico, donde el rango de exploración discurre desde el E_{corr} hasta -140 mV.
- Segunda fase, barrido catódico, que comienza desde el E_{corr} hasta un valor de +140 mV.
- En ambas fases, se estableció una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Todo el proceso se realizó utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT 100 (EcoChemie, NL), siendo las condiciones de trabajo las siguientes:

- Celda de ensayo con aporte de aire sintético (79% N₂ y 21% O₂) a una temperatura de $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.
- Todas las experiencias se realizaron dentro de una caja de Faraday, evitando el posible ruido eléctrico.
- Se utilizó una celda convencional de tres electrodos: elemento de acero en estudio, contraelectrodo (acero inoxidable) y referencia (calomelanos saturado - SCE).

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Estudio en disolución con cloruros

Para este estudio, se incluyen los valores obtenidos en el capítulo 2°, correspondientes a los electrodos analizados sin ningún tipo de inhibidor. El objetivo es incrementar los valores de comparación y poder establecer los valores de eficiencia de cada composición.

La Fig. 7.1 detalla los valores de E_{corr} obtenidos, mostrando su variación en función del pH. Tal y como se ha podido comprobar a lo largo de los capítulos precedentes, se observa una reducción del potencial a medida que aumenta el valor de pH. Únicamente con el análisis de los potenciales de corrosión no se pueden establecer conclusiones y diferencias de comportamiento entre las diferentes disoluciones analizadas, razón por la cual se presenta al análisis los valores de i_{corr} obtenidos, tal y como se recogen en la Fig. 7.2. Estos valores aportan mayor información sobre el comportamiento de cada disolución.

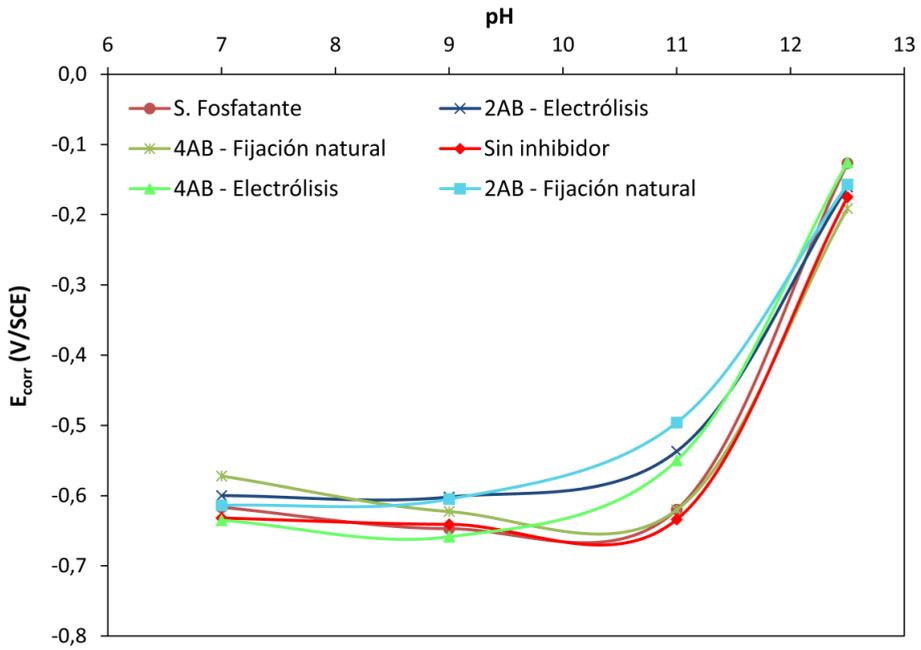


Fig. 7.1. Valor promedio de E_{corr} en disolución de NaCl 0,1M.

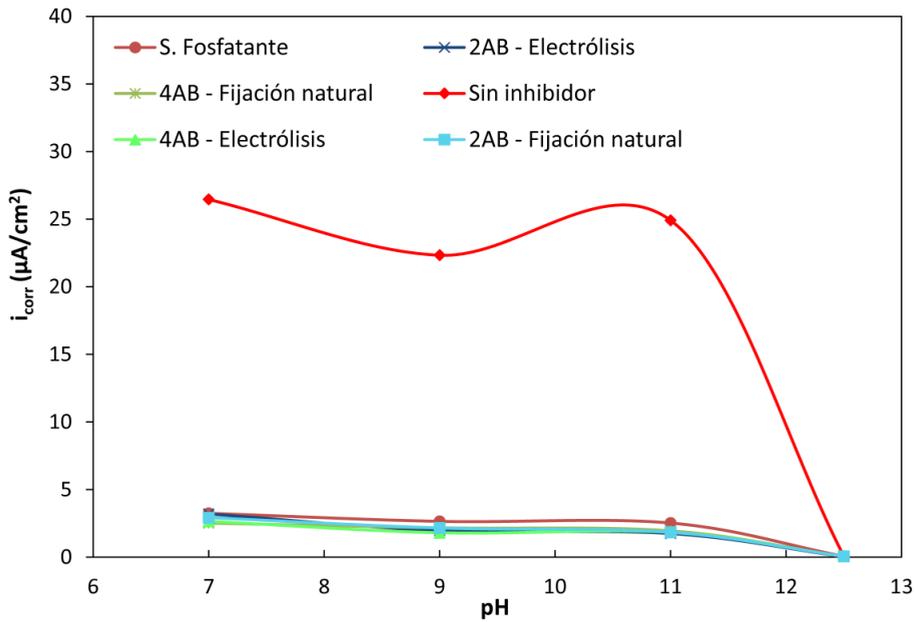


Fig. 7.2. Valor promedio de i_{corr} en disolución de NaCl 0,1M.

En general, se puede observar la gran reducción de la cinética de corrosión en todos los sistemas inhibidores analizados, en comparación con las disoluciones que no contienen inhibidor. Todos los casos se encuentran por debajo de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, incluso a pH 7, lo que indica la gran eficiencia de las técnicas y procedimientos desarrollados.

Como se ha podido comprobar en la figura, resulta conveniente proceder a un análisis más aproximado de los datos anteriormente indicados. Para ello, la Fig. 7.3 muestra el detalle de los valores que se encuentran por debajo de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Su análisis permite observar los diferentes comportamientos en función de los compuestos, las técnicas y los valores de pH.

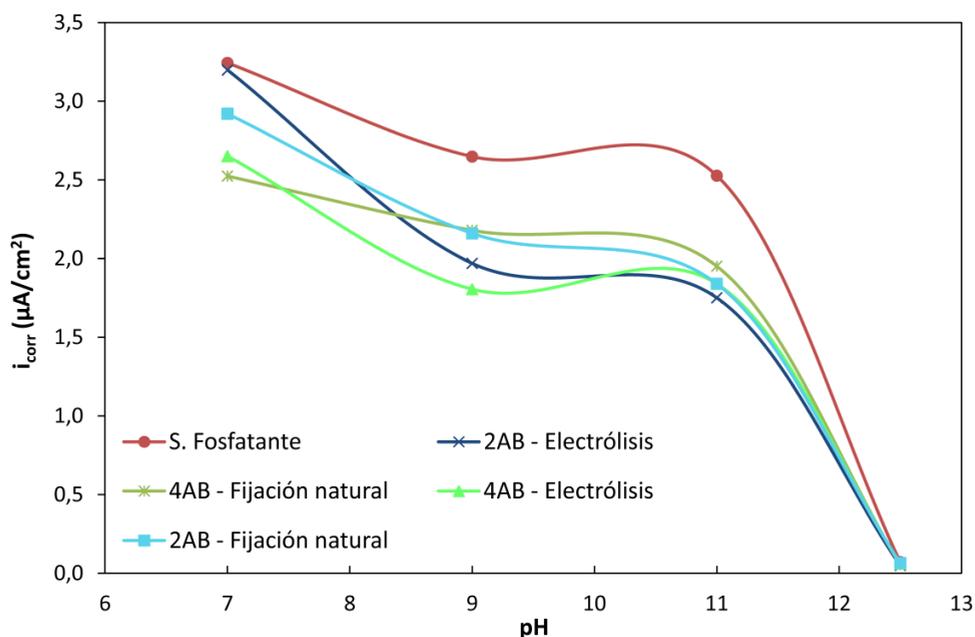


Fig. 7.3. Detalle del valor de i_{corr} en disolución de NaCl 0,1M.

Se aprecia una reducción generalizada de la velocidad de corrosión, al aumentar el pH de la disolución a valores más alcalinos. Esta reducción es moderada

entre pH 7 y 11, siendo más acusada cuando se pasa al siguiente escalón de pH (12,5). También se observa que, en todos los casos analizados, se producen menores valores de i_{corr} en comparación con los obtenidos con la solución fosfatante. Este aspecto aporta relevancia a las técnicas empleadas ya que se comparan con procedimientos asimilados y útiles en la actualidad.

Para pH 7, se puede comprobar como las dos técnicas que incorporan el compuesto 4AB aportan las dos menores tasas de corrosión. No ocurre lo mismo a pH 9, donde las mejores monocapas son las que utilizan la técnica de electrólisis con ambos compuestos (2AB y 4AB). A pH 11 no se concluyen importantes diferencias, siendo el comportamiento similar.

Una forma numérica de comprobar el grado de efectividad se muestra en la Tabla 7.1, donde se recogen los valores de eficiencia (η). Se obtienen comparando los valores de i_{corr} de cada disolución con los de las disoluciones que no contienen ningún compuesto inhibidor. Para ello, se emplea la misma ecuación de capítulos anteriores:

$$\eta\% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (7.1)$$

donde i_{corr}^0 e i_{corr} son las densidades de corriente de corrosión en ausencia y en presencia de inhibidores, respectivamente.

En todos los casos, menos los indicados para pH 12,5, los valores de efectividad son superiores al 87%, lo que representa una reducción de la cinética de corrosión muy elevada e importante.

A pH 12,5 la efectividad es menor ya que las tasas de i_{corr} son muy bajas, al comportarse como un sistema poco activo. Para este valor de pH, el habitual en cualquier mortero u hormigón convencional no carbonatado, no resulta tan necesaria la utilización de monocapas o compuestos inhibidores.

Tabla 7.1. Valores de eficiencia (%) en disolución de NaCl 0,1M.

	pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiencia (%)
Solución fosfatante	7	3,24	87,74%
	9	2,65	88,15%
	11	2,53	89,86%
	12,5	0,07	11,47%
2AB Fijación natural	7	2,92	88,96%
	9	2,16	90,33%
	11	1,84	92,61%
	12,5	0,07	18,75%
4AB Fijación natural	7	2,52	90,46%
	9	2,18	90,24%
	11	1,95	92,16%
	12,5	0,05	32,64%
2AB Electrólisis	7	3,20	87,91%
	9	1,97	91,18%
	11	1,75	92,97%
	12,5	0,05	38,80%
4AB Electrólisis	7	2,65	89,98%
	9	1,80	91,92%
	11	1,84	92,62%
	12,5	0,06	22,01%

Resulta significativo observar que los valores de eficiencia para la solución fosfatante en ningún caso alcanzan el 90%, porcentaje que sobrepasan la gran mayoría de los ensayos realizados con los electrodos que incluyen las monocapas desarrolladas en este estudio. Los dos valores más altos de eficiencia se obtienen con las técnicas que aplican electrólisis con los compuestos 2AB (92,97%) y 4AB (92,62%), a pH 11.

7.3.2. Estudio en disolución con sulfatos

Como en el caso anterior, para este estudio se incluyen los valores obtenidos en el capítulo 2º, correspondientes a los electrodos sin inhibidor, donde se analizaron diferentes composiciones en disoluciones de Na_2SO_4 0,1M. La Fig. 7.4 indica los valores de E_{corr} obtenidos.

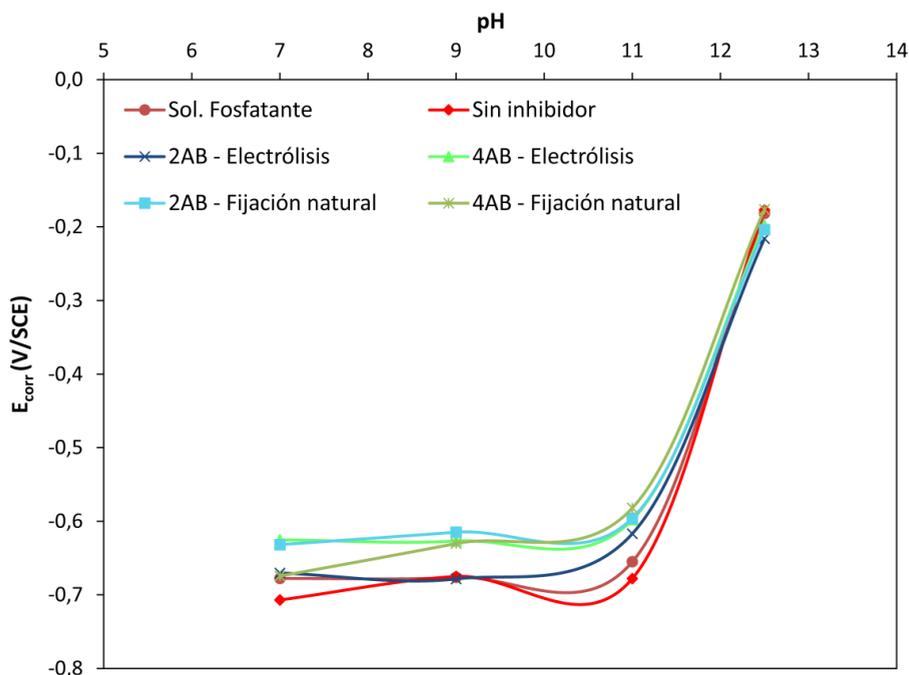


Fig. 7.4. Valor promedio de E_{corr} en disolución de Na_2SO_4 0,1M.

En esta ocasión, se observan valores de E_{corr} más electronegativos que en el anterior análisis con cloruros. Excepto para pH 12,5, donde el potencial es del orden de -0,2 V, para el resto de valores de pH los potenciales se encuentran en la franja entre -0,6 a -0,7 V.

Por lo que respecta al valor de i_{corr} (Fig. 7.5), al igual que en el caso de las disoluciones de cloruro, se observa una gran diferencia entre las disoluciones estudiadas y la que no contiene inhibidor, excepto para pH 12,5, donde las tasas de corrosión son muy bajas debido a las fases de menor actividad de los electrodos.

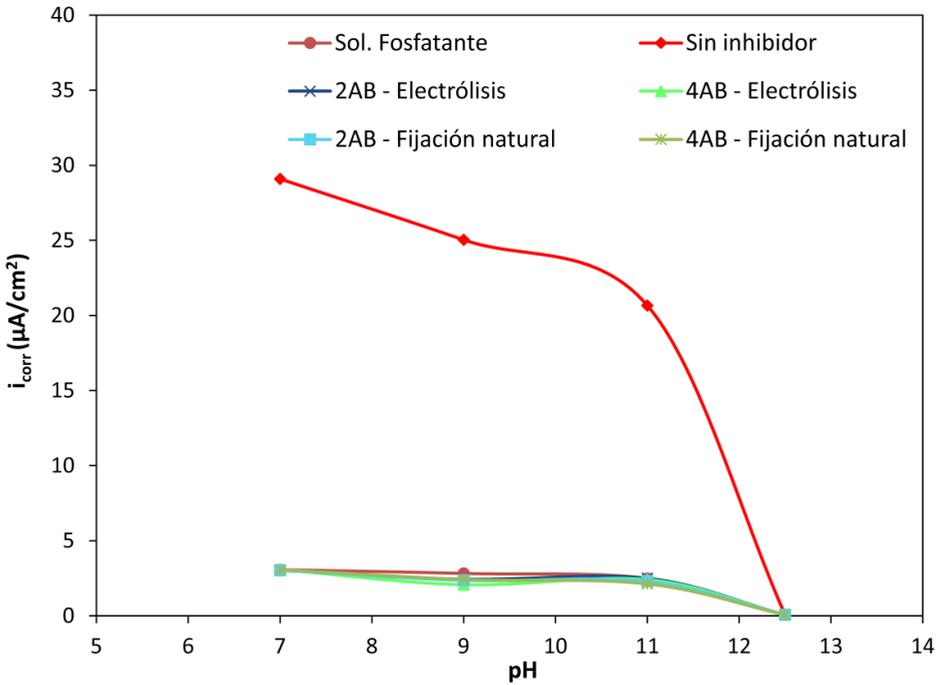


Fig. 7.5. Valor promedio de i_{corr} en disolución de Na_2SO_4 0,1M.

Continúa siendo necesario un análisis más detallado de los valores que se encuentran por debajo de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, recogidos en la Fig. 7.6.

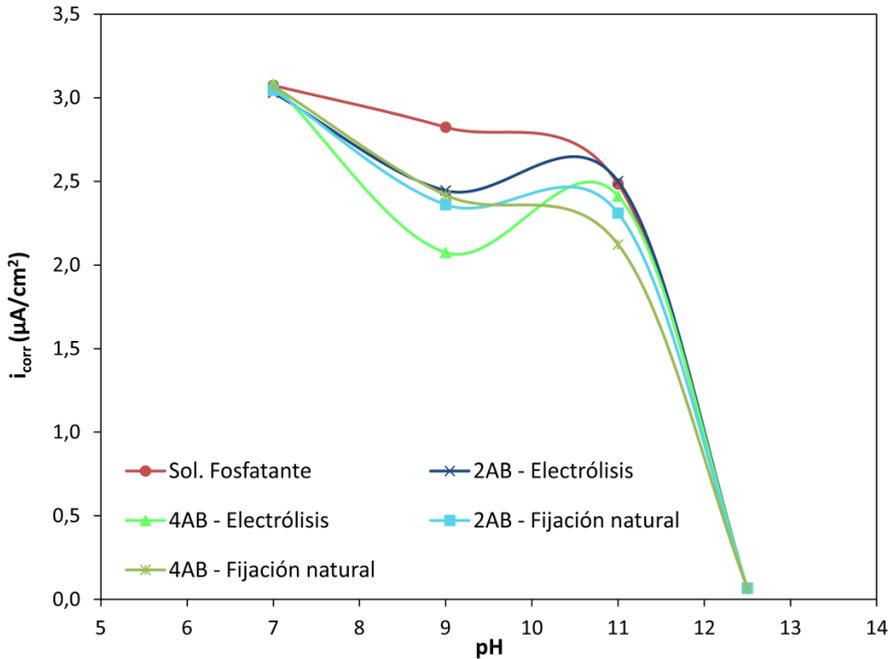


Fig. 7.6. Detalle del valor de i_{corr} en disolución de Na_2SO_4 0,1M.

Se infiere, en todos los casos, una cierta reducción de la cinética de corrosión cuando el pH pasa de 7 a 9, siendo esta disminución menos acusada con la solución fosfatante. El comportamiento es más heterogéneo cuando se observa el paso de pH 9 a 11, donde se producen comportamientos dispares. Con el análisis de las eficiencias obtenidas, estas variaciones se pueden valorar de una manera más aproximada.

Como era de esperar, las tasas de i_{corr} se reducen drásticamente cuando se pasa de pH 11 a 12,5, comportamiento, como se ha comprobado, completamente normal

y esperado. Se puede concluir que, excluyendo los datos de pH 12,5, la menor tasa de corrosión se obtiene con la técnica de electrólisis y el compuesto 4AB a pH 9. El nivel de eficiencia (η) está recogido en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Valores de eficiencia (%) en disolución de Na_2SO_4 0,1M.

	pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiencia (%)
Solución fosfatante	7	3,07	89,44%
	9	2,82	88,72%
	11	2,49	87,98%
	12,5	0,07	18,21%
2AB Fijación natural	7	3,05	89,54%
	9	2,36	90,58%
	11	2,31	88,82%
	12,5	0,07	15,88%
4AB Fijación natural	7	3,07	89,45%
	9	2,42	90,35%
	11	2,12	89,73%
	12,5	0,07	17,05%
2AB Electrólisis	7	3,03	89,59%
	9	2,44	90,24%
	11	2,50	87,90%
	12,5	0,07	15,11%
4AB Electrólisis	7	3,08	89,42%
	9	2,07	91,71%
	11	2,41	88,33%
	12,5	0,07	14,31%

Para los tres valores de pH menos alcalinos, los valores obtenidos se encuentran entre el 87% y el 90%, valores que, por otra parte, indican una elevada eficiencia de cada ensayo. En este caso, no se observan diferencias entre los resultados aportados por las monocapas generadas y los electrodos fosfatados.

Como se ha comentado anteriormente, la menor tasa de corrosión se obtiene con la técnica de electrólisis y el compuesto 4AB a pH 9, siendo la eficiencia del 91,71%. A pH 12,5 la efectividad es menor ya que las tasas de i_{corr} son muy bajas, al comportarse como un sistema poco activo.

7.3.3. Estudio en disolución con carbonatos

También se procedió al análisis de los electrodos sin ningún tipo de monocapa con el fin de disponer de valores de comparación, y así poder establecer las tasas de eficiencia. La Fig. 7.7 muestra los valores de E_{corr} obtenidos para cada técnica y valor de pH. Se observa un comportamiento similar en todas las muestras estudiadas, si bien, el valor medio de E_{corr} en los electrodos sin monocapa es ligeramente más electronegativo que el resto para todos los valores de pH.

En la Fig. 7.8 se representan los valores de i_{corr} . Para pH 7 y 9 la velocidad de corrosión en los electrodos con inhibidor es mucho menor que cuando no existe monocapa inhibidora, siendo estas diferencias mucho más pronunciadas para pH 7. Por el contrario, para pH 11 y 12,5 el comportamiento de todos los electrodos es similar porque no existen unas condiciones de ataque muy activo⁴.

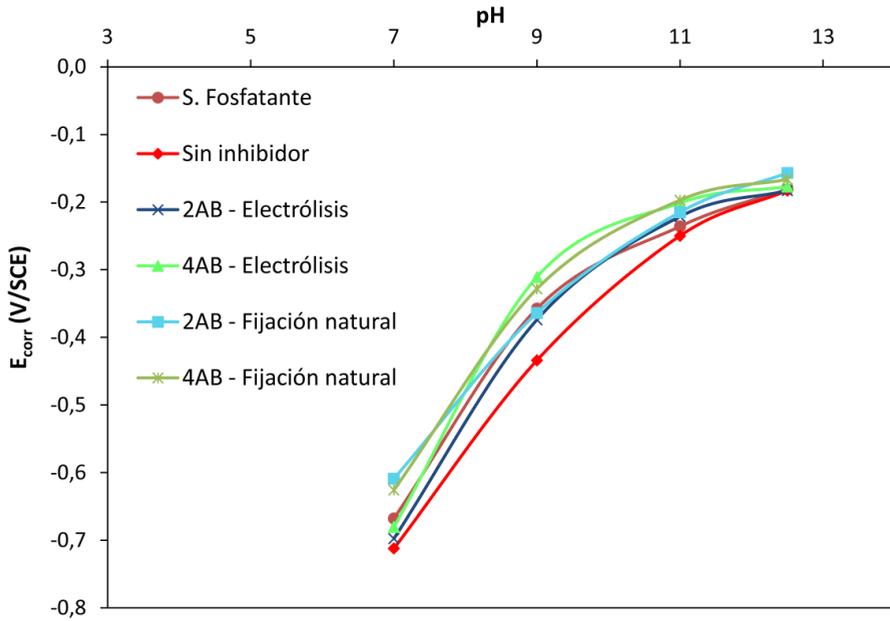


Fig. 7.7. Valor promedio de E_{corr} en disolución de NaHCO_3 0,1M.

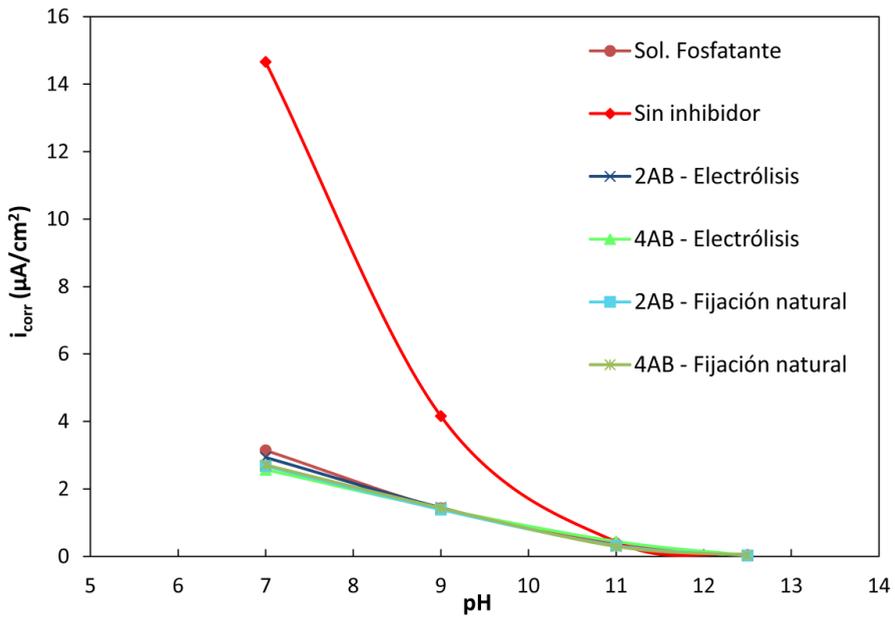


Fig. 7.8. Valor promedio de i_{corr} en disolución de NaHCO_3 0,1M.

Observando la Fig. 7.9, donde se muestra con más detalle los valores que se encuentran por debajo de $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, se comprueba un comportamiento afín en todos los casos. Hay una ligera variación de los valores de i_{corr} a pH 7, desde $3,14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para los electrodos protegidos con la solución fosfatante, a $2,57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para los electrodos que disponen de la monocapa generada mediante electrólisis con el compuesto 4AB. A pH 9 y a pH 11 la variación es mínima, oscilando los valores en este último caso entre $0,29$ y $0,41 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

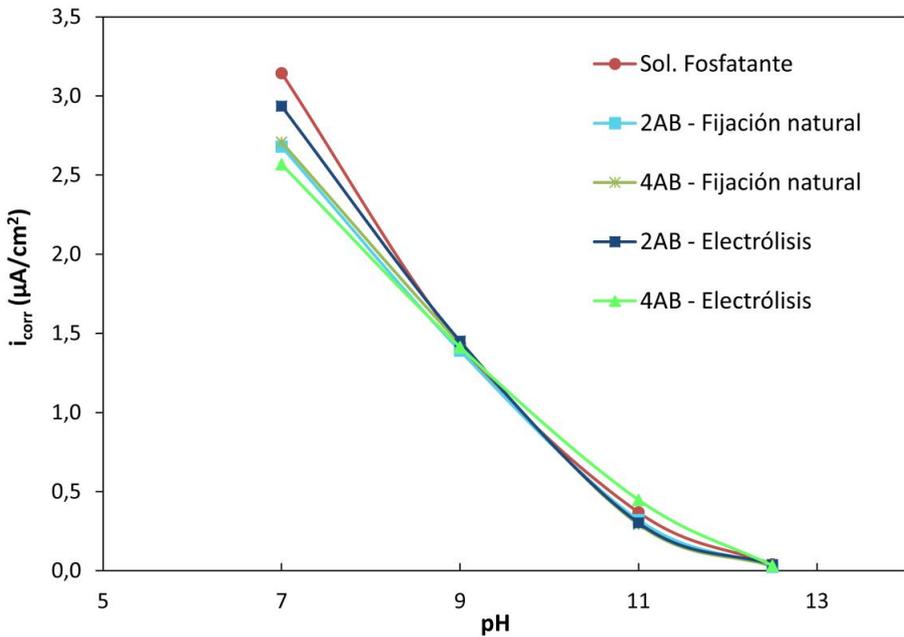


Fig. 7.9. Detalle de los valores de i_{corr} en disolución de NaHCO_3 0,1M.

En la Tabla 7.3 se pueden observar las tasas de eficiencia cuando se comparan los valores de i_{corr} registrados en los electrodos con y sin protección inhibitoria.

Tabla 7.3. Valores de eficiencia (%) en disolución de NaHCO_3 0,1M.

	pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiencia (%)
Solución fosfatante	7	3,14	78,56%
	9	1,43	65,63%
	11	0,37	14,28%
	13	0,04	6,08%
2AB Fijación natural	7	2,68	81,72%
	9	1,39	66,59%
	11	0,32	25,58%
	12,5	0,02	44,19%
4AB Fijación natural	7	2,71	81,53%
	9	1,43	65,53%
	11	0,29	31,95%
	12,5	0,03	36,77%
2AB Electrólisis	7	2,94	79,98%
	9	1,45	65,14%
	11	0,30	29,65%
	12,5	0,04	11,62%
4AB Electrólisis	7	2,57	82,49%
	9	1,41	66,04%
	11	0,41	5,33%
	12,5	0,03	27,45%

Tal y como se comentó anteriormente, las mayores tasas de eficiencia se observan para los valores de pH 7 y 9, donde, al tratarse de zonas con más actividad de corrosión, se pueden producir mayores reducciones en la cinética del proceso. En todos los casos, se obtienen valores de eficiencia mayores del 65%, no ocurriendo lo mismo para pH 11 y 12,5, donde los valores de eficiencia son menores del 30%. La

mayor eficiencia, 82,49%, se registra con la disolución a pH 7, cuando sobre los electrodos se ha aplicado el inhibidor 4AB mediante electrólisis.

Se puede concluir que el comportamiento es muy similar en todos ensayos realizados, produciéndose mayores tasas de eficiencia, como cabía esperar, para los valores de pH 7 y 9.

7.3.4. Estudio en soluciones simuladas de poro

Como se ha comentado en el apartado de preparación de muestras, se han utilizado diferentes composiciones de soluciones simuladas de poro para poder obtener los parámetros de corrosión con diferentes niveles de carbonatación: por un lado, un valor de pH igual a 13,28, que simula el pH inicial del hormigón, y por el otro, dos niveles menos alcalinos, 11,90 y 9,68, que simulan un nivel temprano de carbonatación y otro más avanzado, respectivamente.

En la Fig. 7.10 se puede observar el valor de E_{corr} de cada ensayo en función de la solución de poro empleada. En todos los casos se comprueba una tendencia general de reducción del valor de E_{corr} cuando el pH es más alcalino. Esta forma de comportamiento se ha visto reflejada en los estudios anteriores, realizados con diferentes disoluciones, siendo la situación habitual. A pH 9,68 se observa mayor diferencia de E_{corr} entre los distintos electrodos, con diferencias del orden de 120 mV, aunque, como se ha comprobado en apartados anteriores, resulta necesario analizar el valor de i_{corr} para poder establecer conclusiones más precisas.

La Fig. 7.11 muestra los valores de i_{corr} obtenidos para cada técnica y valor de pH. Se puede comprobar, como cabía esperar, que para todos los niveles de pH las mayores tasas de corrosión se generan en los electrodos sin ningún tipo de tratamiento inhibidor.

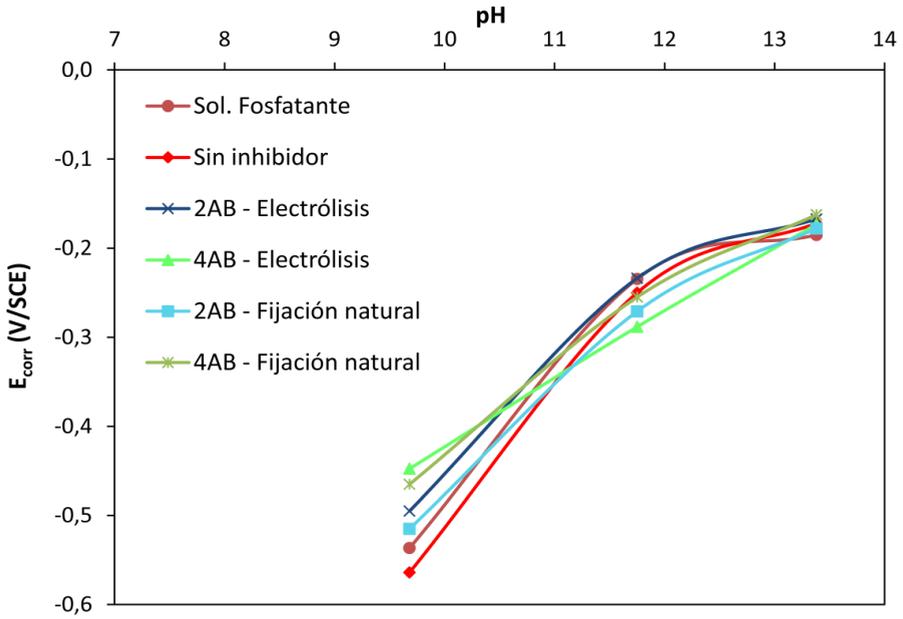


Fig. 7.10. Valor promedio de E_{corr} en soluciones simuladas de poro.

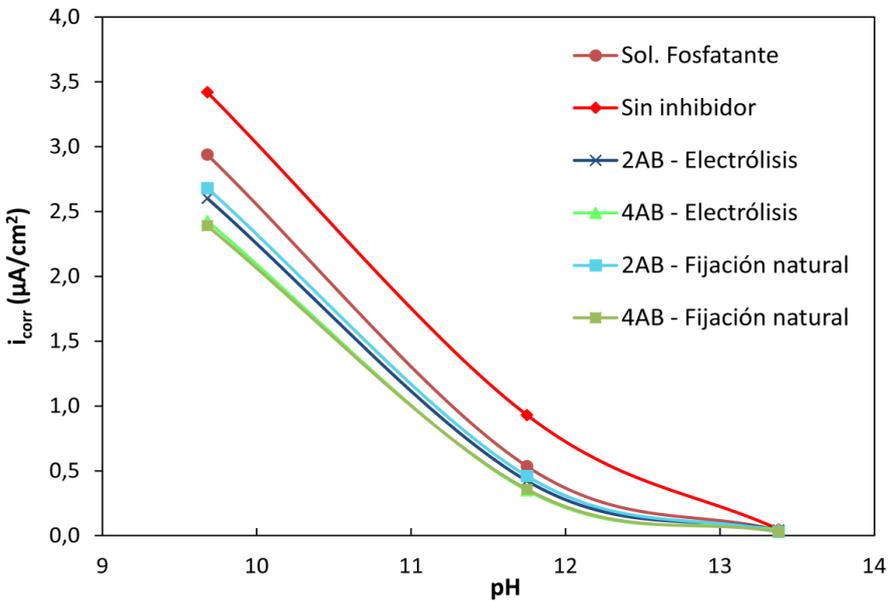


Fig. 7.11. Valor promedio de i_{corr} en soluciones simuladas de poro.

A pH 9,68 es posible apreciar el diferente comportamiento entre las monocapas generadas:

- Las dos técnicas que incluyen el compuesto 4AB aportan los menores valores de i_{corr} .
- Las siguientes menores velocidades de corrosión se alcanzan con las dos técnicas que incluyen 2AB.
- Con el tratamiento de fosfatado el valor de i_{corr} es mayor que en los casos anteriores.

Estas diferencias entre los distintos tratamientos se pueden establecer en términos porcentuales cuando se calcula el valor de eficiencia de cada sistema, tal y como puede observarse en la Tabla 7.4.

Se constata el comportamiento descrito anteriormente, observándose como las mayores tasas de eficiencia son aportadas por los electrodos inmersos en la solución de poro a pH intermedio (11,75), con valores que discurren entre el 42,42%, para la solución fosfatante, y el 62,39%, para el compuesto 4AB fijado mediante electrólisis. Cuando se analizan los datos a pH 13,28, los valores de eficiencia son más reducidos debido a la poca variación de resultados derivada de una fase de poca actividad corrosiva.

Se puede apreciar como las técnicas que incluyen el compuesto 4AB, para los dos valores de pH menos alcalinos, aportan los valores más altos de eficiencia. Este aspecto sirve como conclusión del estudio en soluciones de poro sin la inclusión de agentes agresivos.

Tabla 7.4. Valores de eficiencia (%) en soluciones simuladas de poro.

	pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiencia (%)
Solución fosfatante	9,68	2,94	14,07%
	11,75	0,54	42,42%
	13,38	0,04	18,09%
2AB Fijación natural	9,68	2,68	21,63%
	11,75	0,46	50,54%
	13,38	0,03	37,50%
4AB Fijación natural	9,68	2,39	30,12%
	11,75	0,36	61,50%
	13,38	0,03	41,34%
2AB Electrólisis	9,68	2,60	23,91%
	11,75	0,42	54,52%
	13,38	0,04	10,53%
4AB Electrólisis	9,68	2,43	29,07%
	11,75	0,35	62,39%
	13,38	0,04	10,58%

7.3.5. Estudio en soluciones simuladas de poro con cloruros

Por último, se procede al análisis de los resultados obtenidos con los electrodos inmersos en las tres soluciones de poro empleadas anteriormente incorporándoles NaCl 0,1M. El objetivo es simular los efectos inducidos por la difusión de iones cloruro en la matriz de mortero u hormigón, con diferentes niveles de carbonatación.

La Fig. 7.12 incorpora los valores de E_{corr} obtenidos en función del valor de pH. No se aprecian grandes diferencias de comportamiento entre los distintos tratamientos aplicados, observándose una reducción en el valor de E_{corr} , de pendiente casi constante, a medida que el valor de pH es más alcalino.

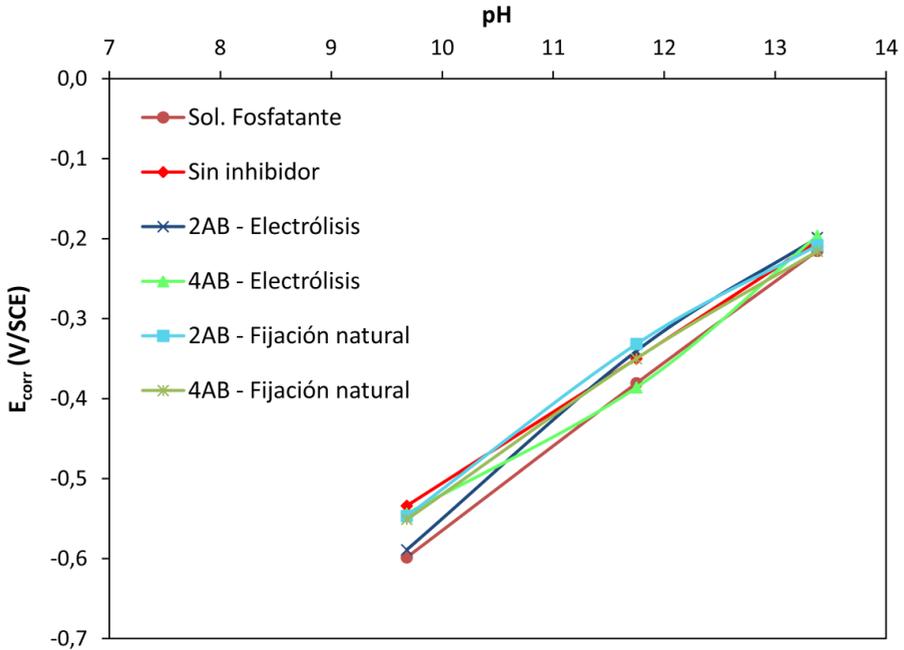


Fig. 7.12. Valor promedio de E_{corr} en soluciones de poro con NaCl 0,1M.

La Fig. 7.13 recoge los valores de i_{corr} medidos tras la realización del método de extrapolación de Tafel. En esta ocasión, no es necesaria la incorporación de una figura que aporte mayor detalle, siendo posible observar claramente el comportamiento de cada experiencia. Por un lado, se manifiestan valores más altos de i_{corr} en las muestras tratadas mediante fosfatado. Por otro lado, se infiere un comportamiento homogéneo en todos los ensayos planteados, observándose una reducción similar cuando aumenta el valor de pH. En los dos casos de menor valor

de pH (9,7 y 11,8), se muestran mayores diferencias entre los electrodos que disponen de monocapa inhibidora y los que no, aunque el grado de variación no es grande.

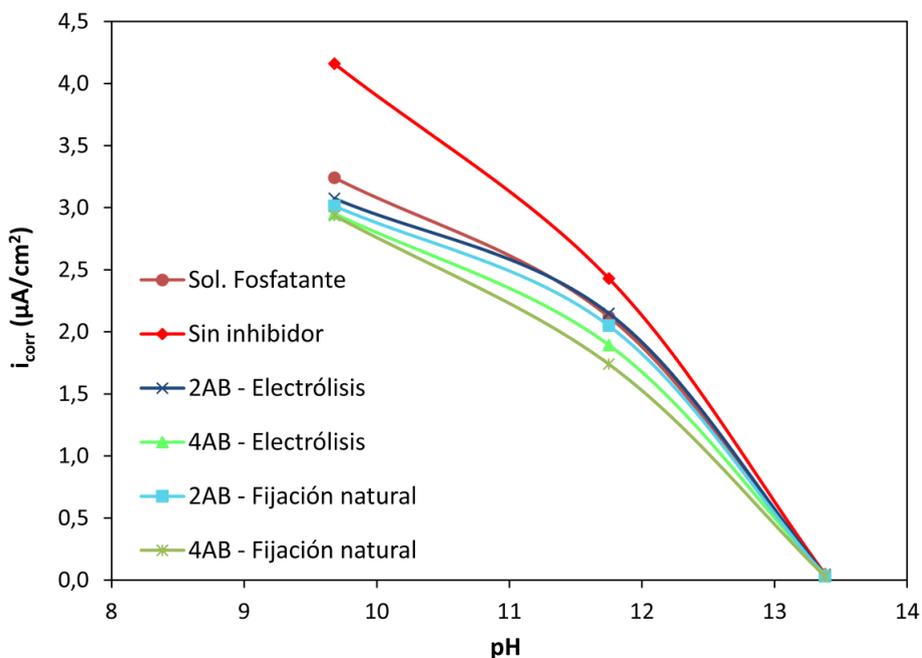


Fig. 7.13. Valor promedio de i_{corr} en solución de poro con NaCl 0,1M.

Estas observaciones se muestran de manera más clara cuando se observa la Tabla 7.5, que incluye los valores de eficiencia de cada monocapa estudiada respecto a las muestras sin tratar. Los valores de eficiencia indicados no son tan amplios como en los estudios anteriores, situándose, para valores de pH iguales a 9,68 y 11,75, entre el 10 y el 36%. Para el pH más ácido, la solución fosfatante presenta la menor tasa de eficiencia, igual al 22,08%. Este aspecto resulta importante a la hora de validar los nuevos procedimientos desarrollados, desde el punto de vista de la durabilidad de una estructura.

Tabla 7.5. Valores de eficiencia (%) en soluciones de poro con NaCl 0,1M.

	pH	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiencia (%)
Solución fosfatante	9,68	3,24	22,08%
	11,75	2,12	12,74%
	13,38	0,03	29,14%
2AB Fijación natural	9,68	3,02	27,51%
	11,75	2,05	15,64%
	13,38	0,03	32,35%
4AB Fijación natural	9,68	2,94	29,41%
	11,75	1,74	28,40%
	13,38	0,03	36,39%
2AB Electrólisis	9,68	3,07	26,09%
	11,75	2,15	11,56%
	13,38	0,04	6,33%
4AB Electrólisis	9,68	2,95	29,02%
	11,75	1,89	22,08%
	13,38	0,04	10,45%

7.4. Conclusiones

El objetivo de este capítulo ha sido estudiar la eficacia frente a la corrosión de las monocapas inhibidoras desarrolladas, aplicadas en armaduras sumergidas en disoluciones que simulan el medio que las recubre, como paso previo al estudio en probetas de mortero u hormigón. Se han utilizado disoluciones con distintos iones agresivos y con distintos valores de pH (simulación de distintos grados de carbonatación del hormigón).

Las conclusiones, así como las consideraciones a tener en cuenta para el siguiente capítulo, son las siguientes:

- Los mayores niveles de eficiencia, de forma generalizada, se han obtenido con las técnicas que incorporan el compuesto 4AB:
 - 93% en disoluciones que incluyen el ión cloruro, con la técnica de electrólisis y pH 11. En este caso, se comparte el valor máximo de eficiencia con la misma técnica cuando incorpora 2AB.
 - 91,71% en disoluciones que incluyen sulfatos, con la técnica de electrólisis y pH 9.
 - 82,49% en disoluciones con carbonatos y la técnica de electrólisis a pH 7.
 - 62,39% cuando se analiza las soluciones de poro, con la técnica de electrólisis y pH 11,75.
 - Por último, 36,39% cuando la solución de poro, a pH 13,38, incorpora cloruros y se aplica la técnica de fijación natural.
- Se decide no seguir el estudio con los procedimientos que implementan el compuesto 2AB ya que, como se ha comprobado, no aporta, de manera general, las mayores tasas de eficiencia.

Tras el amplio estudio en disoluciones planteado hasta el momento, se pretende continuar la investigación con el análisis de muestras sólidas de mortero y hormigón. Supone la fase final, poniendo de manifiesto la correlación de los datos aportados por los estudios en disolución con los obtenidos en muestras reales sólidas.

CAPÍTULO 8

**Estudio de monocapas inhibidoras sobre armaduras en
probetas de mortero normalizado**

8.1. Introducción

Una vez conocido el comportamiento de los sistemas desarrollados en situaciones que simulan condiciones posibles de exposición, se pretende estudiar su forma de actuar frente a la corrosión en muestras sólidas de mortero. Esta etapa es la que debe permitir comprobar si los sistemas establecidos son útiles para la generación de monocapas inhibidoras que puedan competir con sistemas tradicionales como el fosfatado.

Por lo tanto, este capítulo se presenta determinante para definir la efectividad de los sistemas desarrollados hasta este punto. Para ello, se plantean los estudios en probetas de mortero con diferentes grados de carbonatación. También se incluyen los análisis superficiales de las monocapas inhibidoras, con el fin de poder analizar el grado de distribución, homogeneidad y tipología de los elementos químicos existentes tras la aplicación de los procesos.

8.2. Experimental

8.2.1. Preparación de muestras

Las probetas se realizaron a partir de moldes cilíndricos de 50x100 mm, situándose en el centro una barra corrugada B500 SD. El acero empleado es similar al indicado en el capítulo 3º, así como la composición y naturaleza de las probetas de mortero.

Previamente al tratamiento para la generación de las monocapas inhibidoras, se sometió a las barras a un decapado químico. Una vez eliminada la disolución de decapado y secas, se procedió a la aplicación de las dos técnicas de generación de las monocapas descritas.

En la Fig. 8.1 se puede observar el proceso de aplicación de la técnica de electrólisis en las barras, como etapa previa a la realización de las probetas.



Fig. 8.1. Proceso de generación de la monocapa mediante electrólisis.

El mortero se realizó a partir de árido normalizado (DIN EN 196-1), cemento (CEM II/B-M (S-L) 42,5R) y agua. La proporción de cada uno de los componentes fue 3, 1 y 0,5, respectivamente.

Para poder establecer criterios de comparación, se realizaron probetas con barras sin ningún tipo de tratamiento inhibitor. Al igual que se realizó en capítulos anteriores, para poder cotejar las monocapas desarrolladas con un método tradicional, se confeccionaron probetas con barras fosfatadas de la forma descrita anteriormente.

Tras el desmolde de cada muestra, realizado al día siguiente del vertido del mortero, se procedió a su curado durante 28 días en cámara húmeda a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y

humedad relativa mayor del 95%. Con las probetas terminadas y curadas se prosiguió con la fase de inmersión en las disoluciones específicas.

8.2.2. Condiciones de laboratorio de las muestras

Tras la fase de curado, se confeccionaron cinco grupos de doce probetas, formados por tres unidades de cada uno de los cuatro sistemas en estudio: las dos técnicas desarrolladas (fijación natural y electrólisis), las que incorporan la monocapa de fosfato y las que no disponen de ningún sistema de inhibición en la superficie de las armaduras.

Las probetas de dos de los grupos se carbonataron aceleradamente para poder analizarlas con un valor de pH más reducido, simulando un mortero de mayor edad. Para ello, se dispusieron dos recipientes estancos que permitieran la extracción del aire interior de las probetas mediante una bomba de vacío para, posteriormente, introducir CO₂ a 1 atmósfera de presión. Previamente, se introdujeron las probetas en una estufa con bajo contenido de humedad durante 48 h para eliminar el agua intersticial contenida en ellas y, de esta forma, poder acelerar el proceso de difusión del gas hacia el interior de cada probeta. Los tres grupos restantes se estudiaron con su valor de pH inicial.

Las Fig. 8.2 a 8.4 muestran la fase de secado en estufa, el sistema empleado para la carbonatación acelerada y las probetas dispuestas durante el proceso, respectivamente.



Fig. 8.2. Probetas en estufa: secado previo al proceso de carbonatación acelerada.



Fig. 8.3. Componentes del sistema de carbonatación acelerada.



Fig. 8.4. Disposición de las probetas en la celda de carbonatación.

Para conocer la evolución del proceso de carbonatación periódicamente se procedió al pesaje de las probetas. Cuando el CO_2 difunde, reacciona con los componentes del mortero produciendo un aumento de masa¹. Una vez estabilizado el peso, con el uso de probetas testigo se procedió a confirmar la completa carbonatación de las probetas: se partieron por la mitad, pulverizándose la superficie de la sección con fenolftaleína. De este modo, se comprobó si el pH del mortero era superior a 9,5 (color rojo-púrpura), entre 9,5 y 8 (tonalidad entre rosa y rojo-púrpura) o inferior a 8 si la sección no cambia de color (hormigón carbonatado)². Si el color de la zona pulverizada se encuentra entre rosa y rojo-púrpura es indicativo de la existencia de hidróxido cálcico y, por lo tanto, de una carbonatación no completa. Si, por el contrario, el color del mortero no se altera, la carbonatación se

¹ Galán García I, Carbonatación del hormigón: combinación de CO_2 con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (2011).

² UNE 112011, Corrosión de armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio, AENOR (2011).

considera completa al confirmarse que todo el hidróxido cálcico se ha transformado en carbonato cálcico debido a la acción del CO_2 difundido³. En la Fig. 8.5 se pueden observar diferentes fases de la evolución del proceso.



Fig. 8.5. Diferentes fases de carbonatación: carbonatación superficial (izquierda), carbonatación avanzada (centro) y carbonatación total (derecha).

Se prepararon tres tipos de disolución, con base de agua destilada, para el estudio de las muestras:

- NaCl 0,5M para la simulación de la concentración existente de cloruros en el agua de mar⁴.
- Na_2SO_4 0,035M que simula también la concentración en el mar de dicho compuesto⁵.

³ Fernández Cánovas M, Patología y terapéutica del hormigón armado, Edit. Dossat, Madrid (1984).

⁴ Garces P, Andrade C, Saez A, Alonso MC, Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period, Corros. Sci. 47 (2005) 289-306.

- Combinación de ambas: NaCl 0,5M + Na₂SO₄ 0,035M.

8.2.3. Técnicas

8.2.3.1. Resistencia de polarización lineal (LPR)

La técnica LPR (Lineal Polarization Resistance) se ha convertido en el método normalizado más habitual para la medición de la tasa de corrosión instantánea del acero en el hormigón o mortero⁶. Se trata de un método rápido, y no invasivo ni destructivo, que sólo requiere de una conexión con la armadura para poder realizar el ensayo^{7,8}.

Cuando el valor de E_{corr} se consideró estable (variación del potencial menor a $0,1\mu\text{V/s}$), se aplicó la técnica LPR. Las exploraciones comenzaron 10 mV por debajo del valor de E_{corr} hasta 10 mV por encima, con una velocidad de barrido de $0,16\text{ mV/s}^2$ ⁹. La variación total del potencial aplicado fue de 20 mV , considerándose que en esas condiciones las armaduras no sufren fenómenos de polarización^{10,11}.

⁵ Bermúdez MA, Alaejos P, Lanza V, La corrosión del hormigón armado en ambiente marino: contenido crítico de cloruros, Laboratorio central de estructuras y materiales (CEDEX), Madrid.

⁶ UNE 112072, Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medida de la resistencia a la polarización, AENOR (2011).

⁷ Broomfield JP, Techniques to assess the corrosion activity of steel reinforced concrete structures, Edit. Berke NS, Escalante E, Nmai CK, Whiting D, ASTM STP 1276 (1996) 91–106.

⁸ Law DW, Millard SG, Bungey JH, Linear polarisation resistance using a potentiostatic controlled guard ring, NDT&E Inter. 33 (2000) 15-21.

⁹ ASTM G 102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, 2010.

¹⁰ Song HW, Saraswathy V, Corrosion monitoring of reinforced concrete structures – A review, Int. J. Electrochem. Sci. 2 (2007) 1-28.

Tras el barrido, se calculó la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) mediante la ecuación simplificada de Stern-Geary^{12,13,14}. Para ello, como valor de B se estableció 26 mV en todas las disoluciones planteadas. Esta aproximación proporciona una razonable estimación de i_{corr} a partir de las mediciones de LPR, sin la necesidad de utilizar ensayos destructivos^{15,16}.

En el capítulo 3º se estableció la efectividad del uso combinado de técnicas electroquímicas (LPR o pulsos) y estadísticas (PLS), proporcionando las mayores aproximaciones del valor de i_{corr} a los resultados obtenidos por el método de Tafel. No obstante, se ha empleado únicamente la técnica LPR al tratarse del procedimiento normalizado para la determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio, considerándolo un método adecuado y fiable⁶.

El estudio electroquímico se realizó mediante un potenciostato Autolab PGSTAT 100 (EcoChemie, NL). La celda de ensayo estaba compuesta por la probeta sumergida en la disolución de estudio, un electrodo de referencia de calomelanos (SCE) y una malla de acero inoxidable como contraelectrodo. Para

¹¹ Fayyad EM, Almaadeed MA, Jones A, Abdullah AM, Evaluation techniques for the corrosion resistance of self-healing coating, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4989-5011.

¹² Stern M, Geary AL, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.

¹³ McCafferty E, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3202-3215.

¹⁴ Mansfeld F, Polarisation resistance measurement, *Electrochemical techniques for corrosion*, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1977) 18-26.

¹⁵ Andrade C, González JA, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarisation resistance measurements, *Werkst. Korros.* 29 (1978) 515-519.

¹⁶ Flis J, Sabol S, Pickering HW, Sehgal A, Osseo-Asare K, Cady PD, Electrochemical measurements on concrete bridges for evaluation of reinforcement corrosion rates, *Corrosion* 49 (1993) 601-613.

evitar interferencias o ruido electromagnético, todos los ensayos se realizaron dentro de una jaula de Faraday con conexión a tierra. La Fig. 8.6 muestra el montaje completo durante el proceso de adquisición de datos con la técnica LPR.



Fig. 8.6. Proceso de realización del ensayo LPR en probeta de mortero.

8.2.3.2. Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM – Scanning Electron Microscopy) modelo JEOL JSM6300. Su uso tuvo como principal objetivo analizar las superficies de acero tratadas con las monocapas inhibidoras, así como establecer el grado de homogeneidad alcanzado por dichas monocapas y la existencia de posibles imperfecciones. Se analizaron, además, muestras de acero sin tratar para poder disponer de patrones de comparación, permitiendo establecer las diferencias o

similitudes. En la Fig. 8.7 se puede observar el porta muestras dispuesto con los elementos en estudio y, en la Fig. 8.8, el equipo empleado para el análisis SEM.



Fig. 8.7. Muestras dispuestas para el análisis SEM.



Fig. 8.8. Equipo SEM empleado.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Análisis morfológico de monocapas

Se ha procedido inicialmente a realizar el análisis cualitativo de la distribución de los elementos sobre la superficie de las muestras estudiadas. La técnica SEM también permite obtener información cuantitativa, aportando el porcentaje en peso y la concentración (moles) de los elementos localizados en la muestra en estudio. Con los elementos de reducida masa atómica, como el oxígeno o el carbono, la técnica SEM es poco precisa. No obstante, se considera importante analizar dichos valores ya que aportan información cualitativa sobre el aumento o disminución de la concentración de dichos elementos sobre la superficie del acero. Estos datos se analizan al final del presente apartado, permitiendo comparar e identificar las diferencias en la composición superficial tras la aplicación de los procesos de generación de las monocapas.

8.3.1.1. Acero sin tratamiento

La Fig. 8.9 incluye los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra de acero analizada.

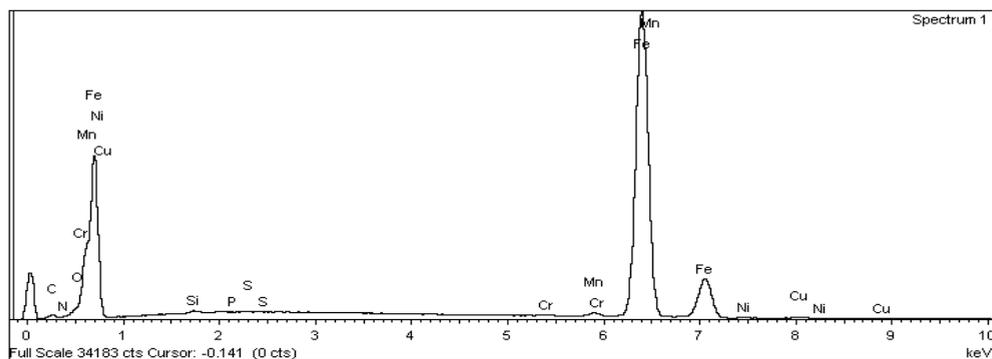


Fig. 8.9. Espectro de la muestra de acero sin tratar.

La información, en este caso, corresponde con los elementos usuales de una muestra de acero B500 SD.

En la Fig. 8.10 se pueden observar los elementos existentes en la superficie del metal, mostrándose una distribución homogénea y uniforme de cada uno de ellos (Fe, C, Mn, Ni, Si, P y Cu) en la superficie. En adelante, se procede a comprobar si sucede lo mismo cuando se aplican las técnicas.

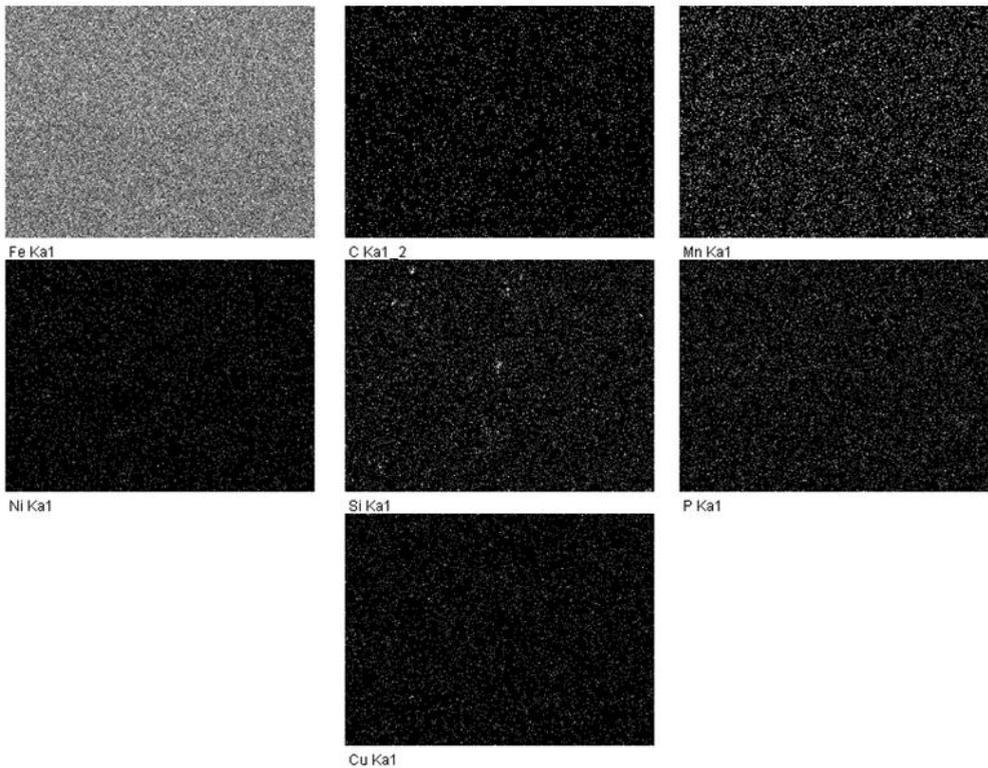


Fig. 8.10. Distribución de elementos en la superficie del acero sin tratar.

Para muestras sin tratamiento, se puede concluir que en las zonas analizadas la distribución de todos los componentes existentes en la superficie del acero aleado es homogénea y continua.

8.3.1.2. Acero tratado con la técnica de fijación natural

La Fig. 8.11 muestra el espectro con los elementos superficiales del acero tras la aplicación del inhibidor mediante la técnica de fijación natural.

Al ser una representación gráfica, no se puede determinar el porcentaje de cada uno de los elementos existentes, aunque sí que se puede constatar la presencia de los mismos elementos que en la muestra de acero sin tratar.

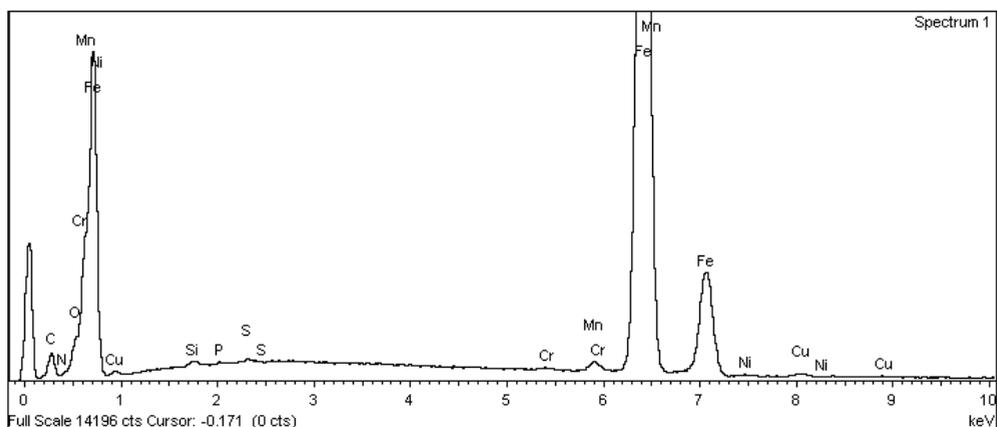


Fig. 8.11. Espectro de radiación de la muestra tratada con el método de fijación natural.

El objetivo de este apartado es comprobar cómo varía el porcentaje de cada uno de ellos con la incorporación del ácido orgánico 4-aminobenzoico (4AB). Dicha sustancia está compuesta, como se ha indicado, por carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno.

La Fig. 8.12 incorpora diferentes imágenes donde se puede observar la distribución de algunos de los elementos, volviéndose a mostrar una distribución homogénea de los elementos químicos existentes. Este dato es importante, sobre

todo cuando se analiza las imágenes del Fe y C, ya que indica que la distribución del compuesto inhibidor se adhiere de manera uniforme sobre la superficie del metal.

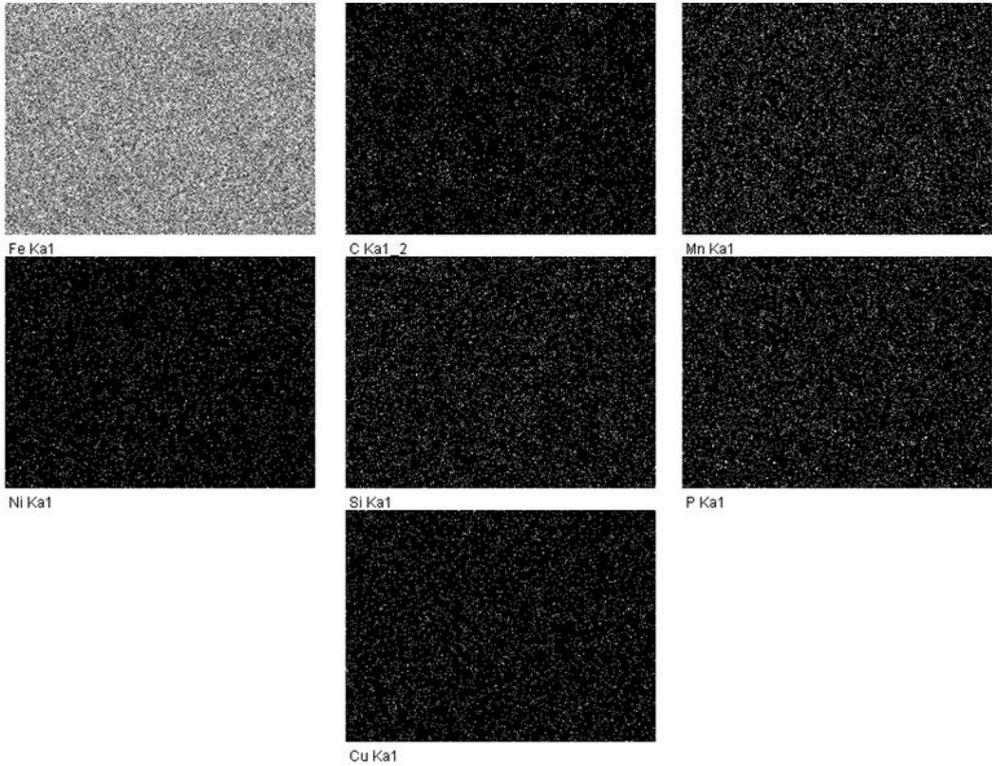


Fig. 8.12. Distribución de elementos en la superficie tratada con el método de fijación natural.

Para muestras sometidas a un proceso natural de fijación, no modificado o alterado artificialmente, se puede concluir que se produce un reparto completo y homogéneo de los componentes existentes en la superficie del metal tras el proceso.

8.3.1.3. Acero tratado con la técnica de electrólisis

La Fig. 8.13 muestra un espectro de elementos muy similar al observado con la técnica de fijación natural. Este hecho se considera normal ya que el compuesto incorporado a la disolución de ambos procedimientos es el mismo. A priori, no se perciben diferencias entre el espectrograma mostrado y el anterior (Fig. 8.11).

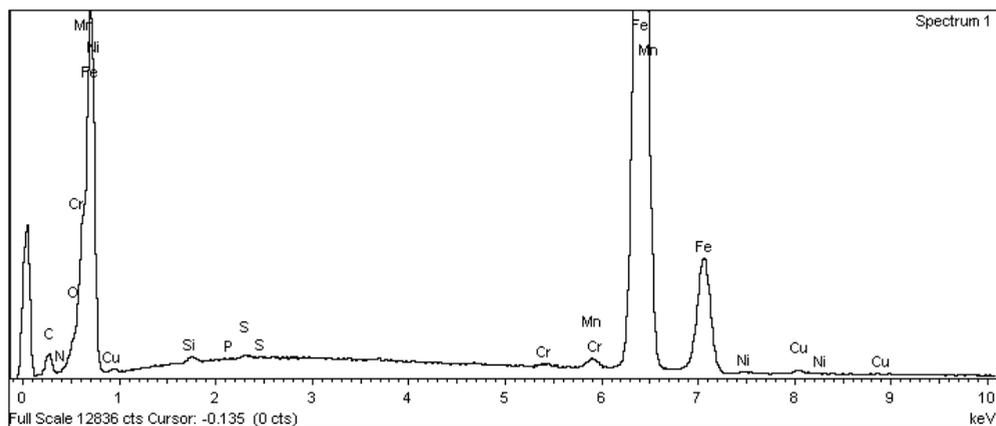


Fig. 8.13. Espectro de elementos de la muestra tratada mediante electrólisis.

La información aportada es similar, al igual que ocurre cuando se analiza la Fig. 8.14, mostrando una distribución uniforme de los elementos localizados en la superficie del acero.

Observando las tres figuras de distribución de elementos (Fig. 8.10, 8.12 y 8.14), se concluye que la distribución del compuesto inhibidor es uniforme, no observándose agrupaciones aisladas u otras alteraciones significativas.

Una vez finalizado el análisis cualitativo, se prosigue con el estudio de los valores cuantitativos aportados por la técnica SEM.

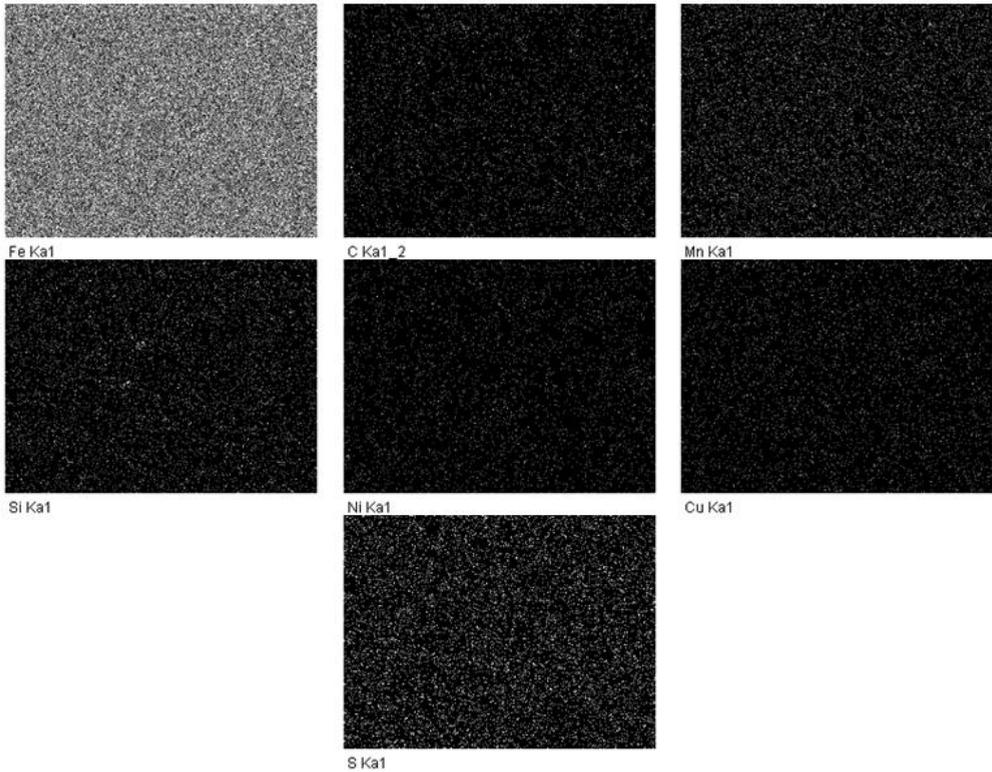


Fig. 8.14. Distribución de elementos en la superficie tratada con electrólisis.

8.3.1.4. Comparación porcentual de elementos

La Tabla 8.1 incorpora el porcentaje, tanto en peso como en moles, de los componentes presentes en la superficie de los tres tipos de muestras analizadas anteriormente. Como se ha comentado anteriormente, los valores de los elementos con poca masa atómica (O, C, N, etc.) son aproximados, ya que la técnica SEM no permite calcular de manera precisa su porcentaje en peso o moles.

Como se ha comentado, se observa que los valores de la muestra sin tratar son los normales para un acero al carbono aleado de las características del empleado en el estudio.

Tabla 8.1. Elementos en la superficie del acero en función de la técnica empleada.

Elemento	Sin tratamiento		Fijación natural		Electrólisis	
	Peso (%)	Moles (%)	Peso (%)	Moles (%)	Peso (%)	Moles (%)
Fe	93,87	82,23	80,08	50,55	79,91	50,05
C	3,22	13,11	11,53	33,84	11,93	34,75
Mn	0,86	0,76	0,93	0,60	0,84	0,53
O	0,81	2,48	5,52	12,16	5,33	11,65
Cu	0,46	0,36	0,46	0,26	0,47	0,26
Si	0,31	0,53	0,28	0,35	0,27	0,33
Ni	0,19	0,16	0,11	0,07	0,15	0,09
Cr	0,14	0,13	0,16	0,11	0,11	0,07
P	0,10	0,16	0,13	0,15	0,12	0,13
S	0,04	0,06	0,06	0,15	0,04	0,04
N	0,01	0,02	0,74	1,86	0,84	2,10
Total	100	100	100	100	100	100

Cuando se analizan los datos de las muestras tratadas, sí que se observan las diferencias aportadas por el compuesto inhibidor:

- El porcentaje de **Fe** se reduce del 94%, cuando no se ha tratado, hasta valores medios del 80%. Este dato es muy relevante ya que indica que la superficie expuesta de acero es más reducida que antes del tratamiento, y por tanto existe menor cantidad de Fe que

pueda ser atacado. La reducción de dicho elemento puede estar motivada por la superficie que ocupa el compuesto inhibidor o por los átomos de oxígeno que, por reducción de la disolución, quedan libres y se enlazan con el Fe^{+2} o Fe^{+3} existente en la superficie del metal. Los valores para las dos técnicas son muy similares, indicando la semejanza en la distribución del elemento en la superficie del acero.

- La cantidad de **O** en la superficie pasa de 0,81% hasta valores mayores al 5%. El compuesto inhibidor incorpora este elemento, aportado por el grupo carboxilo, confirmándose la existencia del elemento en la superficie del metal. También puede existir **O** procedente de la reducción de la disolución, aumentando su porcentaje al unirse con el **Fe** libre existente en la superficie del metal.
- La presencia de **C** varía su porcentaje del 3,2% hasta valores próximos al 12%. Es la mayor variación, junto con el **Fe**, que se observa. El compuesto 4AB se compone de un anillo aromático formado por hidrógeno y carbono, elementos necesarios en cualquier compuesto orgánico. La variación observada vuelve a indicar la presencia del elemento en la superficie.
- Por lo que respecta al **N**, aportado por el grupo amina, varía su porcentaje del 0,01% hasta un valor medio de 0,80%. Este dato vuelve a demostrar la distribución del compuesto en la superficie del acero.
- Con el resto de elementos no se observan diferencias marcables.

8.3.2. Ensayos con probetas de mortero

8.3.2.1. Probetas en disolución de NaCl 0,5M

En este apartado se analiza la evolución de la velocidad de corrosión (V_{corr} - mm/año) de armaduras situadas al interior de probetas de mortero inmersas en una disolución de NaCl 0,5M. Como se comentó en el capítulo primero, este parámetro se obtiene a partir de la densidad de corriente de corrosión, permitiendo la transformación de un término electroquímico (i_{corr}) a un valor cuantitativo de la pérdida de masa del material metálico a lo largo del tiempo. Se calcula mediante la siguiente expresión:

$$V_{\text{corr}} \text{ (mm/año)} = 0,0116 \times i_{\text{corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)} \quad (8.1)$$

Se incluyen los resultados obtenidos con probetas no carbonatadas (pH próximo a 13), para conocer su comportamiento en un ambiente marino simulado. En la Fig. 8.15 se muestra la evolución de E_{corr} de cada grupo analizado tras el estudio realizado durante 365 días.

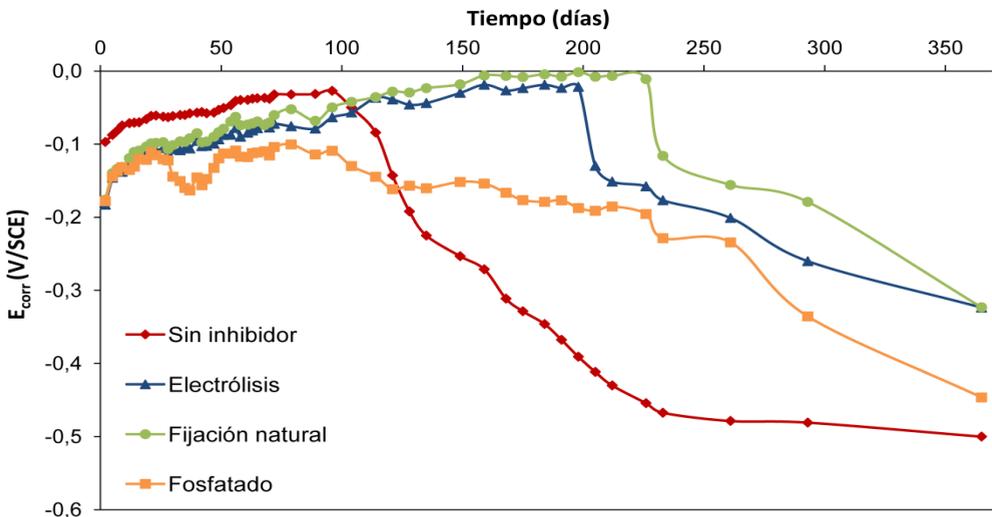


Fig. 8.15. Evolución de E_{corr} en probetas de mortero inmersas en NaCl 0,5M.

Se pueden inferir, claramente, dos comportamientos diferentes:

- Las muestras sin tratamiento inhibitor y las fosfatadas presentan un cambio importante del valor de E_{corr} a los 100 días de estudio aproximadamente. A partir de ese momento, se produce un descenso prolongado hacía valores más electronegativos de E_{corr} . Este comportamiento se debe al haberse alcanzado en estos dos grupos la concentración crítica de iones cloruro en la superficie del acero y haberse empezado a despasivar el acero.
- Los otros dos grupos analizados continúan con una evolución constante hacia valores electropositivos hasta los 200 días aproximadamente. En ese momento, como los anteriores sistemas estudiados, el valor de E_{corr} desciende de forma constante.

El comportamiento observado se traduce en modificaciones de la cinética de corrosión de cada grupo. Para analizar este aspecto, en la Fig. 8.16 se representan los valores de velocidad de corrosión obtenidos.

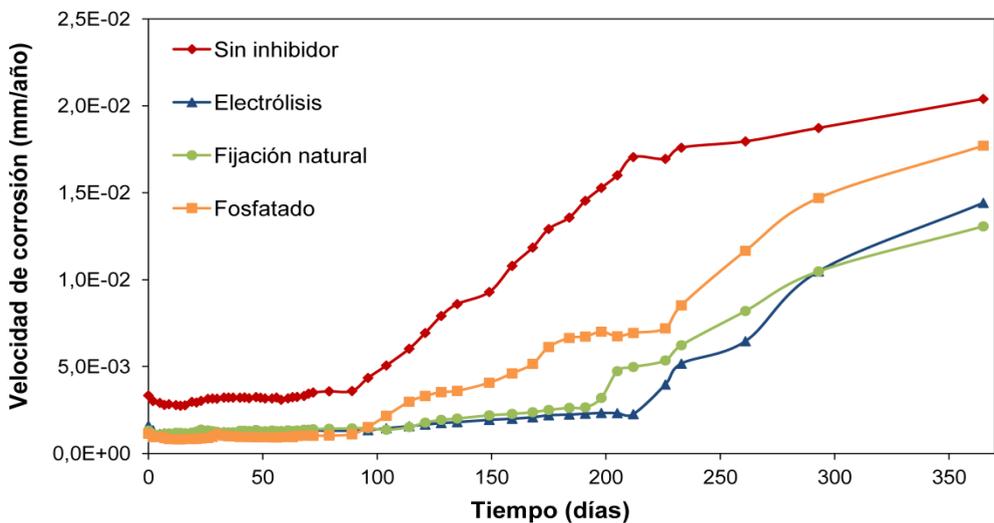


Fig. 8.16. Evolución de la velocidad de corrosión en probetas inmersas en NaCl 0,5M.

Como cabía esperar, se pueden observar, nuevamente, dos comportamientos bien diferenciados:

- En los sistemas sin protección y fosfatados se produce un aumento brusco de la cinética de corrosión a los 100 días de estudio. Este aumento se mantiene hasta el final del periodo de tiempo analizado.
- Los dos sistemas con el inhibidor 4AB (fijación natural y electrólisis) proporcionan un tiempo más prolongado de la fase de poca actividad del acero, reduciendo la cinética de corrosión y aumentando así la durabilidad del material.
- Otro aspecto de relevancia radica en la efectividad inicial de los sistemas, produciendo, desde el inicio, una importante reducción de la velocidad de corrosión cuando se compara con las barras sin proteger. Este comportamiento inicial es similar al observado en de las probetas que incorporan las barras protegidas con el método de fosfatado.

Por consiguiente, se puede establecer que, en las condiciones establecidas, los dos sistemas desarrollados aportan una reducción inicial de la cinética de corrosión, permitiendo un mayor control de las reacciones que los iones cloruro infieren en las barras.

8.3.2.2. Probetas en disolución de Na_2SO_4 0,035M

En este apartado se analiza el comportamiento de las armaduras existentes en probetas de mortero no carbonatadas (pH del orden de 13) e inmersas en una disolución de Na_2SO_4 0,035M.

Por sí solos, los sulfatos no condicionan o interfieren en la cinética del proceso corrosivo. En el hormigón o mortero, la agresividad del ataque de sulfatos se basa en la degradación de la matriz cementante, modificando las características iniciales del material. Pueden llegar a provocar fisuración o expansión debido a la formación de etringita, producida al combinarse los sulfatos con los aluminatos de calcio hidratados^{17,18}.

Al reaccionar el sulfato con los componentes existentes en la matriz del mortero y, por lo tanto, disminuir su concentración en la disolución, durante todo el tiempo del estudio se procedió a la reposición completa de la disolución cada 15 días. Este modo de proceder permite la difusión completa del anión hasta llegar a la superficie de la armadura, aumentando, además, su velocidad de difusión. En la Fig. 8.17 se incluye la evolución del valor medio de E_{corr} durante los 255 días de estudio.

¹⁷ Bernal J, Abdelkader M, Reyes E, Moragues A, Estudio de la influencia de los medios con presencia de sulfatos en hormigones con cementos sulfurresistentes y adiciones minerales. Parte 1: Hormigones expuestos a sulfatos sódico (Na_2SO_4), Rev. Constr. 12 (2013) 14-28.

¹⁸ Abdelkader M, Reyes E, Moragues A, Evolution of microstructure and mechanical behavior of concretes utilized in marine environments, Mater. Design 31 (2010) 3412-18.

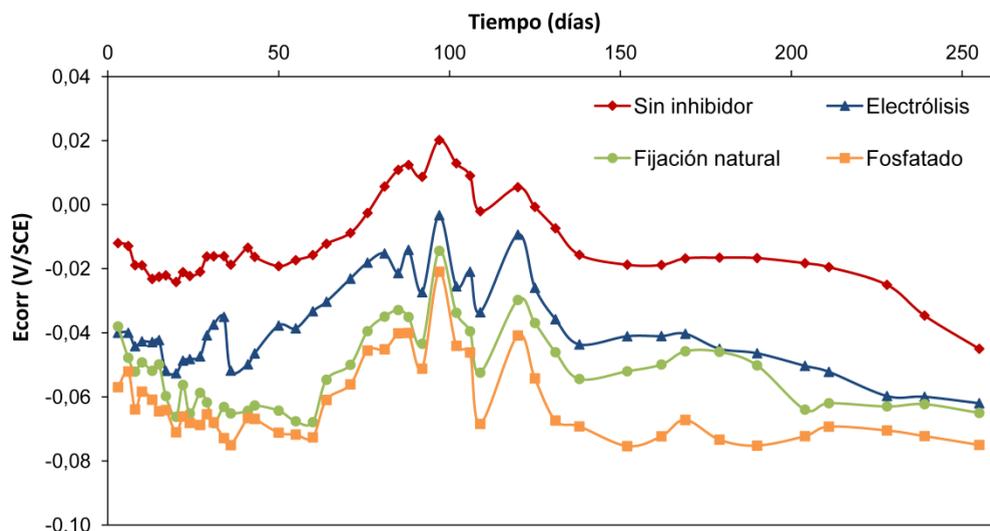


Fig. 8.17. Evolución de E_{corr} en probetas inmersas en Na_2SO_4 0,035M.

Resulta interesante apreciar que, en ninguno de los casos, el valor de E_{corr} disminuye por debajo de -0,10 V, traduciéndose en un comportamiento generalizado de baja actividad de corrosión y, por consiguiente, de reducida cinética. Valores por encima de -0,20 V son indicativos de sistemas de baja o nula actividad¹⁹.

Este hecho se justifica debido a que, en ausencia de otro compuesto potenciador de la corrosión, el anión sulfato por sí solo no se comporta como un acelerante de la reacción redox, tal y como se ha comentado anteriormente.

Lo indicado se muestra de una manera cuantitativa en la Fig. 8.18, donde se incorporan los valores de velocidad de corrosión medidos durante todo el periodo de estudio.

¹⁹ Andrade C, Alonso C, Gulikers J, Polder R, Cigna R, Vennesland O, Salta M, Raharinaivo A, Elsener B, Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, Mater. Struct. 37 (2004) 623-643.

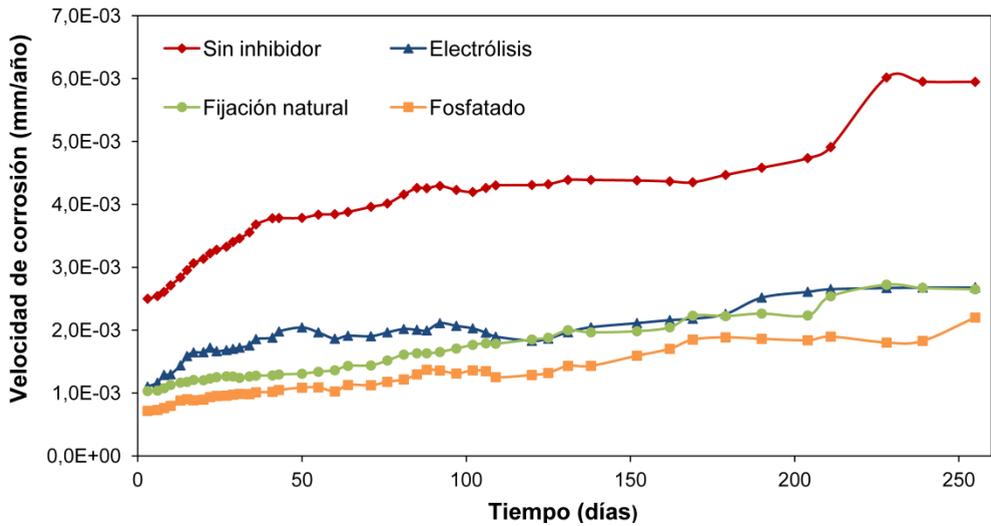


Fig. 8.18. Evolución de la velocidad de corrosión en probetas inmersas en Na_2SO_4 0,035M.

Los valores obtenidos se pueden considerar de baja cinética de corrosión⁶, comprobándose que este comportamiento está en consonancia con los valores de E_{corr} correspondientes. Al-Amoundi y Maslehuddin²⁰ ya determinaron que la actividad de corrosión es muy baja en muestras inmersas en disoluciones que únicamente contienen sulfatos.

Por otro lado, el estudio aporta, al igual que lo observado con el anión cloruro, la importante diferencia, desde el primer momento del estudio, entre el sistema sin protección y los otros tres sistemas inhibidores. Este aspecto es importante ya que, con diferentes grados de afección de los agentes agresivos externos, los sistemas planteados reducen significativamente la velocidad de corrosión desde el primer momento, lo que se traduce en un aumento de la durabilidad y de la vida útil de la armadura tratada.

²⁰ Al-Amoundi OSB, Maslehuddin M, The effect of chloride and sulfate ions on reinforcement corrosion, Cement Concrete Res. 23 (1993) 139-146.

8.3.2.3. Probetas en disolución combinada de NaCl 0,5M y Na₂SO₄ 0,035M

Por último, se procede al análisis de los valores de E_{corr} y de la velocidad de corrosión cuando se introducen las probetas en una disolución combinada de NaCl 0,5M y Na₂SO₄ 0,035M durante un periodo de 255 días.

Cabe esperar, a priori, incrementos en los valores de cinética de corrosión al difundir mayores cantidades de cloruros hasta la superficie de la armadura. Los cloruros, al igual que los aniones sulfato, también se combinan parcialmente con los componentes de la matriz cementante, generando el monocloroaluminato cálcico hidratado o sal de Friedel. La capacidad de fijación de los cloruros por el cemento depende de la naturaleza y composición de este último, de la cantidad de aluminato tricálcico presente en el clínker, de la sal clorada empleada, de la relación agua/cemento, del tiempo de curado, etc^{21,22}. Además, el ferrito-aluminato tetracálcico C₄AF también es susceptible de formar una sal clorada análoga a la sal de Friedel, 3CaO·Fe₂O₃·CaCl₂·10H₂O²³.

Sin embargo, y al igual que ocurre con los sulfatos, el C₃A reacciona más rápidamente con los cloruros que el C₄AF, por lo que la mayoría de los complejos clorados, inicialmente formados en un cemento Portland ordinario hidratado, son sal de Friedel de origen C₃A²⁴.

²¹ Roberts MH, Effect of calcium chloride on the durability of pre-tensioned wire in prestressed concrete, Mag. Concrete Res. 14 (1962) 143-154.

²² Kumar A, Komarneni S, Roy DM, Diffusion of Cs⁺ and Cl⁻ through sealing materials, Cement Concrete Res. 17 (1987) 153-160.

²³ Suryavanshi AK, Scantlebury JD, Lyon SB, The binding of chloride ions by sulphate resistant Portland cement, Cement Concrete Res. 25 (1995) 581-592.

²⁴ Lannegrand R, Ramos G, Talero R, Estado del conocimiento sobre la sal de Friedel, Mater. Construcc. 51 (2001) 63-71.

Al encontrarse los cloruros con menores concentraciones de componentes del mortero para combinarse debido a que los sulfatos también realizan esta acción, la concentración final de aniones cloruro que pueden difundir hasta la superficie del metal es mayor. Este aspecto podría justificar los incrementos de la cinética de corrosión.

La Fig. 8.19 incorpora la variación media de los valores de E_{corr} de los cuatro sistemas en estudio.

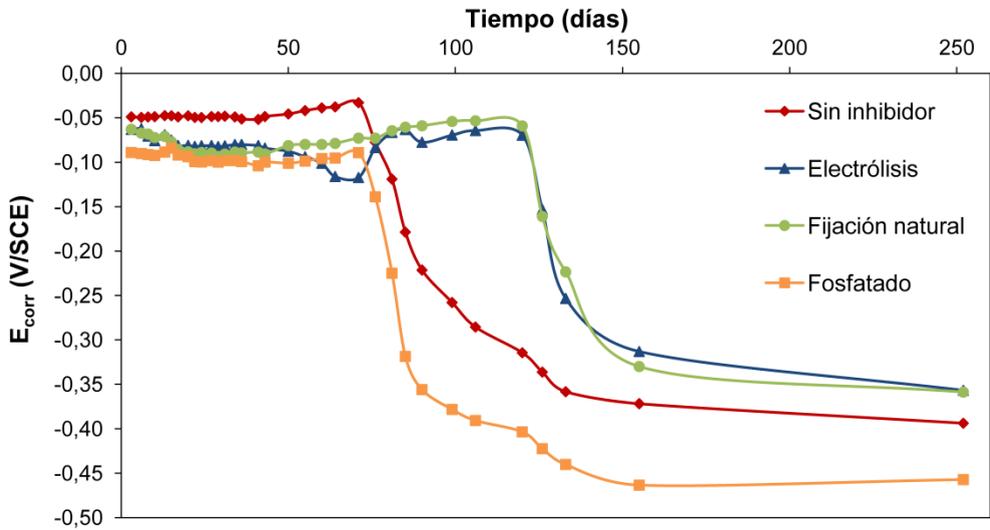


Fig. 8.19. Evolución de E_{corr} en probetas inmersas en NaCl 0,5M y Na₂SO₄ 0,035M.

Los comportamientos mostrados en la variación del potencial se pueden interpretar de una manera más cualitativa, en lo referente a la durabilidad, a la vista de la Fig. 8.20, que incorpora la velocidad de corrosión de todos los sistemas en estudio. Dicha figura indica importantes cambios en la cinética de corrosión que se corresponden, como cabía esperar, con los cambios drásticos de E_{corr} mostrados en la Fig. 8.19.

La conclusión, en lo concerniente al comportamiento, se puede establecer como similar entre las dos disoluciones que incorporan cloruros, estén acompañados o no de sulfatos, afectado únicamente a la temporalidad de las reacciones y cambios de comportamiento.

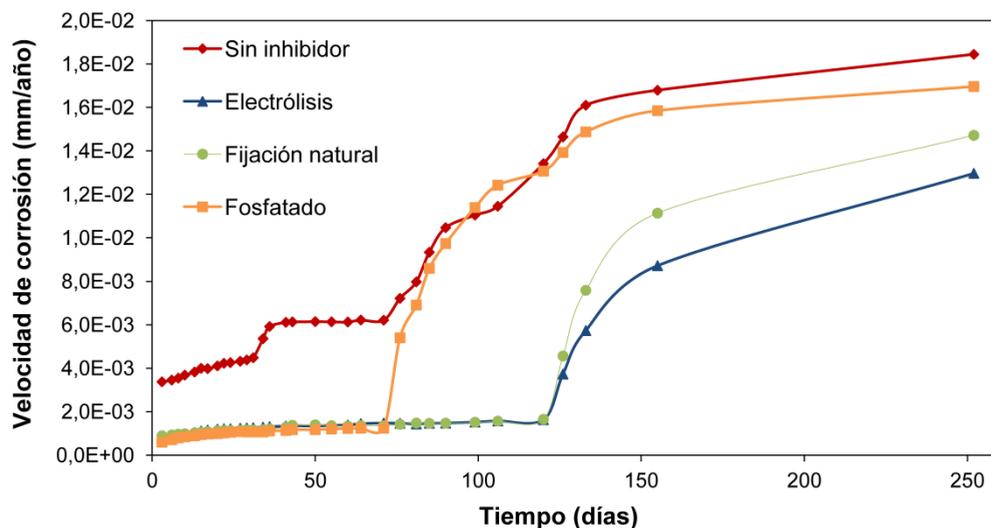


Fig. 8.20. Evolución de la velocidad de corrosión en NaCl 0,5M y Na₂SO₄ 0,035M.

Cuando se analizan los valores de velocidad de corrosión, comparándolos con los recogidos en la Fig. 8.16 (variación de la cinética en presencia únicamente de aniones cloruro), se comprueba que los valores son similares, no superando durante el periodo de ensayo los 0,02 mm/año. La introducción conjunta de iones cloruro y sulfato únicamente produce un adelanto del periodo de inicio de la corrosión. Dehwah et al.²⁵ comprobaron dicho aspecto en hormigones de cemento Portland con una concentración de sulfato de sodio del 1% respecto al peso de cemento (0,024M).

²⁵ Dehwah HAF, Maslehuddin M, Austin SA, Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes, Cement Concrete Com. 24 (2002) 17-25.

Aún se redujo más este periodo con concentraciones de sulfato mayores (2,5 y 4% SO_4^-), aunque esto también provocaba un incremento del valor de i_{corr} .

Con todas las variaciones analizadas, incorporando aniones por separado o combinados, se constata el mejor comportamiento, la mayor estabilidad y la elevada eficacia de los sistemas donde las armaduras se han protegido con los sistemas desarrollados.

8.3.3. Ensayos con probetas de mortero carbonatado

Se pretende, en este apartado, conocer el comportamiento de las monocapas generadas cuando las armaduras están en un entorno poco alcalino (pH del orden de 9), potenciador de la corrosión del acero. Para ello, se comparan los resultados obtenidos con probetas que disponen de armaduras sin tratar y tratadas con un proceso de fosfatado.

8.3.3.1. Probetas en disolución de NaCl 0,5M

En primer lugar, tal y como muestra la Fig. 8.21, se procede al análisis de la evolución del valor E_{corr} de cada grupo de probetas.

Desde el inicio del estudio se constata el elevado valor obtenido en todos los casos, al encontrarse el sistema en una fase muy activa de corrosión condicionada por el valor de pH tan poco alcalino de la matriz cementante. Este aspecto provoca la desprotección de las armaduras y un ataque más importante de los iones de cloro. Por consiguiente, se traduce en unos valores muy electronegativos de potencial desde el comienzo, si bien las variaciones de E_{corr} durante todo el periodo estudiado no han sido importantes, inferiores a 0,1 V. En esta ocasión, no se observan

diferencias significativas entre los cuatro grupos analizados, mostrándose un comportamiento semejante.

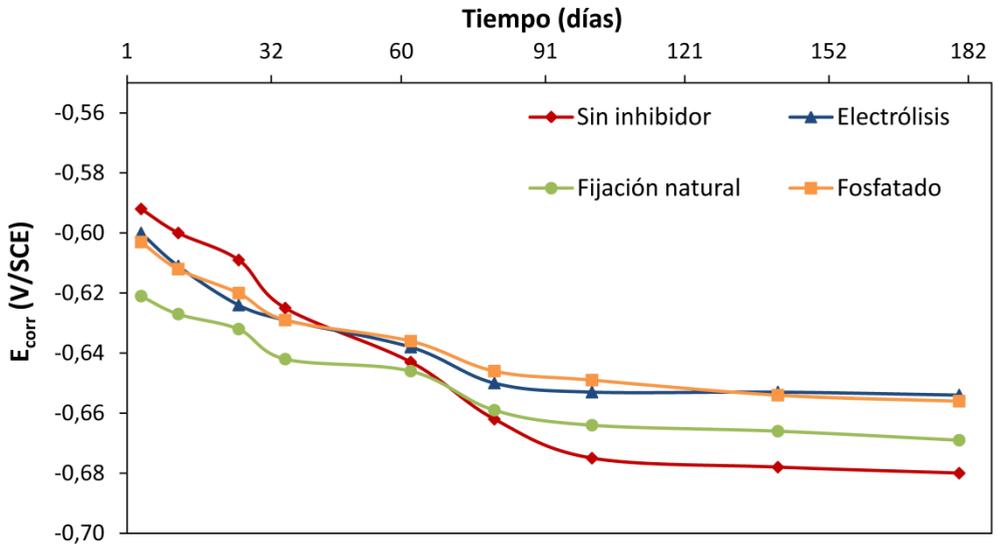


Fig. 8.21. Evolución de E_{corr} en probetas de mortero carbonatado en NaCl 0,5M.

Cuando se observa la Fig. 8.22, donde se representa gráficamente la evolución de la velocidad de corrosión media de todos los grupos, nuevamente se aprecia un comportamiento muy similar de todas las probetas, siendo las variaciones entre ellas mínimas durante toda la fase de experimentación.

Todos los valores iniciales se localizan en torno a los 0,020 mm/año, considerándose esta tasa dentro de un nivel de corrosión alto ($>0,0116$ mm/año)⁶. Siendo el objetivo de este apartado el conocimiento del comportamiento de cada grupo en un entorno altamente carbonatado, se comprueba la nula efectividad de los sistemas desarrollados bajo estas circunstancias.

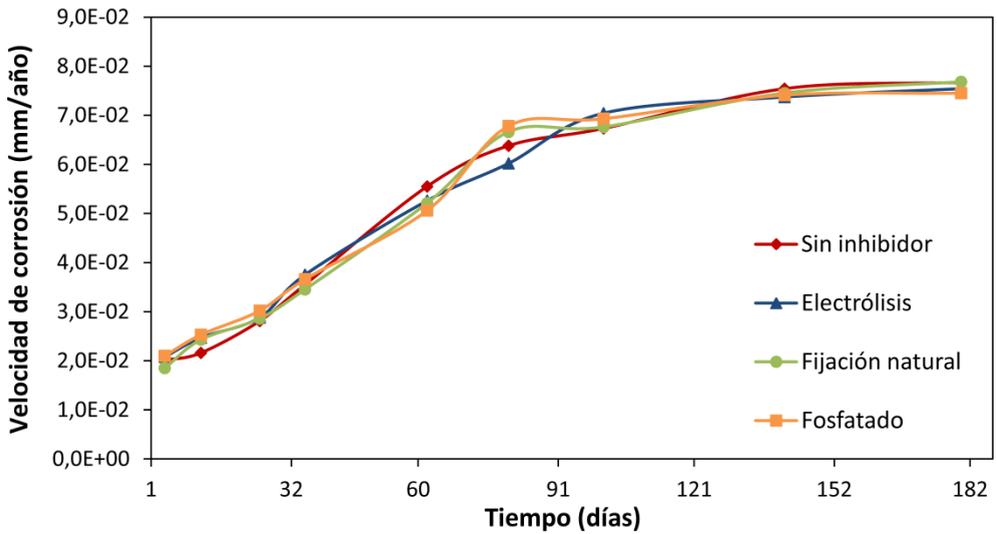


Fig. 8.22. Evolución de la velocidad de corrosión en probetas carbonatadas en NaCl 0,5M.

Es necesario señalar que el grupo que incorpora el método de fosfatado tampoco experimenta mejores resultados.

Se comprueba una evolución similar en todos los grupos desde valores de 0,020 hasta 0,070 mm/año, lo cual se traduce en una tasa muy elevada de corrosión donde la durabilidad se ve seriamente condicionada. La poca efectividad de las monocapas incorporadas puede estar motivada por el cambio de la especie predominante del compuesto inhibidor debido a la importante reducción del pH. Este aspecto puede provocar que predomine la especie ziteriónica con peor coordinación que la aniónica (diagrama de especies del ácido 4-aminobenzoico en capítulo 2º).

8.3.3.2. Probetas en disolución de NaCl 0,5M y Na₂SO₄ 0,035M

En este caso se analizan las probetas con bajo valor de pH inmersas en una disolución combinada de iones cloruro y sulfato. Cabe esperar, tal y como se comentó anteriormente, valores más elevados de la cinética de corrosión por el efecto combinado de ambos iones.

Al analizar la Fig. 8.23, donde se representan los valores de E_{corr} durante los 180 días de estudio, se muestra un comportamiento semejante en todos los grupos analizados.

Como se observó anteriormente, el valor inicial se sitúa en torno a los -0,59 V, indicando una fase muy activa del proceso. A lo largo del tiempo se produce un moderado descenso hacia valores más electronegativos, llegando a alcanzar, al final del estudio, niveles en el rango de -0,64 a -0,66 V.

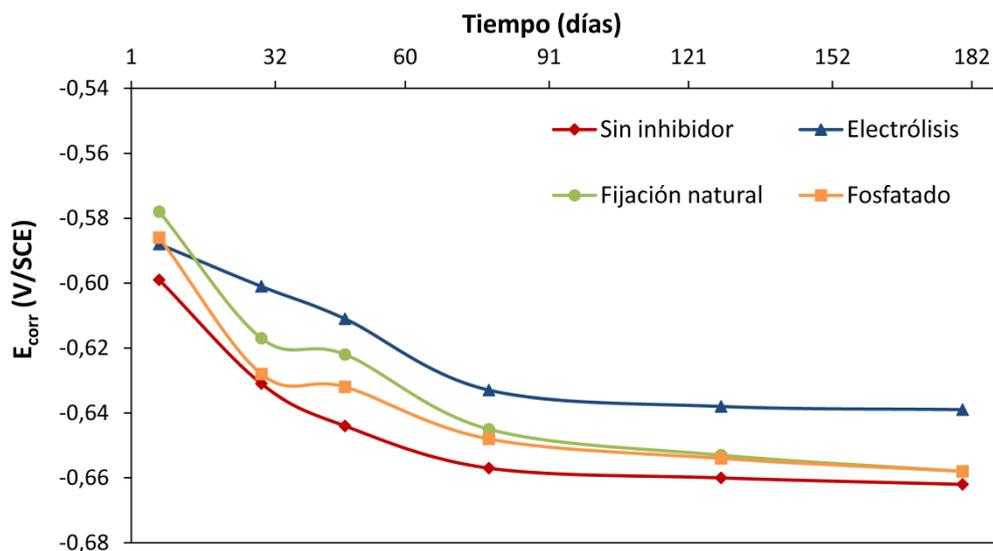


Fig. 8.23. Evolución de E_{corr} de los grupos de probetas carbonatadas en NaCl 0,5M y Na₂SO₄ 0,035M.

En la Fig. 8.24 se representa la velocidad de corrosión a lo largo del tiempo. Se aprecia una evolución también similar de los cuatro grupos, partiendo de valores cercanos a 0,02 mm/año hasta alcanzar al final del periodo estudiado valores del orden de 0,09 mm/año. En este caso tampoco se constata que las monocapas generadas confieran características más apropiadas que las que posee el acero sin tratamiento.

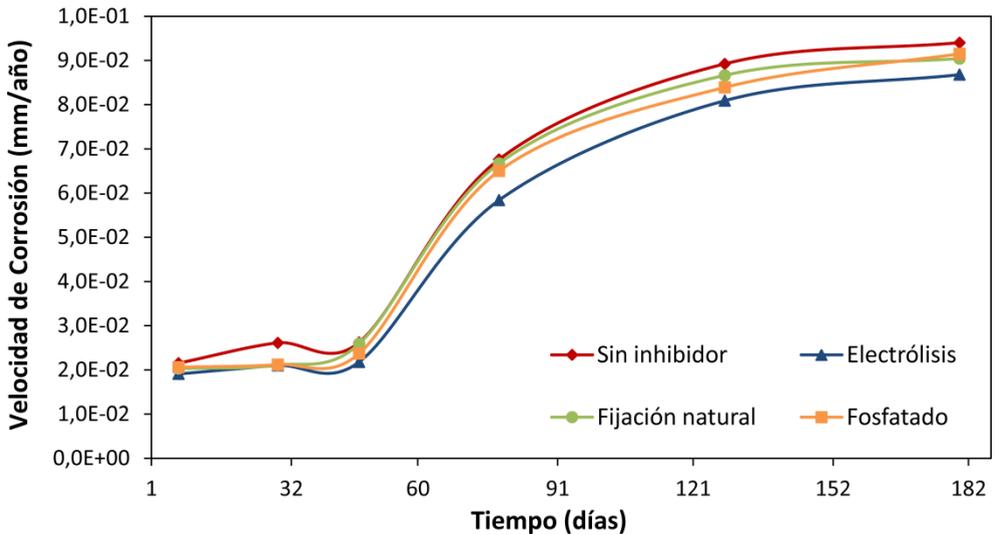


Fig. 8.24. Evolución de la velocidad de corrosión en NaCl 0,5M y Na₂SO₄ 0,035M.

Hay que indicar que las probetas se han visto sometidas a condiciones límite. Para pasar de los valores iniciales de pH hasta los planteados en esta parte del estudio, debería de transcurrir gran parte de la vida útil de la estructura en entornos muy adversos o tratarse de hormigones de baja calidad.

La efectividad y utilidad de las monocapas desarrolladas se pone de manifiesto durante el transcurso de la vida en servicio de la estructura, donde sí que llega a suponer un importante incremento de la durabilidad del elemento.

8.4. Conclusiones

A modo de resumen de este capítulo, se señalan las siguientes conclusiones finales:

- Análisis morfológico: En todos los casos analizados se observa una distribución uniforme y homogénea de los elementos superficiales de las monocapas. Los valores de dichos elementos químicos depositados en la superficie de metal, para ambas técnicas desarrolladas, resulta el esperado y correcto en función de la composición del compuesto inhibidor orgánico empleado (carbono, oxígeno y nitrógeno). También se constata que los valores de hierro decrecen, siendo este aspecto importante al indicar la existencia de menor cantidad de este elemento en la superficie del metal y, por tanto, menor superficie de ataque de los agentes agresivos externos.
- Estudio en probetas de mortero no carbonatado: Tras el estudio realizado con disoluciones que incorporan iones cloruro, o éstos combinados con sulfatos, se observa un aumento del periodo de iniciación de la corrosión en las probetas con monocapas. Con ambas técnicas, al igual que con las probetas con armaduras fosfatadas, se consiguen importantes reducciones de la velocidad de corrosión, del orden de la mitad de los obtenidos con los grupos con armaduras sin tratar. En el estudio en disolución con sulfatos también se consiguen importantes reducciones, pero dentro de una fase de baja actividad de corrosión con valores que no sobrepasan los 0,006 mm/año.
- Ensayos en probetas de mortero carbonatado: En este caso no se observan mejoras en las tasas de corrosión en ninguno de los grupos analizados. Todos se comportan de forma similar, con una corrosión

muy activa y con valores de E_{corr} y de velocidad de corrosión muy parecidos.

En definitiva, las monocapas desarrolladas se distribuyen de forma uniforme en la superficie del metal, produciendo importantes reducciones de la cinética del proceso de corrosión cuando el mortero no está carbonatado.

Tomando como referencia los grupos con barras fosfatadas, se han observado mejores resultados con las técnicas desarrolladas en la presente investigación, aspecto importante al tratarse de un método en uso ya asentado.

CAPÍTULO 9

**Comportamiento de monocapas inhibidoras en elementos
sometidos a estados tensionales**

9.1. Introducción

A lo largo de la presente investigación se ha estudiado el comportamiento de las monocapas desarrolladas en diferentes condiciones, tanto en disolución como en muestras sólidas. La efectividad de las técnicas ha quedado patente y demostrada en función de los estudios planteados, abarcado un amplio número de condicionantes en los que pueden estar embebidas las armaduras de acero.

Hasta este punto, únicamente se han realizado estudios electroquímicos con el fin de obtener información de los valores de E_{corr} , i_{corr} y la velocidad de corrosión (V_{corr}), comprobando la efectividad o no de cada modelo de estudio propuesto.

Como último capítulo experimental, se considera necesario plantear un análisis que aporte la mayor información posible sobre el comportamiento de las monocapas frente a sollicitaciones mecánicas, tanto estáticas como dinámicas. No hay que olvidar que el hormigón armado es un material compuesto donde cada componente tiene que cumplir diversas funciones, aspecto también exigible a la superficie de contacto entre el hormigón y las armaduras de acero. Debido al trabajo conjunto de ambos materiales, cuando se varían los esfuerzos en las armaduras se generan tensiones tangenciales en la superficie de contacto que pueden llegar a dañar la monocapa aplicada. Por ello, se plantea un estudio en condiciones de agotamiento y de servicio, persiguiendo un doble objetivo:

- Comprobar si la monocapa resulta dañada cuando las piezas se someten a esfuerzos.
- Verificar si la presencia de la monocapa modifica la adherencia acero-hormigón, teniendo en cuenta que en dicha capacidad mecánica radica el fenómeno básico sobre el que descansa el correcto funcionamiento de las estructuras de hormigón armado como material estructural. Sin dicha adherencia no sería posible

compatibilizar las deformaciones de ambos materiales, y las armaduras deslizarían libremente sin acompañar al hormigón en su movimiento, provocando con ello que cada material trabaje de forma independiente, lo que disminuiría drásticamente la capacidad resistente del conjunto.

Con el fin de cumplir dichos objetivos, se plantearon tres tipos de ensayos distintos:

- Ensayos de pull-out hasta el agotamiento mediante la aplicación de una carga creciente en las probetas, determinando la tensión máxima de adherencia.
- Ensayos de pull-out bajo carga característica de servicio aplicadas en un único escalón de carga, equivalente al 65% de la tensión máxima de adherencia.
- Ensayos de fatiga, sometiendo a las probetas a mil ciclos de carga y descarga parcial, con un rango de carga entre el 25% y el 40% de la tensión máxima de adherencia.

9.2. Experimental

9.2.1. Preparación de muestras

Las probetas se realizaron a partir de moldes cúbicos metálicos. En el centro se dispuso una barra de acero corrugado B500SD, siendo los diámetros diferentes en función del tipo de ensayo a realizar. En todos los casos, la longitud de la armadura

en contacto con el hormigón se estableció en 5 veces el diámetro de la barra¹. En la Tabla 9.1 se muestran, en función del tipo de ensayo, las características de los componentes que forman parte de las probetas, y en la Tabla 9.2 la composición química del acero de las armaduras.

Tabla 9.1. Características y dimensiones de las probetas.

ENSAYO	PROBETA HORMIGÓN (mm)	Ø BARRA (mm)	LONGITUD CONTACTO ACERO/HORMIGÓN (mm)
Pull-out bajo carga de servicio	150x150	12	60
Pull-out hasta agotamiento	200x200	16	80
Fatiga	200x200	16	80

Tabla 9.2. Composición del acero (%).

C = 0,13	Mn = 0,78	Cu = 0,01	Si = 0,39
P = 0,02	Cr = 0,02	Ni = 0,018	Mo = 0,00

Tras los ensayos de pull-out bajo carga de servicio y fatiga, las probetas se introdujeron en una disolución potenciadora de la cinética de corrosión. Una vez realizado el ensayo mecánico de cada una de las probetas, y mediante una perforadora Hilti, se extrajo un cilindro del centro de la probeta de diámetro 100 mm (coincidiendo con la situación de la armadura). De esta forma, se redujo el tiempo de difusión de los iones agresivos.

¹ UNE-EN 10080, Acero para el armado del hormigón. Acero soldable para armaduras de hormigón armado. Anexo D, ensayo de adherencia para el acero corrugado o grafilado para armaduras de hormigón armado. Ensayo de arrancamiento (2006).

Antes de aplicar los tratamientos de generación de las monocapas inhibidoras, se sometió a las barras a un decapado químico, en la superficie en contacto con el hormigón, con el objetivo de eliminar la materia orgánica o cualquier producto de corrosión existente. Para ello, se sumergieron en ácido fosfórico 1M durante 10 minutos. Este proceso se puede apreciar en la Fig. 9.1.



Fig. 9.1. Barras de acero sometidas al proceso de decapado químico.

Posteriormente, y una vez eliminada la disolución de decapado mediante la proyección de agua destilada, se procedió a la aplicación de las dos técnicas de generación de las monocapas desarrolladas en capítulos anteriores. En la Fig. 9.2 se pueden observar las barras decapadas, limpias y secas, preparadas para la fase de generación de las monocapas.



Fig. 9.2. Barras decapadas preparadas para la siguiente fase del proceso.

En la Fig. 9.3 se muestra el proceso de aplicación de la técnica de electrólisis en las barras, como etapa previa a la fabricación de las probetas.



Fig. 9.3. Detalle de barras sometidas al procedimiento de electrólisis.

Al tener que realizar estudios electroquímicos posteriormente a los ensayos de pull-out bajo carga de servicio y fatiga, y con el objetivo de provocar una difusión uniforme de los iones cloruro alrededor de la superficie de acero en estudio, uno de los extremos de la barra se dejó embebido en el hormigón (Fig. 9.4). Con ello, se consiguió que, a diferencia de lo dispuesto para el ensayo de pull-out hasta el agotamiento, el recubrimiento de hormigón alrededor de la barra fuese similar. Una difusión desigual en las barras podría provocar la aparición de zonas anódicas y catódicas que alterarían los resultados sobre cinética de corrosión.

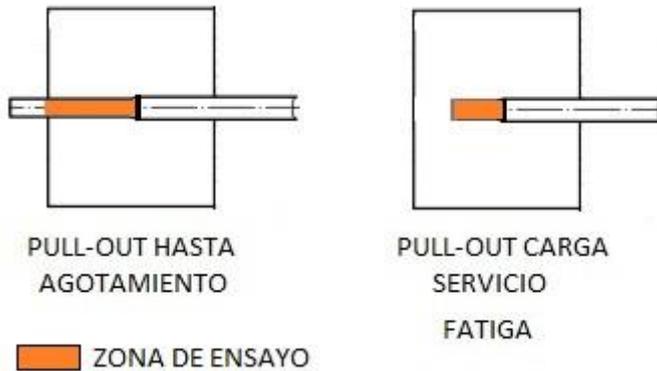


Fig. 9.4. Detalle de sección de tipos de probetas con la situación de las barras, indicando la zona de ensayos mecánicos y electroquímicos.

En las Fig. 9.5 a 9.8 se incluyen diferentes fases de realización de las probetas, siendo estas etapas comunes a los tres tipos de ensayo de pull-out realizados.



Fig. 9.5. Barras preparadas para colocar: ensayos de pull-out bajo cargas de servicio y fatiga.



Fig. 9.6. Barras colocadas en el molde para los ensayos de pull-out bajo cargas de servicio y fatiga.



Fig. 9.7. Barras colocadas en el molde: ensayo de pull-out hasta el agotamiento.



Fig. 9.8. Detalle de las barras colocadas en el molde: ensayo de pull-out hasta el agotamiento.

Para la fabricación del hormigón se utilizó un cemento tipo CEM II/B-M (V-L) 42,5R y áridos de machaqueo calizos (grava 4/12 y arena 0/4) cuya curva granulométrica está dentro del huso definido por la normativa española EHE-08. El aditivo empleado fue el Viscocrete 3425 de Sika, ajustándose su dosificación hasta conseguir un asiento en el cono de Abrams de 14 ± 1 cm. De acuerdo con los requisitos recogidos en la norma europea EN-12.390-2², para la fabricación de las probetas, los moldes se llenaron por tongadas y se compactaron con un vibrador interno de aguja.

Las dosificaciones de cada uno de los componentes del hormigón realizado quedan recogidas en la Tabla 9.3.

Tabla 9.3. Composición del hormigón.

a/c	Agua (kg/m ³)	Cemento (kg/m ³)	Árido (kg/m ³)	Grava (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)
0,55	187,0	340,0	1.108,3	738,8	2,7

Para establecer correctamente el contenido final de agua a verter en la mezcla, previamente, se calculó la cuantía de humedad existente en los áridos. Para ello, se introdujo una muestra representativa de éstos en una estufa ventilada a una temperatura de 110°C hasta que se alcanzó un peso constante, según las indicaciones de la norma UNE-EN 1097-5³.

² UNE-EN 12390-2, Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia (2009).

³ UNE-EN 1097-5, Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 5: Determinación del contenido de agua por secado en estufa (2009).

El amasado del hormigón se efectuó introduciendo primero los áridos y el cemento. Una vez homogeneizada la mezcla, se vertieron $\frac{3}{4}$ partes del agua y, tras un minuto de amasado, se añadió el superplastificante disuelto en el agua restante. El tiempo total de amasado fue de seis minutos.

En las Fig. 9.9 a 9.11 se muestran varias etapas de la preparación del hormigón, así como su vertido en los moldes: secado en estufa de una muestra para calcular la humedad, proceso de amasado de los componentes y moldes de probetas rellenos del material mezclado, respectivamente



Fig. 9.9. Secado de una muestra de árido para el cálculo del contenido de humedad.



Fig. 9.10. Mezcla de componentes en la hormigonera previo al amasado.



Fig. 9.11. Probetas realizadas a la espera del desencofrado.

Las probetas se desmoldaron a las 24 horas de su hormigonado y se mantuvieron en una cámara de curado a 20°C y $HR \geq 95\%$ hasta alcanzar la edad de ensayo. En la Fig. 9.12 se incluye un detalle del almacenamiento de las probetas dentro de la cámara de curado.



Fig. 9.12. Probetas colocadas en la cámara de curado.

En cada amasada se realizaron 2 probetas cilíndricas, de 150 mm de diámetro y 300 mm de altura, que a la edad de 28 días se ensayaron a compresión de acuerdo con la norma UNE-EN 12390-3⁴. En la Fig. 9.13 se pueden observar las probetas realizadas para el ensayo a compresión y, en la Fig. 9.14, el ensayo de rotura de una probeta.

⁴ UNE-EN 12390-3, Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas (2009).



Fig. 9.13. Probetas cilíndricas para ensayo de rotura a compresión.



Fig. 9.14. Ensayo de rotura a compresión.

En la Tabla 9.4 se incorporan los resultados de resistencia a compresión del hormigón. Las designadas como E-1 y E-2 aportan información sobre la calidad del hormigón empleado en las probetas cúbicas que contienen armaduras tratadas con el método de electrólisis, las M-1 y M-2 corresponden al hormigón con acero protegido con el método de fijación natural y, por último, las ST-1 y ST-2 a las que contienen barras sin ningún tipo de tratamiento contra la corrosión.

Tabla 9.4. Resultados de resistencia a compresión del hormigón a 28 días.

Probeta	Resistencia (MPa)	Media resistencia (MPa)	Fuerza (kN)
E-1	43,71	45,25	343,30
E-2	46,79		367,50
M-1	48,09	49,04	377,70
M-2	49,99		392,60
ST-1	51,51	52,11	401,60
ST-2	52,70		413,90

9.2.2. Técnica electroquímica: resistencia a la polarización lineal (LPR)

En cada uno de los ensayos, una vez alcanzado un valor estable de E_{corr} (variación del potencial menor a $0,1\mu V/s$), se aplicó la técnica LPR, variando el rango de potencial desde los 10 mV por debajo del valor de E_{corr} , hasta 10 mV por encima, con una velocidad de barrido de 10 mV/min. ($0,16\text{ mV/s}$)^{5,6}. En total, la variación de potencial fue de 20 mV considerándose que, en esas condiciones, la

⁵ UNE 112072, Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medida de la resistencia a la polarización (2011).

⁶ ASTM G 102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements (2010).

armadura no sufre fenómenos de polarización^{7,8}. Tras el barrido, los voltamogramas obtenidos permitieron calcular el valor de R_p . La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se calculó a partir de la ecuación simplificada de Stern-Geary, descrita en capítulos anteriores, aplicando un valor de B igual a 26 mV⁹. Los componentes del procedimiento de ensayo fueron la probeta en estudio, un electrodo de referencia de calomelanos (SCE) y una malla de acero inoxidable como contraelectrodo. Para evitar interferencias y ruido electromagnético, todos los ensayos se realizaron dentro de una jaula de Faraday con conexión a tierra. En la Fig. 9.15 se pueden observar todos los componentes y disposición de la celda de ensayo. El estudio electroquímico se realizó mediante un potencióstato Autolab PGSTAT 100 (EcoChemie, NL).

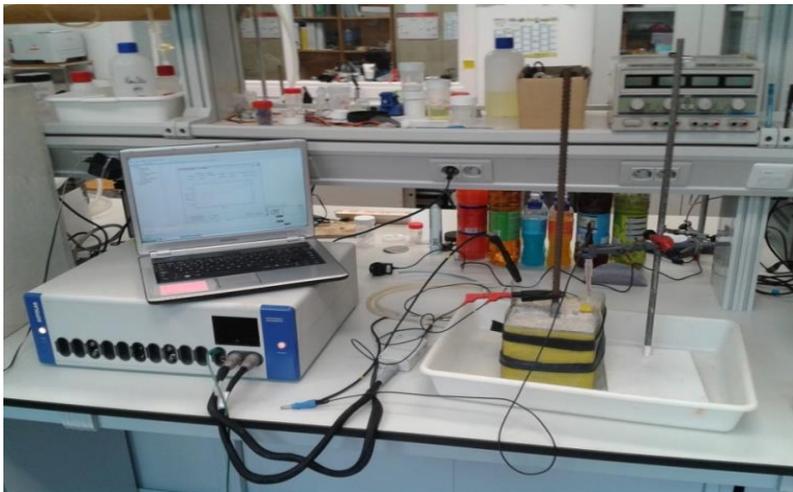


Fig. 9.15. Medición de E_{corr} e i_{corr} con la técnica LPR.

⁷ Song HW, Saraswathy V, Corrosion monitoring of reinforced concrete structures – A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 1-28.

⁸ Fayyad EM, Almaadeed MA, Jones A, Abdullah AM, Evaluation techniques for the corrosion resistance of self-healing coating, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4989-5011.

⁹ Andrade C, González JA, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarisation resistance measurements, *Werkst. Korros.* 29 (1978) 515– 519.

9.2.3. Ensayos mecánicos

9.2.3.1. Características generales

Consiste en aplicar una carga de tracción a una barra, embebida con una longitud determinada, dentro de un cubo de hormigón. A medida que aumenta la fuerza de tracción, la barra deslizará debido a la pérdida de adherencia.

El procedimiento establecido es el indicado en la norma UNE-EN 100801, dentro de lo señalado en el Anexo D.

Las características más importantes fueron las siguientes:

- La longitud efectiva de adherencia de la barra se estableció en 5 veces el diámetro de la barra (5d).
- Toda la barra embebida, menos la zona efectiva de adherencia, se recubrió con manguitos de plástico para impedir la unión del acero con el hormigón.
- La velocidad de carga se estableció por medio de la siguiente ecuación:

$$V_p = 0,56 d^2 \text{ (N/s)} \quad (9.1)$$

donde d es el diámetro nominal de la barra en mm.

En la Fig. 9.16 se muestra un detalle de colocación de la probeta en función del ensayo a realizar.

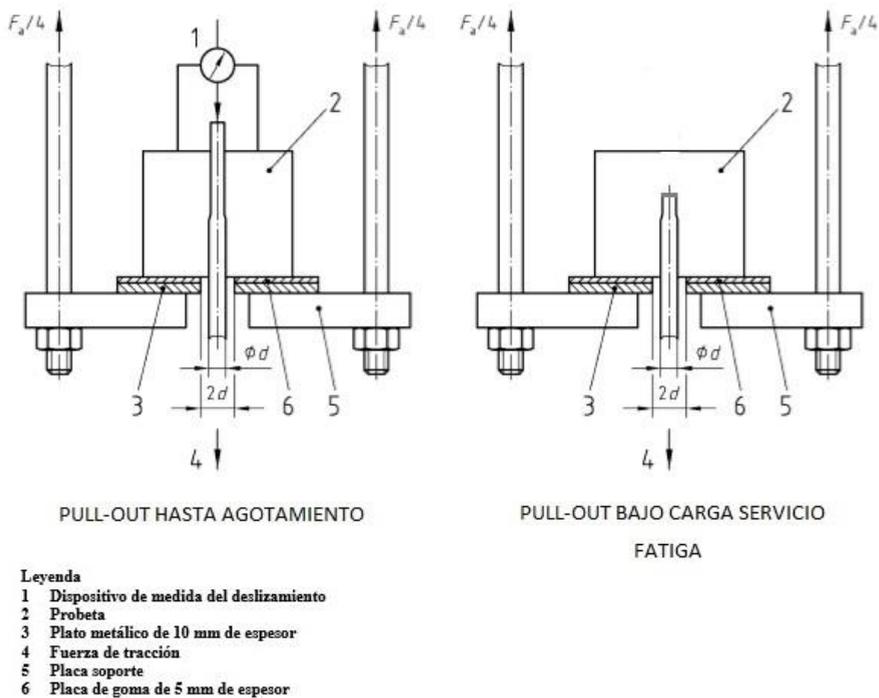


Fig. 9.16. Esquemas de montaje de ensayos1.

9.2.3.2. Ensayo de pull-out hasta el agotamiento

En este ensayo, la fuerza de tracción se incrementa hasta que se produce el agotamiento. Se seleccionaron barras corrugadas de diámetro 16 mm para las probetas, siendo la longitud de adherencia de 80 mm (5 x diámetro). En la Fig. 9.17 se puede observar una probeta de hormigón dispuesta para el estudio.



Fig. 9.17. Detalle del ensayo de pull-out hasta el agotamiento.

9.2.3.3. Ensayo de pull-out bajo carga característica de servicio

Se realiza un ensayo igual al anterior pero aplicando una carga menor, intentando simular las condiciones de una estructura en servicio. Es decir, se aplica un único escalón de carga, pero sin llegar a la rotura.

Cuando se analiza una estructura en Estados Límites Últimos, el coeficiente de mayoración de cargas que se aplica, cuando se consideran variables, es de 1,50. Como en este caso se trata de un ensayo de Estados Límites de Servicio, se adoptó, como carga característica de servicio, el 65% de la carga máxima obtenida en los ensayos de pull-out hasta el agotamiento ($0,65 \times 1,5 \approx 1,0$).

El objetivo de este apartado se estableció en la evaluación del comportamiento de la superficie de la barra ante un esfuerzo mayor que el habitual en servicio, pero sin producir la rotura de la adherencia entre el acero y el hormigón. La Fig. 9.18 muestra una probeta durante el ensayo.



Fig. 9.18. Proceso de realización del ensayo de pull-out bajo cargas de servicio.

Tras aplicar la carga Noval, se procedió al estudio del comportamiento de la monocapa inhibidora frente a la corrosión. Para ello, las probetas se colocaron dentro de una cubeta de plástico para su inmersión en la disolución potenciadora de la corrosión (NaCl 0,5M).

El extremo de cada barra, en su tramo externo al hormigón, se aisló del medio ambiente circundante mediante la aplicación de una capa de vaselina, tal y como se puede observar en la Fig. 9.19.



Fig. 9.19. Probetas dispuestas en las cubetas con disolución NaCl 0,5M.

9.2.3.4. Ensayo de fatiga

Consiste en la aplicación de una carga cíclica en la probeta, tratando de simular el comportamiento de una estructura de hormigón armado en servicio.

No fue posible localizar una normativa que estableciera un protocolo estandarizado a seguir, por lo que se procedió a la búsqueda y análisis de las investigaciones y estudios realizados hasta la fecha.

Molina et al.¹⁰ emplearon una frecuencia de 3 Hz aplicados en un escalón que oscilaba entre el 10% y el 30-40-50% de la carga última. Lindorf et al.¹¹ establecieron un plan experimental para la aplicación de un millón de ciclos (56 horas de ensayo) a una velocidad de 500 N/s, aplicando el 50% de la carga de trabajo establecida. En este caso, el rango de carga se estableció entre 100 y 400 MPa. Por otro lado, Katz¹² aplicó un total de 150.000 ciclos a una frecuencia de 3 Hz. El rango de carga establecido se marcó entre 5 y 25 kN. Como puede comprobarse, son amplios y dispersos los rangos de carga, frecuencia y número de ciclos.

Dado que el estado tensional al que trabaja una estructura, correctamente dimensionada, suele situarse entre el 30-40% de la tensión máxima admisible, el rango de carga se estableció entre el 25 y el 50%. Como la carga de agotamiento obtenida en los ensayos previos de pull-out se situó en torno a los 80 kN, para un diámetro de barra de 16 mm, se establecieron los límites inferior y superior de carga en 20 y 40 kN, respectivamente, aplicándose un total de 1.000 ciclos de carga-descarga. La frecuencia programada fue de 0,01 Hz, equivalente a una velocidad de 200 N/s y un tiempo por ciclo de ensayo de 100 segundos. Por consiguiente, el tiempo total de ensayo por cada probeta fue de 27,7 horas. En la Fig. 9.20 se muestra una probeta colocada en la prensa de ensayo.

¹⁰ Molina JA, Calil C, Carreira MR, Pullout strength of axially loaded Steel rods bonded in glulam at a 45° angle to the grain, Mater. Res. 12 (2009) 427-432.

¹¹ Lindorf A, Lemnitzer L, Curbach M, Experimental investigations on bond behaviour of reinforced concrete under transverse tension and repeated loading, Eng. Struct. 31 (2009) 1469-1476.

¹² Katz A, Bond to concrete of FRP rebars after cyclic loading, J. Compos. Constr. 4 (2000) 137-144.

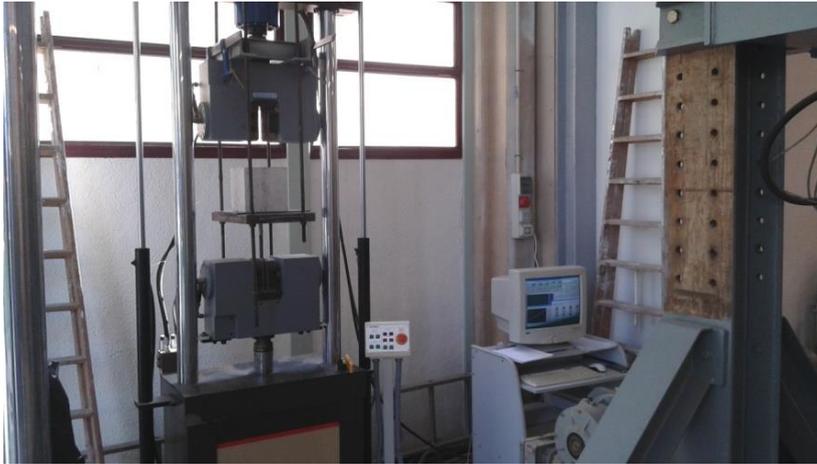


Fig. 9.20. Detalle de la colocación de la probeta en la prensa de ensayo.

Al igual que lo indicado tras el ensayo de pull-out bajo carga característica de servicio, una vez realizada la fase de aplicación de cargas dinámicas, las probetas se dispusieron en un recipiente con la disolución de NaCl 0,5M.

9.3. Resultados y discusión

9.3.1. Ensayo de pull-out hasta el agotamiento

Se dispusieron tres grupos de probetas de 8 unidades cada una:

- Grupo ST: Incorpora las probetas con barras de acero sin ningún tipo de tratamiento superficial.
- Grupo E: Incluye las probetas cuyas barras se han tratado con el procedimiento de electrólisis.
- Grupo M: Comprende las barras tratadas con la técnica de fijación natural de la disolución inhibidora.

La tensión de adherencia (τ) se calculó, en función de la fuerza aplicada en el ensayo, mediante la siguiente ecuación¹³:

$$\tau = \frac{F}{\pi L \emptyset} \quad (9.2)$$

donde F es la fuerza aplicada (N), L es la longitud efectiva de adherencia (mm) y \emptyset es el diámetro de la barra (mm).

El análisis de los resultados se ha realizado teniendo en cuenta que la adherencia está fuertemente influenciada por la calidad del hormigón, en especial por la resistencia a compresión y a tracción. De hecho, el código ACI 318 o el Boletín nº 1 de la FIB, tomando como referencia los trabajos de Orangun et al.¹⁴, vinculan la tensión de adherencia a la raíz cuadrada de la resistencia a compresión. En este sentido, con el objeto de poder comparar el comportamiento adherente de los distintos hormigones manejados en esta investigación, se ha empleado el concepto de tensión adherente normalizada (τ_{nor}), obtenida mediante la expresión (9.3), siendo este criterio uno de los más extendidos en la bibliografía.

$$\tau_{nor} = \frac{\tau}{\sqrt{f_c}} \quad (9.3)$$

donde τ es la tensión de adherencia obtenida en cada ensayo (MPa) y f_c es la resistencia a compresión de la amasada correspondiente al hormigón de la probeta (MPa). Se indican los resultados en la Tabla 9.5.

¹³ Valcuende M, Parra C, Bond behaviour of reinforcement in self-compacting concretes. Constr. Build. Mater. 23 (2009) 162-170.

¹⁴ Orangun CO, Jirsa JO, Breen JE, A reevaluation of test data on development length and splices. ACI J. 74 (1977) 114-122.

Tabla 9.5. Valores obtenidos en el ensayo de pull-out.

Probeta	Fuerza (kN)	τ (MPa)	Media τ (MPa)	τ normalizada	Media τ normalizada
E1	84,77	21,08	19,73	3,08	2,88
E2	75,15	18,69		2,73	
E3	80,54	20,03		2,93	
E4	83,49	20,76		3,04	
E5	83,75	20,83		3,04	
E6	71,34	17,74		2,59	
E7	82,70	20,57		3,01	
E8	72,91	18,13		2,65	
M1	87,45	21,75	20,65	3,08	2,92
M2	87,42	21,74		3,07	
M3	82,89	20,61		2,92	
M4	89,25	22,19		3,14	
M5	81,33	20,23		2,86	
M6	78,57	19,54		2,76	
M7	83,63	20,80		2,94	
M8	73,81	18,35		2,60	
ST1	84,12	20,92	21,93	2,88	3,02
ST2	90,64	22,54		3,10	
ST3	87,80	21,83		3,01	
ST4	88,33	21,97		3,03	
ST5	84,33	20,97		2,89	
ST6	79,68	19,81		2,73	
ST7	88,43	21,99		3,03	
ST8	102,15	25,40		3,50	

Para determinar si las diferencias registradas entre los diferentes tratamientos son significativas, se ha procedido al tratamiento estadístico de los datos. La prueba inferencial realizada ha sido un análisis de varianza (ANOVA) simple, con 8

repeticiones por cada tipo de tratamiento. La Fig. 9.21 muestra el diagrama de cajas y bigotes donde se indican los valores obtenidos.

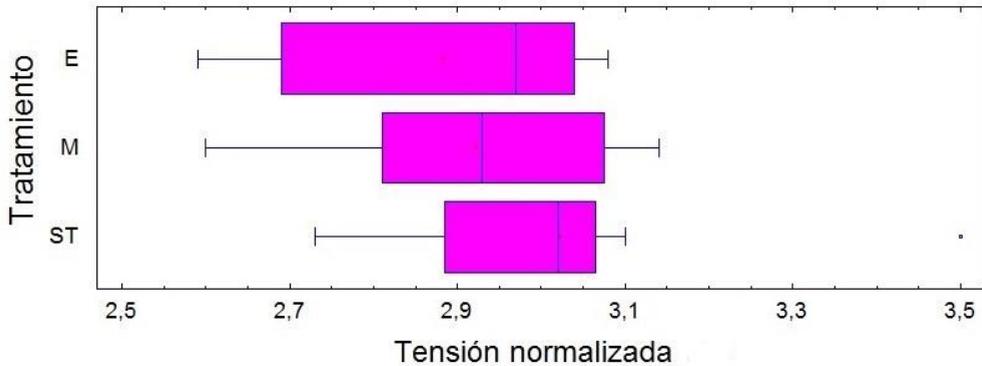


Fig. 9.21. Resultados análisis Anova simple por grupos de tratamiento.

Los resultados muestran que la respuesta de los distintos tratamientos es muy similar, no observándose diferencias estadísticamente significativas entre ellos (p -valor = 0,39). Puesto que el p -valor es $\geq 0,05$, no existen diferencias estadísticamente significativas entre las tensiones normalizadas de un tratamiento a otro para un nivel de confianza del 95%.

Se puede concluir, en este apartado, que las monocapas generadas en la interfaz acero-hormigón, por cualquiera de las dos técnicas desarrolladas, no producen una pérdida de adherencia. Es un resultado relevante ya que, como se ha comentado anteriormente, el objetivo de la investigación es la generación de monocapas inhibitoras de la corrosión que, a su vez, no minimicen o modifiquen las capacidades mecánicas del material compuesto acero-hormigón.

9.3.2. Ensayo de pull-out bajo carga característica de servicio

Se estudiaron dos grupos de probetas compuestas por 6 unidades cada una (12 probetas en total). En cada agrupación, sobre 3 de ellas se aplicó una carga correspondiente al 65% de la carga máxima de rotura, descargándose posteriormente cada probeta. En las otras tres no se aplicó ninguna carga. La designación se estableció como sigue:

- Grupo E: Probetas cuyas barras se han tratado con el procedimiento de electrólisis.
- Grupo M: Barras tratadas con la técnica de fijación natural.

Tras el ensayo de pull-out, las probetas se sumergieron en una disolución de agua con NaCl 0,5M durante 210 días. Durante este periodo se midió el potencial y la velocidad de corrosión (V_{corr}) de las armaduras. En las Fig. 9.22 y 9.23 se pueden observar las variaciones en el valor de E_{corr} y de la velocidad de corrosión, respectivamente, en las probetas con barras tratadas con la técnica que incluye la electrólisis (grupo E).

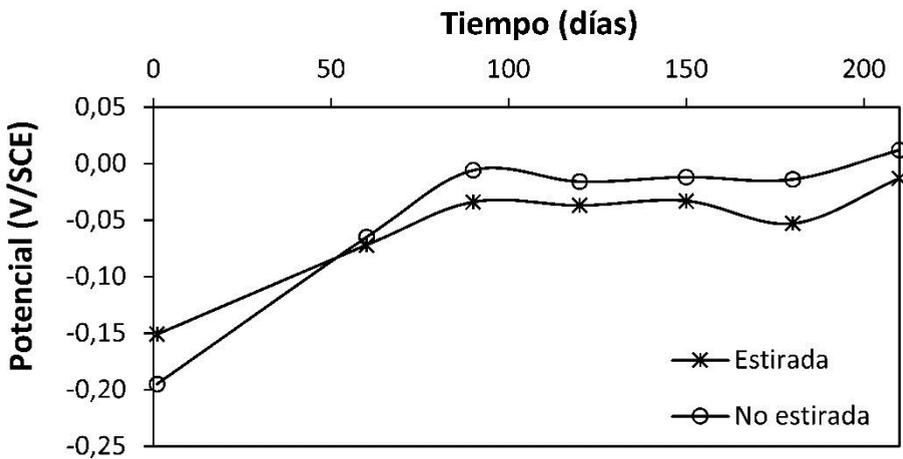


Fig. 9.22. Variación de E_{corr} en las barras tratadas con electrólisis.

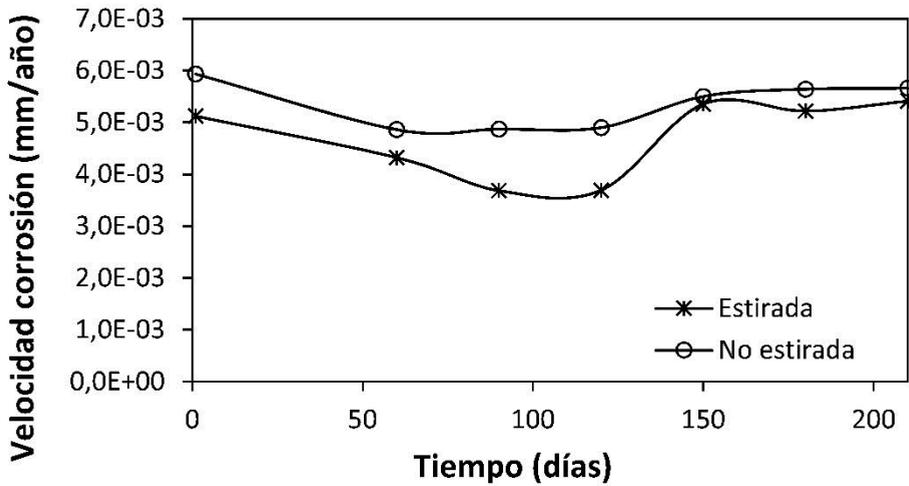


Fig. 9.23. Variación de la velocidad de corrosión en las barras tratadas con electrólisis.

Observando la evolución de los valores de E_{corr} , se muestra una variación y tendencia muy similar en las probetas que han sufrido el ensayo de pull-out respecto a las que permanecen en su estado inicial, aportando información sobre la estabilidad de la monocapa generada. Los valores obtenidos, tras 210 días de estudio, están en ambos casos dentro de la zona de riesgo bajo de corrosión ($E_{\text{corr}} > -0,125 \text{ V}$)¹⁵.

Mayor diferencia muestra la gráfica sobre los cambios en la velocidad de corrosión, en las etapas iniciales y centrales del estudio, pero que se reducen en la fase final de las mediciones. En los ensayos realizados, a partir de los 150 días, las diferencias entre los valores de los dos grupos son muy reducidas, y en ningún caso las probetas estiradas presentan un peor comportamiento, pues la V_{corr} tiende a ser menor.

¹⁵ ASTM C 876, Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete (2009).

Se comprueba, por lo tanto, que las monocapas no empeoran las características electroquímicas del sistema hormigón-acero, siendo su comportamiento estable en sistemas sometidos a cargas estáticas.

Cuando se analizan las Fig. 9.24 y 9.25, que recogen la evolución el valor de E_{corr} y V_{corr} de las probetas cuyas armaduras se han tratado con la técnica natural para la fijación de la monocapa (grupo M), se observa que, tras la evolución del sistema en 210 días, los resultados aún son más parejos que los anteriormente comentados.

El aspecto descrito se constata con la mínima diferencia en la evolución de la velocidad de corrosión de ambos grupos, infiriendo, además, un desarrollo en su comportamiento semejante.

En ambos casos, la variación de valores en cada medida es muy reducida observándose, no obstante, una mayor heterogeneidad en las etapas iniciales y centrales del estudio, aspecto que también quedó reflejado en las gráficas anteriormente comentadas referentes al grupo E.

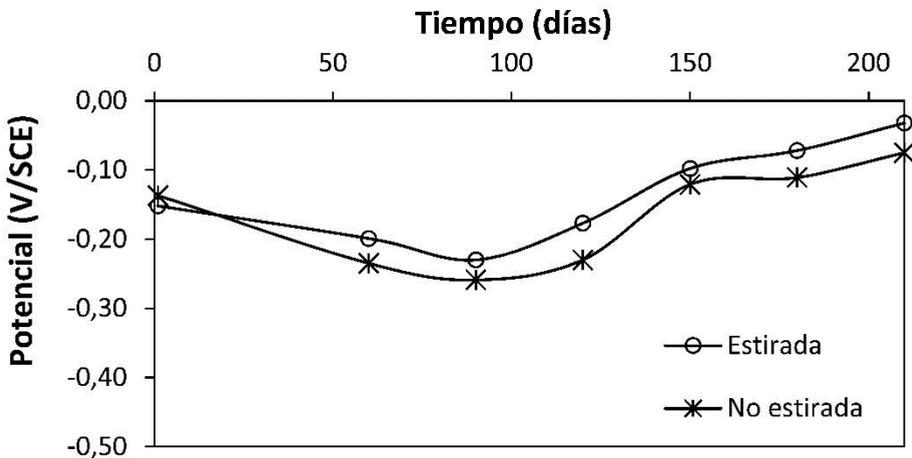


Fig. 9.24. Variación de E_{corr} en las barras de tratadas con la técnica de fijación natural.

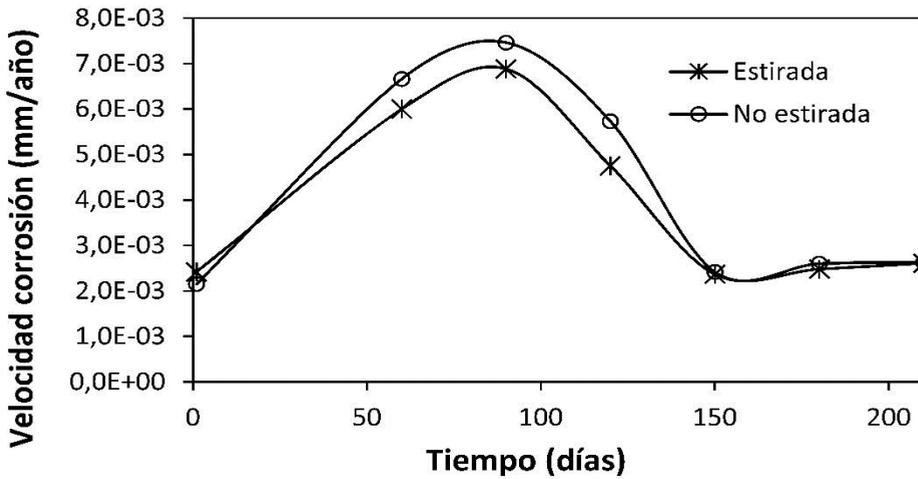


Fig. 9.25. Variación de la velocidad de corrosión en barras tratadas con la técnica de fijación natural.

En este caso también se puede colegir que, en base a los ensayos realizados, las monocapas interfieren mínimamente en las características del sistema compuesto, no alterando el comportamiento electroquímico del conjunto.

9.3.3. Ensayos de fatiga

Se estudiaron seis grupos de probetas, de 4 unidades cada uno (24 probetas en total). Las designaciones y características de las probetas que incluye cada grupo son las siguientes:

- Grupo ST/1000C: Probetas con barras de acero sin ningún tipo de tratamiento superficial que han sido sometidas a 1.000 ciclos de carga dinámica.
- Grupo ST/SC: Probetas con barras de acero sin ningún tipo de tratamiento superficial. No han soportado ningún ciclo de carga.

- Grupo E/1000C: Probetas cuyas barras se han tratado con el procedimiento de electrólisis, habiéndose aplicado 1.000 ciclos de carga y descarga sobre ellas.
- Grupo E/SC: Probetas con barras tratadas con electrólisis y sin aplicación de ningún ciclo de carga.
- Grupo M/1000C: Probetas con barras tratadas con la técnica de fijación natural, tras superar 1.000 ciclos de carga.
- Grupo M/SC: Probetas con barras tratadas con la fijación natural de la disolución inhibidora, y sin aplicación de ningún ciclo de carga.

El estudio con la técnica LPR para obtener la evolución de los valores de E_{corr} y la velocidad de corrosión se realizó durante un año. La Fig. 9.26 muestra la variación promedio obtenida en el valor de E_{corr} en cada uno de los grupos indicados.

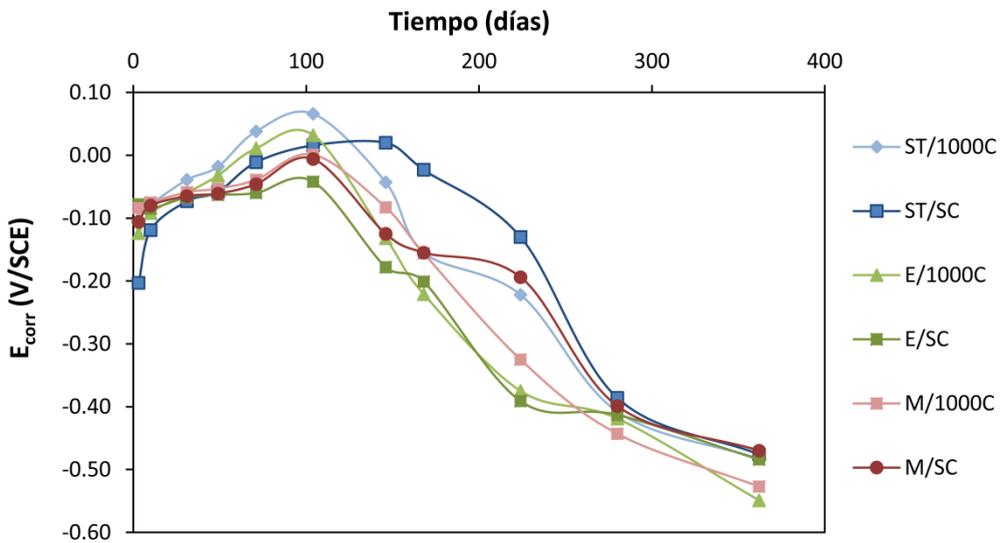


Fig. 9.26. Variación promedio de E_{corr} en las probetas sumergidas en una disolución de NaCl 0,5M.

Como aspecto general, se observa una variación inicial hacia valores más electropositivos que comienzan, a partir de los 100 días de estudio, a descender hacia tasas más negativas de potencial. Se muestran valores finales de potencial entre -0,450 y -0,650 V, situándose, por lo tanto, dentro de la zona de riesgo de corrosión alto.

Este comportamiento se ha mostrado en diferentes capítulos, estando asociado a la variación de potencial que produce la difusión de los iones cloruro cuando alcanzan las armaduras de acero. Dicha velocidad de difusión se ve condicionada por la matriz de hormigón, observándose que la variación brusca de potencial, asociada a la despasivación de las armaduras, comienza a producirse entre los 100 y 150 días de estudio.

Por otro lado, la Fig. 9.27 incorpora la variación de la velocidad de corrosión a lo largo del año de estudio.

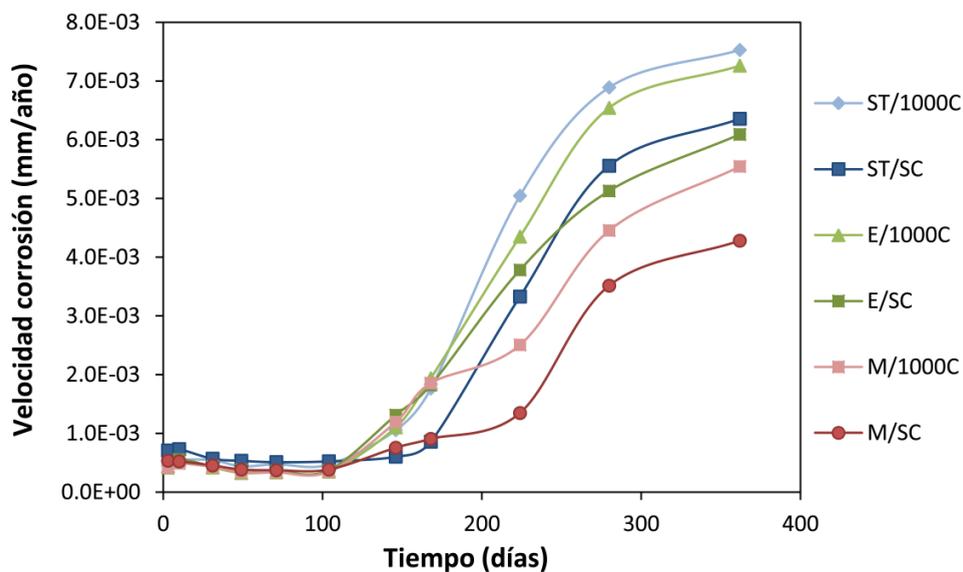


Fig. 9.27. Variación promedio de la velocidad de corrosión en las probetas estudiadas en NaCl 0,5M.

Para facilitar la comparación y comprensión de los resultados obtenidos entre los grupos con el mismo tratamiento, se representan en la Fig. 9.28 los valores promedio finales de V_{corr} tras los 365 días de análisis.

Observando el comportamiento adoptado por cada uno de los grupos, se deducen más conclusiones derivadas de la evolución diferenciada de cada uno de ellos. Si se compara cada grupo sin ciclos de carga-descarga (ST/SC, E/SC y M/SC), con su homólogo que sí se ha visto afectado por dichas solicitaciones (ST/1000C, E/1000C y M/1000C, respectivamente), se observa, en todos los casos, una menor velocidad de corrosión en los primeros (ST/SC, E/SC y M/SC). Dichas diferencias se pueden comprobar en la Fig. 9.29.

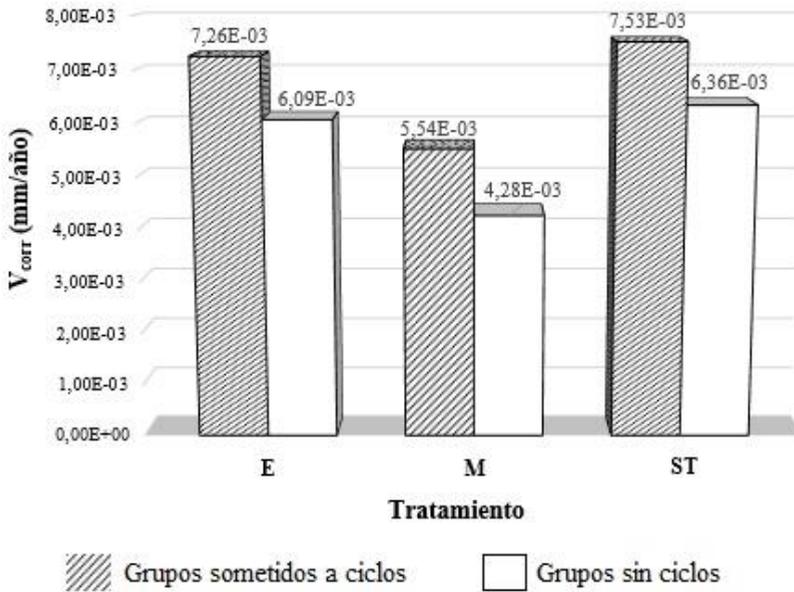


Fig. 9.28. Comparación de V_{corr} final entre grupos con el mismo tratamiento.

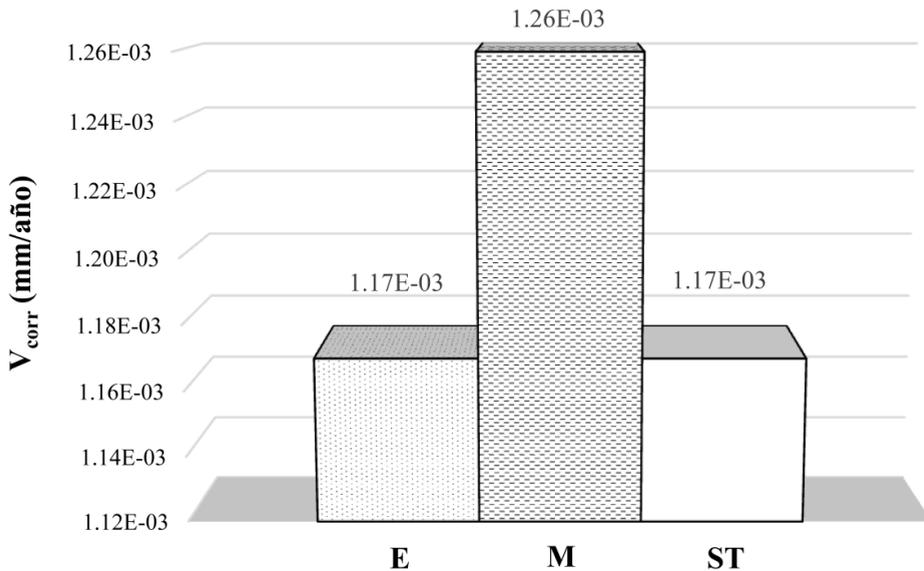


Fig. 9.29. Diferencias finales de V_{corr} entre grupos, con y sin ciclos, con el mismo tratamiento.

Observando las tres comparaciones realizadas, se puede indicar una variación general media de $1,20\text{E}^{-03}$ mm/año. Dicho valor se traduciría en un aumento de la cinética de corrosión, en torno al 20%, en las probetas sometidas a fatiga, debido al deterioro de la superficie. Se pueden extraer dos conclusiones:

- Independientemente de si las armaduras tienen o no un tratamiento exterior inhibidor, la velocidad de corrosión aumenta un 20% al verse sometidas a ciclos de carga-descarga. Este comportamiento puede estar asociado al daño producido en la superficie de la barra, a modo de arañazos, debido al roce continuado con el hormigón. Dichas zonas dañadas, que afectarían también al tratamiento monocapa existente, generarían diferentes micro pilas galvánicas que justificarían el incremento de la velocidad de corrosión.

- Hay que tener presente que se ha aplicado un ciclo de carga de 20 a 40 kN. Esto supone aumentar al doble el valor inicial de tensión. En una estructura convencional en servicio, la carga no suele variar más allá de un 15-20%, por lo que los valores obtenidos de V_{corr} se producirían en una estructura sometida a unas variaciones de carga de uso extremas. Dicho aspecto no se suele producir en las estructuras en servicio, por lo que las variaciones de la cinética de corrosión deberían ser menores.

Si se analizan las barras que han sido tratadas mediante electrólisis (grupos E/SC y E/1000C), en la Fig. 9.27 se observa que la velocidad de corrosión es muy similar a la de las barras que no llevan tratamiento contra la corrosión (grupos ST/C y ST/1000C), siendo esta velocidad incluso algo menor.

Por lo que respecta a las barras donde el tratamiento inhibitor ha sido aplicado mediante la técnica de fijación natural (grupos M/C y M/1000C), su velocidad de corrosión es claramente inferior. Las diferencias con el resto de grupos se cuantifican en las Tablas 9.6 y 9.7.

Tabla 9.6. Comparación de velocidades de corrosión para los grupos con ciclos de carga-descarga.

	V_{corr} (mm/año)	Diferencia (*) (mm/año)	Porcentaje reducción (*) (%)
M/1000C	5,54E-03	---	---
ST/1000C	7,53E-03	1,98E-03	26%
E/1000C	7,26E-03	1,72E-03	24%

(*) De los valores del grupo M/1000C respecto del resto.

En este caso, el grupo M/1000C aporta reducciones en la cinética de corrosión en torno al 25% de media. Se evidencia la mejor disposición frente a la corrosión de las monocapas generadas con la técnica de fijación natural, en el supuesto planteado que contempla una estructura en servicio que se enfrenta a un ataque importante de iones cloruro.

Tabla 9.7. Comparación de velocidades de corrosión para los grupos sin ciclos de carga-descarga.

	V_{corr} (mm/año)	Diferencia (*) (mm/año)	Porcentaje reducción (*) (%)
M/SC	4,28E-03	---	---
ST/SC	6,36E-03	2,08E-03	33%
E/SC	6,09E-03	1,81E-03	31%

(*) De los valores del grupo M/SC respecto del resto.

Por otro lado, cuando se comparan las barras que no han sufrido ciclos de carga-descarga, las variaciones de velocidad media se sitúan en un 32%. Como lo observado anteriormente, queda demostrado que se consiguen importantes tasas de reducción en la velocidad de corrosión cuando se incorporan las monocapas fijadas mediante la técnica de fijación natural. Independientemente de si la estructura sufre fenómenos de fatiga o no, con esta técnica se consiguen reducciones de la cinética entre el 25 y el 32%.

9.4. Conclusiones

Las conclusiones principales, extraídas del estudio combinado de ensayos mecánicos y electroquímicos, son las siguientes:

- Pull-out hasta el agotamiento: No se han observado diferencias apreciables entre las probetas con armaduras sin tratamiento superficial y las tratadas con monocapas reductoras de la corrosión. El análisis estadístico mediante un ANOVA simple estableció que la respuesta de los distintos tratamientos es muy similar (p -valor = 0,39), no observándose diferencias estadísticamente significativas entre ellos para un nivel de confianza del 95%.
- Pull-out bajo carga característica de servicio: Se ha comprobado la escasa variación del comportamiento entre las probetas que incorporan las barras que han sufrido la aplicación de la carga respecto a las que no, en los dos grupos estudiados (fijación de la disolución inhibidora mediante electrólisis o naturalmente). A partir de los 150 días de estudio, las diferencias entre los valores de los grupos comparados son muy reducidas y, en ningún caso, las probetas que han sufrido la carga Noval presentan un peor comportamiento.
- Fatiga: Desde el punto de vista de la durabilidad, se ha comprobado la mayor eficiencia frente a la corrosión de las probetas que incorporaban armaduras tratadas con la técnica de fijación natural, obteniéndose reducciones de la cinética de corrosión del 25% y 32% en los grupos con y sin ciclos de carga-descarga, respectivamente. No se refleja el mismo comportamiento en las barras tratadas mediante electrólisis, observándose resultados más próximos a los obtenidos con las barras sin ningún tipo de tratamiento superficial. Por otra parte, se infiere un aumento significativo de la velocidad de corrosión, en torno a un 20% de media, en las barras que se han visto afectadas por los 1.000 ciclos de carga-descarga, respecto a las que no los han sufrido. En todos los casos, la mayor tasa de corrosión se

vincula a la generación de micro pilas galvánicas que, localmente, aceleran la transferencia electrónica entre las zonas catódicas y anódicas, y que se producen por igual en las barras que han sido tratadas con una monocapa inhibidora como en las que no disponen de ella.

CAPÍTULO 10

Conclusiones generales

10.1. Conclusiones

Combinación de técnicas electroquímicas y quimiométricas para el estudio de la corrosión:

1. El uso combinado de técnicas electroquímicas, como el método de extrapolación de Tafel, de Polarización Lineal (LPR), de Pulsos Potenciostáticos (PPT) o de Espectroscopía de Impedancia (EIS), y quimiométricas, como PCA o PLS, se muestra efectivo para el estudio y obtención de los parámetros de corrosión del acero, aportando información adicional tanto cuantitativa como cualitativa.
2. La creación de modelos de PCA, generados a partir de los datos de intensidad de corriente aportados por los barridos anódico y catódico de la técnica de Tafel, genera agrupaciones espontáneas de las muestras estudiadas coincidentes con los niveles de corrosión calculados sólo con Tafel. Además, estos modelos permiten obtener información cualitativa sobre las fases de estabilización de los inhibidores estudiados, detectar fenómenos de transpasivación o comprobar el comportamiento del inhibidor en función de la especie predominante en la disolución en función del valor de pH.
3. Los modelos de regresión de PLS realizados a partir de las técnicas LPR, PPT o EIS aportan valores de corrosión más próximos a los obtenidos con el método de Tafel, en comparación con los proporcionados únicamente por dichas técnicas electroquímicas por separado. Teniendo en cuenta que el método de Tafel puede llegar a modificar la naturaleza de la muestra en estudio, la creación de modelos de regresión PLS permite estimar la cinética

de corrosión de forma no destructiva, ya que emplea los valores obtenidos mediante técnicas que polarizan en menor medida las muestras en estudio (LPR, PPT o EIS).

Generación de monocapas inhibidoras de la corrosión en la superficie de las armaduras embebidas en el hormigón:

4. Se ha cumplido el objetivo principal de desarrollar una técnica para la generación de monocapas en la superficie del acero con la función de minimizar los efectos de la corrosión de las armaduras. Con la incorporación de ácido 4-aminobenzoico 0,01M en una disolución de nitrato de potasio a pH 11, y mediante electrólisis, o simplemente con la fijación natural del compuesto inhibidor, se consiguen importantes reducciones de la cinética de corrosión en disoluciones agresivas, soluciones de poro o en muestras sólidas de mortero y hormigón.
5. Los resultados obtenidos con la técnica de microscopía electrónica en piezas de acero revestidas con las monocapas muestran una distribución uniforme y homogénea de los componentes de la disolución inhibidora sobre las piezas, lo que mejora la eficiencia de las técnicas desarrolladas y minimiza el riesgo de generación de corrosiones localizadas en la superficie protegida.
6. Los estudios sobre velocidad de corrosión de las monocapas adheridas a barras de acero en probetas de mortero no carbonatado, e inmersas en disoluciones potenciadoras de la corrosión, muestran una mayor estabilidad en el tiempo de la superficie metálica frente a la corrosión, con respecto a las que no poseen dicho revestimiento inhibidor. Este aspecto retrasa el inicio del proceso

de corrosión, traduciéndose en un aumento de la durabilidad de las barras de acero protegidas con estos sistemas.

7. Los ensayos en probetas de mortero carbonatado no aportan datos de reducción de la cinética de corrosión significativos con ninguna de las técnicas de protección desarrolladas, aunque tampoco muestran mejores resultados las que incorporan barras protegidas mediante fosfatado.
8. Los ensayos mecánicos de pull-out hasta el agotamiento no muestran diferencias entre las probetas de hormigón con armaduras sin tratamiento superficial y las que incorporan monocapas reductoras de la corrosión, por lo que se infiere que los sistemas de inhibición aplicados en las barras no modifican la adherencia acero-hormigón.
9. Para cada una de las dos técnicas de fijación de monocapas desarrolladas, tras someter las barras a un ensayo de adherencia (pullout) bajo carga característica de servicio, y sumergir posteriormente las probetas en disoluciones agresivas, el comportamiento de las barras frente a la corrosión no se ve afectado. Es decir, en caso de producirse daños en la capa inhibidora debido al rozamiento entre el acero y el hormigón, estos daños pueden considerarse despreciables desde el punto de vista de la durabilidad.
10. Por el contrario, cuando el ensayo se hace bajo cargas cíclicas (fatiga), y tras la aplicación de 1.000 ciclos de carga-descarga, se infiere un aumento de la velocidad de corrosión, en torno a un 20%, respecto a las barras que no se han visto afectadas por dicho ensayo, independientemente de estar o no protegidas por monocapas inhibidoras. Este comportamiento se puede justificar

por la generación de micropilas galvánicas que, localmente, aceleran la transferencia electrónica entre las zonas catódicas y anódicas del metal.

11. Tras la realización de ensayos de fatiga en probetas de hormigón, se ha comprobado la mayor eficiencia frente a la corrosión de las armaduras tratadas con la técnica de fijación natural, siendo la velocidad de corrosión del orden de un 25% menor que en las armaduras sin tratamiento. No se ha reflejado el mismo comportamiento en las barras tratadas mediante electrólisis, observándose resultados muy próximos a los obtenidos con las barras sin tratar.

*“[...] Ítaca te brindó tan hermoso viaje.
Sin ella no habrías emprendido el camino.
Pero no tiene ya nada que darte.
Aunque la halles pobre, Ítaca no te ha engañado.
Así, sabio como te has vuelto, con tanta experiencia,
entenderás ya qué significan las Ítacas.”*

C.P. Cavafis, Antología Poética

ANEXO

**Estudio de potencial e innovación de las monocapas
inhibidoras desarrolladas**

1. Introducción

Una vez desarrolladas ambas técnicas, con sus respectivos procedimientos de trabajo y componentes optimizados, se relacionar el estado de las investigaciones que comparten el mismo inhibidor orgánico para la generación de protecciones frente la corrosión en metales.

Se incluye una búsqueda de las investigaciones y patentes, realizadas hasta la fecha, que aporten una aproximación al estado de los estudios realizados en el campo de las monocapas inhibidoras.

Además, se establecen, al final del documento, las ventajas de las técnicas desarrolladas respecto de otros métodos usuales de protección frente a la corrosión en materiales compuestos.

2. Estado de las técnicas

Como puede comprobar a lo largo de la presente investigación, los sistemas desarrollados se presentan útiles para la realización de recubrimientos inhibidores del acero donde se requieran altas prestaciones de durabilidad, estabilidad y resistencia tensional, sin variación de las características superficiales del elemento base a proteger.

Se ha desarrollado una disolución inhibidora, aplicable mediante dos procedimientos, con capacidad para la fijación de un compuesto orgánico en la superficie de cualquier elemento de acero mediante la formación de un enlace tipo quelato, tal y como se puede observar en la Fig. A.1, produciendo una capa resistente y estable en el tiempo, debido a la atracción electrostática entre átomos de signo contrario (enlace iónico entre el acero y el grupo carboxilato) y el enlace

metal-nitrógeno (enlace covalente entre el acero y el grupo amina) que lo forman. Este tipo de enlace viene favorecido por el pH altamente alcalino de la disolución.

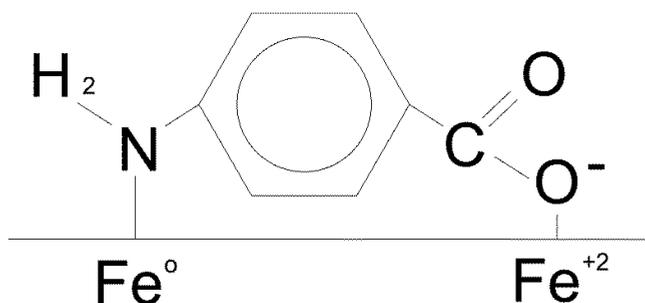


Fig. A.1. Detalle de la unión del compuesto con la superficie del acero.

La disposición paralela del ácido 4-aminobenzoico sobre la superficie del metal, tal y como se indica en la Fig. A.2, produce un mayor empaquetamiento del compuesto, dificultando y minimizando el desplazamiento del oxígeno hacia la superficie del acero.

La disolución desarrollada puede ser fijada mediante la modificación del potencial eléctrico natural del sistema o sin su manipulación, con lo que se puede, como se ha comprobado, variar la duración temporal del proceso de fijación.

El compuesto fundamental de la disolución, el ácido 4-aminobenzoico (4AB), ha sido ampliamente estudiado como inhibidor de la corrosión, donde las diferentes investigaciones realizadas demuestran su efectividad como reductor de la cinética de la corrosión en disolución^{1,2}.

¹ Kotkar RM, Srivastava AK, Voltammetric determination of para-aminobenzoic acid using carbon paste electrode modified with macrocyclic compounds, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 119 (2006) 524-530.

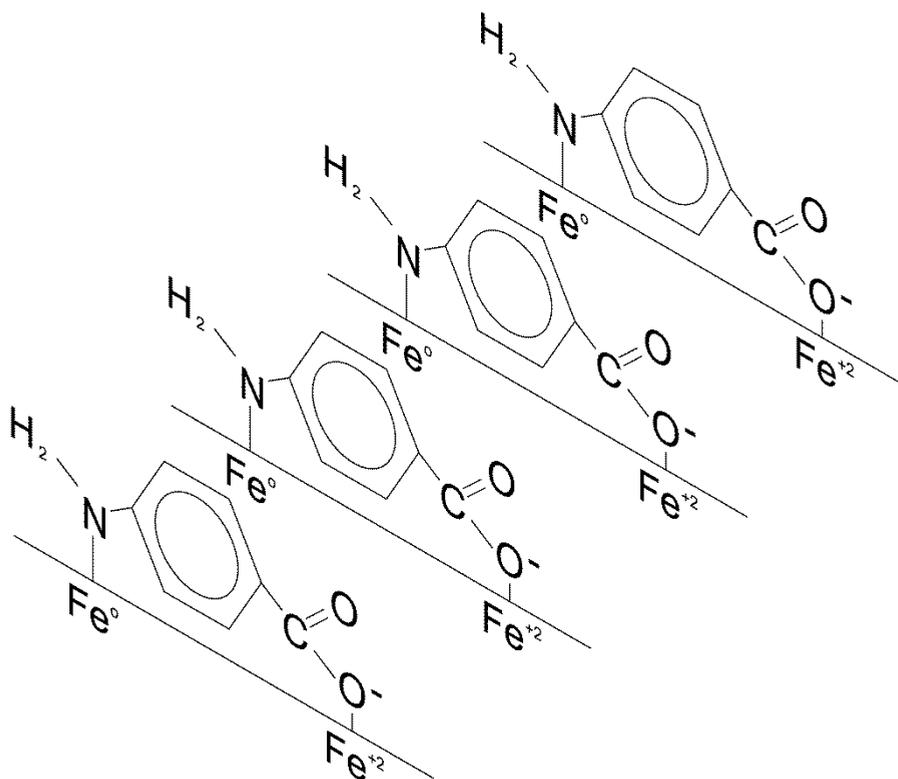


Fig. A.2. Detalle del empaquetamiento del compuesto.

3. Finalidad

Los sistemas desarrollados se presentan como un método alternativo a las metodologías más habituales para la generación de capas inhibitoras estables en elementos metálicos, como es el caso del fosfatado³.

² Adamczyk L, Pietrusiak A, Bala H, Corrosion resistance of stainless steel covered by 4-aminobenzoic acid films, Cent. Eur. J. Chem. 10 (2012) 1657-1668.

³ Sankara Narayanan TSN, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – A review, Rev. Adv. Mater. Sci. 9 (2005) 130-177.

El método se presenta útil en los siguientes campos:

- Fabricación de elementos prefabricados o “in situ” de hormigón armado.
- Recubrimientos de perfiles metálicos.
- Creación de protecciones contra la corrosión en cualquier pieza de acero, sin reducción de la capacidad resistente y adherente superficial del elemento.

Como se puede comprobar, las monocapas generadas son adecuadas en aceros en contacto con el aire o formando parte de materiales compuestos, donde se requieran altas prestaciones de durabilidad, estabilidad, resistencia tensional y adherencia.

Se pueden conseguir los siguientes resultados:

- Generación de una capa estable y resistente reductora de la cinética del proceso de corrosión.
- Aumento de la durabilidad del elemento metálico al estar protegido.
- La composición superficial del elemento de acero no se ve afectada al no combinarse químicamente el metal con el compuesto orgánico.
- En materiales compuestos, el reducido espesor de la capa fijada no reduce la adherencia entre los elementos que lo forman, no alterando la forma o textura superficial del material metálico.
- Ninguno de los compuestos empleados en la disolución desarrollada se considera contaminante o peligroso para el medio ambiente.

4. Descripción final de las técnicas desarrolladas

La disolución inhibidora está compuesta por los siguientes elementos:

- **Agua desionizada.**
- **Sal de nitrato:** Inicialmente, la doble capa eléctrica que forma la sal favorece la oxidación superficial del acero, inducida electroquímicamente o por corrosión natural, propiciando la aparición de cargas positivas (Fe^{+2}) en la superficie a recubrir. Este aspecto es absolutamente necesario para que el compuesto aminocarboxílico pueda adherirse a la superficie del metal. Por otro lado, resulta necesario que no interfiera en otros procesos que alteren la formación de una capa homogénea.

También se mejora la transferencia electrónica, garantizando la homogeneidad del proceso de adhesión electrostática entre los átomos de carga contraria y organizando la doble capa eléctrica.

La sal y la doble capa eléctrica inhiben la migración, reduciendo y controlando la velocidad de difusión del compuesto orgánico hacia la superficie de acero, lo que propicia un empaquetamiento más homogéneo.

- **Inhibidor:** Ácido 4-aminobenzoico con una concentración 0,01M.
- **NaOH:** Su función es modificar el pH de la disolución. Un medio altamente alcalino permite crear las condiciones adecuadas para que se produzca la desprotonación del grupo carboxílico del compuesto inhibidor, permitiendo la liberación de cargas negativas que posibilitan el doble enlace con la superficie del acero (tipo quelante).

Con la disolución planteada, el compuesto orgánico se encuentra en disposición de adherirse por quimiadsorción a los átomos de Fe^{+2} que se encuentran en la superficie del elemento de acero a proteger. Al tratarse de un inhibidor de tipo mixto, interfiere tanto en la reacción catódica como en la anódica del proceso de corrosión, reduciendo su incidencia y velocidad.

El método de fijación del compuesto orgánico a la superficie del elemento de acero es el siguiente:

1. Limpieza de la superficie a proteger.
2. Decapado químico con una duración de 10 minutos. Posterior limpieza con agua desionizada y secado.
3. Colocación del elemento a proteger en la celda que contiene la disolución inhibidora. La unión entre el elemento de acero y el compuesto orgánico se puede realizar sin la aplicación de corriente eléctrica (oxidación natural de la superficie) o mediante la aplicación de un potencial controlado (electrólisis), que mantenga una densidad de corriente eléctrica constante ($0,5 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$).
4. Una vez completado el proceso, se procede a la limpieza de la superficie protegida con agua y a su posterior secado. Al finalizar esta etapa, el elemento de acero ya puede ser utilizado y puesto en servicio.

Se plantean dos variantes para la creación de la monocapa, cuyos parámetros de los procedimientos se han ido desarrollando y optimizando a lo largo de la investigación:

- **Método 1 – Fijación natural:** Formación de la capa orgánica protectora mediante la reacción electroquímica natural del proceso. Requiere un mayor tiempo de aplicación (8 horas). El valor de pH de la disolución es de 11.
- **Método 2 - Electrólisis:** Celda electrolítica. Aplicación de un potencial eléctrico para modificar la cinética del proceso, requiriendo un menor tiempo de aplicación. Mediante una fuente de alimentación se procede a variación del potencial eléctrico, manteniendo una densidad de corriente constante ($0,5 \pm 0,1$ mA/cm²). El tiempo de duración del proceso es de 2 horas, siendo el valor de pH de la disolución igual a 11.

Por su parte, la celda de trabajo dispone de los siguientes elementos:

- **Método 1 – Fijación natural:** La celda contiene la disolución pasivante y el elemento de acero a recubrir, previamente limpio y decapado químicamente.
- **Método 2 - Electrólisis:** La celda electrolítica se dispone la disolución, el elemento de acero a recubrir (ánodo) y el cátodo (grafito). Todos los elementos se conectan a una fuente de alimentación que permita la variación del potencial aplicado, permitiendo siempre mantener un valor constante de densidad de corriente.

5. Estudio de patentes

"METHOD OF PASSIVATING METALLIC SURFACES BY MEANS OF COPOLYMERS HAVING PHOSPHORIC ACID AND/OR PHOSPHONIC ACID GROUPS"

Código: BRPI0714839 (A2); Fecha de publicación: 09-07-2013.

Método de pasivación de superficies metálicas. Comprende, al menos, agua, un ácido y un copolímero funcionalizado de ésteres acrílicos, monómeros que tienen ácido fosfórico y/o grupos de ácido fosfórico, monómeros que tienen grupos COOH y, si se desea, otros monómeros. El pH de la disolución es ácido (≤ 5).

"CORROSION PROTECTIVE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY COMPOSITION FREE OF INORGANIC SOLID PARTICLES AND PROCESS FOR THE SURFACE TREATMENT OF METALLIC SHEET"

Código: JP2010528178 (A); Fecha de publicación: 19-08-2010.

Tratamiento de superficie para láminas metálicas con una composición a base de agua que contiene un polímero orgánico, compuestos inorgánicos y puede contener cantidades menores de peróxido de hidrógeno u otros peróxidos. Se trata de un compuesto polimérico.

"CORROSION-INHIBITING COATING FOR METALLIC SUBSTRATES AND CORROSION-RESISTANT ARTICLE"

Código: MXNL06000041 (A); Fecha de publicación: 07-01-2008.

La capa hidrófila anticorrosiva está formada por uno o más polímeros solubles en agua (tales como polivinil pirrolidona), uno o más agentes inhibidores de la corrosión (como sal de zinc y, preferiblemente, citrato de zinc), uno o más agentes de reticulación (tales como butanodiol) y uno o más disolventes como agua.

"DUCTILE POLYELECTROLYTE MACROMOLECULE-COMPLEXED ZINC PHOSPHATE CONVERSION CRYSTAL PRE-COATINGS AND TOPCOATINGS EMBODYING A LAMINATE"

Código: US4659395 (A); Fecha de publicación: 21-04-1987.

Aporta un método para recubrimientos dúctiles sobre acero, y metales no ferrosos, aplicando una disolución de revestimiento de fosfato de zinc modificado por un polielectrolito sólido seleccionado entre ácido poliacrílico (PAA), ácido polimetacrílico (PMA), ácido poliitacónico (PIA) y poli-ácido L-glutámico. La puesta en contacto de la resina con la solución de fosfatación se realiza durante un período de hasta 20 horas a 80 ° C.

"SURFACE TREATMENT OF CORROSION RESISTANT ALLOY STEEL"

Código: JPS55161073 (A); Fecha de publicación: 15-12-1980.

Disolución ácida formada por fosfato de zinc a la que se añade un compuesto quelante. Se forma la capa protectora sometiendo al metal a la electrólisis catódica durante un tiempo determinado.

"COMPREHENSIVE TREATMENT AGENT FOR FERROUS METAL SURFACE"

Código: CN1071710 (A); Fecha de publicación: 05-05-1993.

El agente de tratamiento se compone de ácido fosfórico, dihidruro de zinc, ácido tartárico (compuesto orgánico polifuncional cuyo grupo funcional principal es el carboxilo), aditivo y agua. Se utiliza para eliminar la grasa, eliminar el óxido y prevenir la oxidación de piezas de acero y hierro.

"METHOD AND A COMPOSITION FOR INHIBITING CORROSION"

Código: US4238350 (A); Fecha de publicación: 09-12-1980.

La corrosión de metales, en contacto con sistemas líquidos, se reduce mediante la adición al sistema de una pequeña cantidad de un ácido aminocarboxílico que contenga, al menos, un grupo hidrófobo en combinación con otro compuesto contenedor de nitrógeno. El otro compuesto es, preferentemente, una amina éter o un compuesto de amonio cuaternario que también contienen grupos hidrófobos. En este proceso no se fijan capas pasivantes estables. La reducción de la cinética de corrosión se produce en el medio líquido que contiene la disolución inhibidora.

"COMPOSITIONS FOR CORROSION INHIBITION OF FERROUS METALS"

Código: US6200499 (B1); Fecha de publicación: 13-03-2001.

Se utiliza el ácido aspártico (compuesto con forma de cadena con un grupo carboxilo en cada extremo y un grupo amina) completamente ionizado a pH alcalino, funcionando eficazmente como inhibidor de la corrosión para metales ferrosos en la presencia de un medio acuoso.

"PREVENTING METHOD FOR CORROSION OF METAL"

Código: JPS5538909 (A); Fecha de publicación: 18-03-1980.

El agente para la prevención de la corrosión comprende los aminoácidos como componente principal, compuestos de quelato y otras sustancias. Este agente reductor de la corrosión se realiza incorporando 90 partes de los principales agentes con 10 partes de los auxiliares. Los principales agentes son un derivado de aminoácido, de fórmula $C_6H_{10}N_2O_4$, y las sales de metales alcalinos de los mismos. Los agentes auxiliares son el ácido benzoico, morfolina, benzotriazol, silicato, carbonato, molibdato, etc.

“MODIFIED STAINLESS STEEL SURFACE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME USING AN ELECTROCHEMICAL PROCESS”

Código: CA2717369 (A1); Fecha de publicación: 08-04-2012.

La presente invención se refiere a la modificación de una superficie de acero inoxidable mediante el uso de un proceso electroquímico en medio ácido. También se refiere, en general, a un método para producir una asociación estable y covalente entre un agente activo y una superficie de acero inoxidable.

“METAL MATERIAL WITH MODIFIED SURFACE, PREPARATION METHOD AND USE OF SAME”

Código: JP2003522832 (A); Fecha de publicación: 29-07-2003.

La invención se refiere a un material metálico con lo cual la superficie se modifica mediante unión de grupos aromáticos sobre dicha superficie, opcionalmente sustituido por grupos funcionales. La base de la disolución es una sal de diazonio.

“CORROSION INHIBITING COMPOSITIONS”

Código: EP0553962; Fecha de publicación: 04-08-1993.

Composición inhibidora de la corrosión que contiene:

- 40-90% en peso de un inhibidor de la corrosión de ácido carboxílico, o una sal soluble en agua del mismo.
- 10-60% en peso de uno o más ácidos aminobenzoicos.
- 0-10% en peso de una alcanolamina.
- 0-10% en peso de un borato de metal alcalino.

“CORROSION INHIBITING COMPOSITIONS”

Código: US2009176685; Fecha de publicación: 09-07-2009.

Inhibidor de la corrosión para uso como decapado acuoso o semi-acuoso, limpieza, lapeado abrasivo y composiciones de suspensión abrasivas. Se forma

mediante anillos quelantes de 5, 6, 7, u 8 miembros, junto con un agente de quelación para la formación de la película polimérica. Opcionalmente se incluye un eliminador de oxígeno.

“TEMPERING LIQUID FOR COLD ROLLED STEEL SHEET”

Código: JPS591686; Fecha de publicación: 07-01-1984.

Se pretende obtener un líquido templado para aplicar en chapas de acero laminadas en frío, con un alto rendimiento y sin la adición de una sustancia cancerígena. Composición del líquido templado: un compuesto preparado mediante la sustitución de un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo, como el ácido p-nitrobenzoico o el ácido p-propilbenzoico, una amina primaria, como la etilamina, y un ácido carboxílico alifático, como ácido acrílico. La patente es muy genérica.

“TREATMENT FOR SURFACE OF METALLIC MATERIAL”

Código: JPS5831086; Fecha de publicación: 23-02-1983.

Con el propósito de mantener la superficie del acero limpia y evitar las manchas de aceite, se tratan con una solución acuosa con la siguiente composición: emulsión de tipo de alifática, como los ácidos dicarboxílicos, y un compuesto formado por grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos carboxi, grupos nitro o grupos amino. La patente es muy genérica.

5.1. Conclusiones

Observando las patentes relacionadas anteriormente, se constata el conocimiento existente en la actualidad sobre el comportamiento frente a la corrosión del compuesto orgánico seleccionado. Se han realizado estudios para conocer su comportamiento, sólo o en compañía de otros compuestos, en diferentes disoluciones alcalinas o ácidas.

Como punto de partida en el desarrollo de este sistema, el conocimiento sobre la capacidad inhibidora de este compuesto motivó su selección, junto con el resto de los diferentes compuestos orgánicos estudiados y analizados. El objetivo último se estableció en la creación de una monocapa estable, reductora de la cinética de la corrosión y sin variación de las características superficiales del elemento revestido, con la finalidad de no modificar su capacidad adherente.

Como se ha podido comprobar, no existe ninguna investigación similar a la establecida en el presente trabajo, observándose diferencias en las características de las disoluciones empleadas, como es el caso del valor de pH o la incorporación de mayor cantidad de compuestos, o en las técnicas de fijación.

6. Aplicaciones

Como se ha comentado, se refiere a un tratamiento superficial de elementos de acero que mejora su comportamiento frente a la corrosión, sin disminuir las propiedades superficiales del elemento recubierto.

Su aplicación está indicada para la industria de elementos prefabricados de hormigón: fabricación de elementos para estructuras de hormigón armado o mixtas, puentes, presas, piezas de escollera, colectores, tuberías, etc.

También permite su aplicación para el acabado final de perfiles metálicos, industria metalúrgica, fabricación de herramientas o cualquier elemento de acero que se deba proteger contra la corrosión.

De una manera generalizada, se concibe para aplicaciones donde el acero deba estar en contacto con el aire o formando parte de materiales compuestos.

7. Ventajas frente a tecnologías alternativas existentes

Existen una gran variedad de métodos para reducir o minimizar la cinética del proceso corrosivo en elementos de acero. Según la zona o tipología de la aplicación, se pueden clasificar en:

- Aplicados directamente sobre el elemento metálico o modificándolo químicamente: fosfatados, recubrimientos poliméricos, galvanizados, aceros inoxidable, pinturas, etc. Los galvanizados son técnicas que pueden reducir la adherencia, producir pérdidas del revestimiento por golpes durante su manipulación o aumentar el riesgo por picadura en ambientes ricos en cloruros⁴. El empleo del acero inoxidable, formando parte de materiales compuestos como el hormigón armado, es reducido debido a su alto coste. La protección con polímeros o pinturas puede disminuir, en gran medida, la capacidad adherente de los elementos revestidos debido al espesor de las capas a aplicar.

⁴ González Fernández JA, Corrosión en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnóstico y prevención, CSIC (2007).

- Embebidos en el material que recubre el metal: Un ejemplo serían los aditivos reductores de la corrosión vertidos en el hormigón fresco. Esta técnica tiene un elevado coste al ser necesaria una mayor cantidad de compuesto inhibidor, llegando a modificar las características del material de recubrimiento (hormigón).
- Aplicados en la superficie exterior del elemento que recubre el metal: inhibidores migratorios, etc. Ampliamente utilizados en la rehabilitación de estructuras de hormigón armado, tienen una efectividad variable ya que deben penetrar por la capa heterogénea de hormigón y difundir hasta la armadura, recubriendo completamente a ésta. Un recubrimiento desigual puede ocasionar micropilas galvánicas en la superficie del metal, aumentando la cinética de corrosión.
- Otros métodos que modifican el proceso electroquímico: ánodos de sacrificio, corrientes impresas, etc. En algunos casos, las técnicas requieren aportes eléctricos externos continuos, además de un mantenimiento periódico⁵.

De todas las técnicas disponibles, las más efectivas suelen ser las que se aplican directamente sobre el elemento metálico, ya que permiten el correcto ajuste de la cantidad de material a utilizar, procurando una capa protectora homogénea y continua.

Cuando el acero forma parte de un elemento compuesto, este sistema puede tener un aspecto negativo al interferir y modificar la interfaz de unión entre los dos

⁵ González Fernández JA, Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas, CSIC (1989).

materiales. Gran parte de las opciones de recubrimiento de aplicación en el elemento metálico, como es el caso de las capas de recubrimiento polimérico o pinturas, disminuyen la adherencia entre los componentes del elemento, reduciéndose la resistencia de la unión y su capacidad adherente. Este aspecto puede producir el deslizamiento del metal con respecto al elemento que lo recubre, reduciendo la adherencia y ocasionando una disminución de la seguridad estructural y de la durabilidad, propiciada por la entrada de agentes agresivos como el CO₂, iones cloruro, etc.

