

Eficacia de Inhibidores Comerciales de Corrosión en Probetas de Mortero con 2% de Cl⁻ con Relación al Peso de Cemento en Agua de Amasado.

A. Bonilla^{1*}, A. Moragues², J. Gálvez³

*Autor de Contacto: af.bonilla@alumnos.upm.es

¹ Materiales de Construcción, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

² Química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

³ Materiales de Construcción, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

RESUMEN

Se investiga la eficacia de tres inhibidores aplicados como tratamientos superficiales de rehabilitación en probetas de mortero con 2% Cl⁻ con relación al peso de cemento en agua de amasado. Se han elegido inhibidores formulados en base a diferentes principios activos: Alcoxi Silano, mezcla de Alquilsilanos y el Órgano Mineral en base acuosa. El comportamiento electroquímico del acero fue investigado por la técnica de resistencia a la polarización lineal (LPR) e impedancia de espectroscopía electroquímica (EIS). Se confirma que, transcurridos 544 días, todos los inhibidores reducen la I_{corr} . Sin embargo existen diferencias significativas. El Alcoxi Silano resulta ser a la edad estudiada el más eficaz, siendo el Alquilsilano y órgano Mineral los que más rápido comienzan a mostrar su efecto.

ABSTRACT

This investigation is about the efficacy of three inhibitors applied as rehabilitation surface treatments in mortar specimens with 2% Cl⁻ in relation to the weight of cement in mixing water. Inhibitors formulated based on different active principles have been chosen: Alkoxy Silane, mixture of Alkylsilanes and the Mineral Organ based on water. The electrochemical behavior of steel was investigated by the linear polarization resistance (LPR) and electrochemical spectroscopy (EIS) impedance technique. It is confirmed that after 544 days, all inhibitors reduce I_{corr} . However, there are significant differences. The Alkoxy Silane turns out to be the most effective at the studied age. Alkylsilane and Mineral Organ are the fastest to show's better result's.

Palabras clave: Corrosión; Inhibidores; Intensidad de Corrosión; Impedancia; Circuitos Equivalentes;

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón es el medio protector en el que se encuentra embebido el acero de las armaduras. En general, es un material heterogéneo con estructura porosa. Tiene la propiedad de proteger el acero contra la corrosión de una manera estable y duradera (Calleja & Andrade, 1973). Esta protección

es de doble naturaleza: En primer lugar, es una barrera física entre el acero y el medio externo. En segundo lugar, el agua que rellena los poros del hormigón debido a las reacciones de hidratación está saturado en Ca(OH)_2 y contiene iones como Na^+ , K^+ y SO_4^- , que sitúan su pH entre 12.5 y 13.5, dependiendo del tipo de cemento utilizado (Andrade, 1982; Bertolini et al., 2004). Este elevado pH y en presencia del oxígeno atmosférico, favorece la formación de una película de óxidos muy estable, llevando a la pasivación de las armaduras (Calleja & Andrade, 1973; Andrade, 1982; Bertolini et al., 2004; Elsener & Angst, 2016). Sin embargo, cuando una cantidad suficiente de iones cloruro (de las sales de deshielo o del agua de mar) penetra a través de la superficie del hormigón y alcanza el refuerzo, o cuando el pH de la solución de los poros disminuye a valores bajos debido a la carbonatación, la película protectora se destruye y el acero de refuerzo se despasiva (Tuuti, 1982; Feliú & Andrade, 1989; Saricimen et al., 2002; Bertolini et al., 2004; Elsener & Angst, 2016;). La rotura de la película pasiva como consecuencia de la llegada de estos agresivos hasta el nivel de la armadura produce corrosión y provoca la reducción de las propiedades del hormigón armado, por lo que puede llevar asociada una disminución en el tiempo de la vida útil de las estructuras (Tuuti, 1982). La reducción del tiempo en servicio de la estructura lleva asociado costes económicos derivados de la pérdida temporal o total de uso, costo de reparaciones y monitoreo, así como un aumento en la huella de carbono del material (CC Technologies Laboratories, International, & Administration, 2002). La aparición de la corrosión en el acero conlleva a una mayor incidencia de desprendimiento, deslaminación y, como consecuencia fallos en elementos estructurales (Calleja & Andrade, 1973; Koch et al., 2016; Jones, 1996).

La forma más común en el hormigón armado es la corrosión por picadura del refuerzo debido a la ruptura localizada de la película pasiva en la superficie del acero causada por los iones cloruro (Garcés et al., 2008; Garcés et al., 2011). Para evitar o reducir el impacto de este problema, varios métodos han sido investigados. Algunos ejemplos son: los revestimientos protectores tipo epoxy para el acero (Sagüés et al., 2001), inhibidores de corrosión de diferente naturaleza, orgánicos e inorgánicos (Elsener & Angst, 2016; Söylev & Richardson, 2008; Qian & Cusson, 2004; Mäder, 1994; Jamil et al., 2003), protección electroquímica: corriente impresa, ánodos de sacrificio, etc (Koleva et al., 2007). Actualmente, los inhibidores en el hormigón armado son utilizados porque son fáciles de aplicar y tienen bajo coste económico (Elsener & Angst, 2016; Söylev & Richardson, 2008; Tritthart, 2003). Se consideran como tales, sustancias químicas que retrasan el inicio de la corrosión o disminuyen su velocidad de propagación sin efectos adversos sobre las propiedades mecánicas del hormigón (International Standards Organisation, 1989; Elsener et al., 2003; Etteyeb et al., 2007; Jones, 1996). El inhibidor puede ser añadido generalmente durante la preparación del hormigón en el agua de la mezcla (Tuuti, 1982). También, puede ser aplicado como impregnación superficial de forma previa a la aparición del daño como prevención o con posterioridad al inicio de la corrosión como tratamiento de rehabilitación estructural para aumentar el tiempo en servicio de la estructura (Jamil et al., 2007; Liu et al., 2018). Los inhibidores impregnados deben ser capaces de penetrar a través de los poros capilares y difundir hasta alcanzar el acero de refuerzo en un tiempo corto y con una concentración suficientemente alta para protegerle de la corrosión. Son llamados inhibidores de corrosión migratorios (MCI) y han aumentado su uso en los últimos años (Söylev & Richardson, 2008; Tritthart, 2003; Wombacher et al., 2004; Bolzoni et al., 2007; Welle et al., 1997).

En este artículo se estudiará la eficacia de tres inhibidores aplicados como tratamientos superficiales de rehabilitación. Se han elegido inhibidores formulados en base a diferentes principios activos: base química Alcoxi Silano, mezcla de Alquilsilanos y, por último, un inhibidor Órgano Mineral en base acuosa. El comportamiento electroquímico del acero fue

evaluado por la técnica de resistencia a la polarización lineal (LPR) e impedancia de espectroscopía electroquímica (EIS).

2. PROCEDIMIENTO

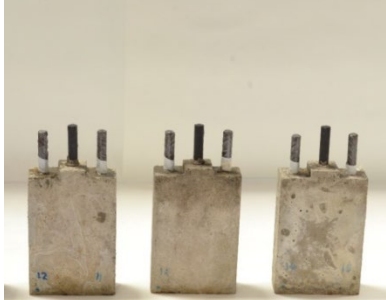
2.1 Materiales y Preparación de Probetas

El material utilizado como electrodo de trabajo fueron armaduras de acero al carbono con un diámetro nominal de 6 mm (Composición Química del acero se observa en la Tabla 1). El acero paso previamente un proceso de limpieza y decapado en un baño de ultrasonidos. Se utilizó una disolución 1:1 de ácido clorhídrico a la que se añadieron 3,5g de hexametilentetramina (urotropina). Las barras fueron sumergidas durante 3 minutos en esta disolución a una temperatura entre 20-25°C.

Tabla 1. Composición química de barras de acero al carbono.

C Max (%)	S Max (%)	P Max (%)	N Max (%)	Ceq Max (%)
0.220	0.050	0,050	0.120	0.500

Después del decapado, la armadura se lavó con agua destilada y se sumergió en acetona durante un minuto y medio. Finalmente se utilizó un secador de aire para eliminar cualquier resto de humedad. Se encintaron los aceros con cinta aislante eléctrica en dos zonas para delimitar el área de ataque expuesta a los cloruros. Esta zona efectiva fue de 3cm, y corresponde al área de 5.65 cm². El procedimiento y dimensiones de las probetas utilizadas para la preparación de un mortero normalizado para ensayos electroquímicos se encuentran establecidos por la norma (UNE 112072, 2011; UNE EN 196-1, 2018). En este caso, se utilizó una dosificación de arena/cemento 3/1 y una relación agua/cemento (a/c) igual a 0.5. Para la fabricación de todas las probetas se utiliza cemento Portland CEM I 52,5R (Composición del cemento Tabla 2). Las dimensiones utilizadas de las probetas fueron: 2x5.5x8cm (Figura 1).

Tabla 2. Composición química CEM I 52,5R				Figura 1. Probeta tipo	
CEM 52.5R					
CaO	62.7	TiO₂	0.25		
Fe₂O₃	3.10	Al₂O₃	4.80		
K₂O	1.03	P₂O₅	0.17		
MgO	2.08	MnO	0.030		
Na₂O	0.10	ZnO	0.078		
SiO₂	19.2	SO₃	2.93		
P.Calcinación			3.51		

Debido a que los inhibidores de impregnación superficial se estudian como tratamiento de reparación, fue necesario implementar un método para iniciar el proceso de corrosión de las barras de acero en el mortero. Se añadió al agua de amasado un 2% de Cl⁻ en peso de cemento. En cada probeta, se insertaron en los laterales dos electrodos de trabajo y en el centro un

electrodo auxiliar o contraelectrodo de grafito. Finalizada su fabricación, las probetas se almacenaron en la cámara húmeda para su correcto curado (temperatura 20°C y 85% humedad relativa). Los productos comerciales objeto de estudio fueron: Impregnación hidrofóbica de base química Alcoxi Silano (Densidad 0.9 g/cm³, impregnación hidrofóbica basado en una mezcla de Alquilsilanos de baja polaridad (Densidad 0.9 g/cm³, e impregnación inhibidora de base química Órgano-Mineral en base acuosa (Densidad 1 ± 0.10 g/cm³). Las probetas se mantuvieron en la cámara de curado para llevar a cabo la medida con el material saturado. Una vez que mediante medidas de la intensidad de corrosión se confirmó la activación del proceso de corrosión, se impregnaron las probetas con los productos objeto de estudio. El criterio que se siguió fue obtener intensidad de corrosión mayor que 0,1µA/cm² durante tres días consecutivos. A los 14 días de curado se obtuvo dicha intensidad de corrosión, y se inició la aplicación de inhibidores sobre la superficie de la probeta con brocha una sola vez, de abajo hacia arriba, evitando escurrimientos (Según ficha técnica). Una vez las probetas fueron impregnadas, se introdujeron en la cámara húmeda.

2.2 Montaje y Medidas Electroquímicas

Los ensayos se realizaron por medio de un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 204 de Metrohm Autolab B.V[®]. Se utilizó un electrodo referencia (RE) de Ag/AgCl con KCl = 3 mol/L. Se utiliza como electrodo de trabajo el acero al carbono embebido en la probeta. Para cerrar el circuito se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material que no se ve afectado por el medio en que se realiza la experiencia. Para este fin se utilizó la barra de grafito. Este dispositivo se introduce dentro de una Jaula de Faraday para eliminar el ruido o posibles desviaciones que pueden producir en las medidas, las señales exteriores de otros equipos o sistemas. Una vez listo el montaje del potenciostato con las respectivas conexiones, se procedió a configurar los métodos electroquímicos para poder ejecutar el ensayo.

El método de la resistencia a la polarización lineal (LPR) se utilizó para determinar la velocidad de corrosión instantánea, así como para estudiar la capacidad protectora de los inhibidores de corrosión (UNE 112072, 2011; Jones D. A., Polarization Methods to Measure Corrosion Rate, 1996; Hinds, 1996; ASTM). La medida se realizó aplicando velocidades de polarización de 0.1667 mV/s desde -20mV a 20mV alrededor del potencial de circuito abierto (OCP). Posteriormente, el método de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se utilizó para distinguir entre distintos procesos dentro de un mismo sistema. La técnica consiste en la medida de la corrosión a través de una pequeña señal de voltaje (o corriente) alterna y constante a un electrodo de trabajo, haciendo barridos de frecuencia de la señal aplicada (Jones D. A., Polarization Methods to Measure Corrosion Rate, 1996; Andrade & Alonso, 1996; Andrade et al., 1986; Hladky et al., 1980; Macdonald, 1987). Embeber el grafito (CE) es práctico porque hace el sistema más compacto. No obstante, a partir de la experiencia en las medidas, se logró identificar que complica la distribución del campo eléctrico y hace que los resultados sean válidos en EIS sólo a frecuencias muy bajas. La corriente va a circular con mayor proporción entre las superficies del acero y el grafito que están próximas. En este caso, la parte de atrás de la barra de acero no es sensible a la polarización que se induce desde el contra electrodo. Por lo que se decidió utilizar una malla de Titanio MMO como CE externo para envolver la probeta y mejorar la accesibilidad de esta superficie. Así, tanto la parte superior e inferior del acero está trabajando. Las medidas de impedancia se realizaron mediante control potenciostático y midiendo la respuesta en corriente. El rango de frecuencias en el que se ha realizado el registro de datos se ha situado entre 10⁵ Hz y 0.01 Hz, tomando 10 puntos por década. La amplitud de la señal de voltaje AC de entrada ha sido ±10mV rms respecto al potencial de corrosión de la armadura.

3. RESULTADOS

3.1 Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)

Las curvas de polarización resultantes del ensayo de LPR de probetas impregnadas respecto a la probeta de referencia transcurridos 544 días de su fabricación se muestran en la Figura 2. Las curvas muestran la rama catódica y anódica, y por tanto el potencial de corrosión. Todas las ramas de los aceros embebidos en las probetas a las cuales se aplicaron los productos de estudio, a excepción del acero Órgano Mineral 1, ubican sus potenciales en valores menos electronegativos que la referencia ($E_{\text{corr}} > -580\text{mV}$). No obstante, la probabilidad de que existan procesos activos de corrosión se considera alta en todos los aceros ($E_{\text{corr}} < -350\text{mV}$) (UNE 112072, 2011). La razón de los valores altamente electronegativos obtenidos de potencial de corrosión (E_{corr}), se atribuye a que las probetas han estado bajo las condiciones de la cámara húmeda durante el estudio, por lo cual se encuentran saturadas de agua, reduciendo así el oxígeno. Como consecuencia, esto eleva la resistencia del cátodo a un valor tan alto que, a través de una corriente anódica muy pequeña, produce un potencial muy electronegativo.

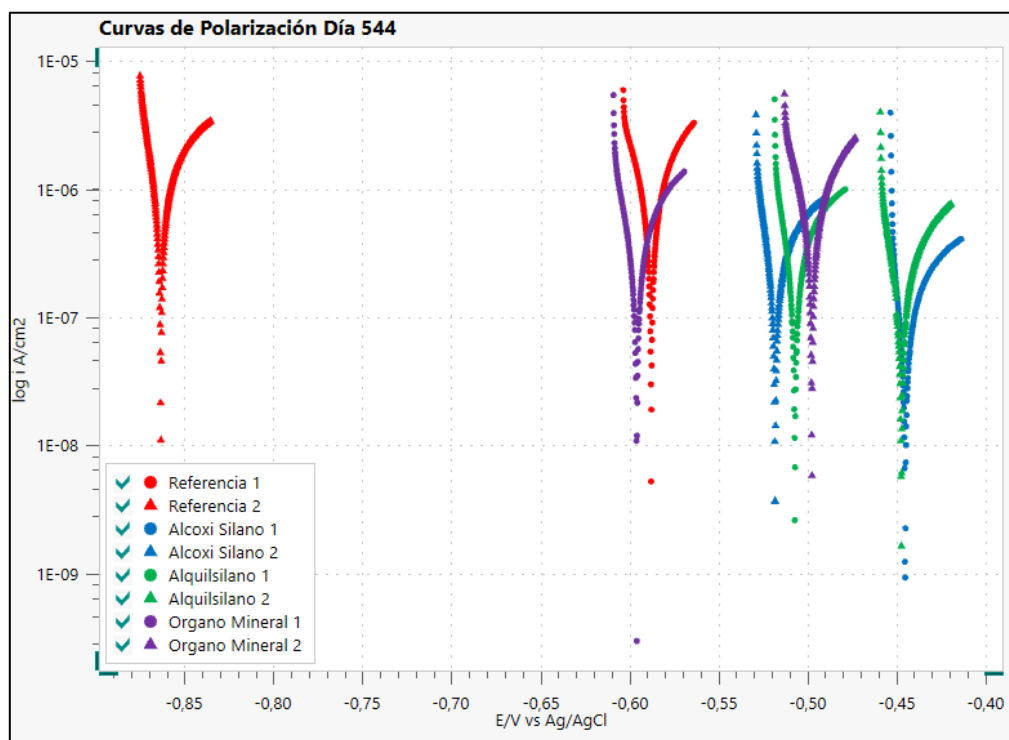


Figura 2. Curvas de polarización de aceros embebidos en probetas de mortero con productos de impregnación superficial transcurridos 544 días de fabricación.

A partir de las curvas se puede cuantificar los valores de: Intensidad de Corrosión (I_{corr}) y Potencial de Corrosión (E_{corr}). Para calcular la I_{corr} se sigue el procedimiento propuesto en la norma (UNE 112072, 2011). A partir de la gráfica I/E se obtiene la pendiente en el punto de potencial de corrosión que corresponde a la resistencia de polarización. A esta resistencia total de la probeta se resta la caída óhmica (R_{Ω}) del mortero que recubre el acero para poder obtener la R_p (1) de la transferencia de carga entre la superficie del acero y el mortero. Para el cálculo de esta caída óhmica se realiza una medida de impedancia de espectroscopía electroquímica (EIS). Una vez obtenida la R_p , se utilizó la relación directa entre la intensidad de corrosión y la resistencia a la polarización propuesta por Stern y Geary (2) (Stern, M; Geary, A, L., 1957) para

determinar la intensidad de corrosión, I_{corr} (con $B=26$ (Andrade & Alonso, 1996; Andrade., 1986)). Una vez calculados todos los parámetros para cada caso de estudio, se resumen los resultados en la Tabla 3.

$$R_p = R_p (\text{LPR}) - R_\Omega (\text{EIS}) \quad (1)$$

$$I_{\text{corr}} = B \cdot \frac{1}{R_p \cdot A} \quad (2)$$

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos transcurridos 544 días de fabricación.

Grupo	Muestra	E_{corr} (mV)	R_p ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Referencia	1	-583	26,25	0,99
	2	-855	29,16	0,89
Alcoxi Silano	1	-433	394,79	0,07
	2	-508	149,59	0,17
Alquilsilanos	1	-498	109,11	0,24
	2	-438	145,43	0,18
Órgano mineral	1	-589	98,19	0,26
	2	-492	38,52	0,68

La Tabla 3 muestra los resultados de los dos aceros de la misma probeta. Se ha mantenido el orden de medida para evaluar en su caso el efecto del campo eléctrico aplicado sobre el otro acero. Los resultados obtenidos de intensidad de corrosión I_{corr} reflejan que todos los aceros, con excepción del Alcoxi Silano 1, se encuentran en estado activo ($I_{\text{corr}} > 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) como consecuencia del agresivo añadido en la mezcla del mortero (iones Cl). Sin embargo, los aceros de probetas impregnadas con los inhibidores objeto de estudio se corroen a una menor velocidad que la referencia. En un caso el inhibidor Órgano Mineral presenta resultados similares al de referencia. En el caso de los aceros de probetas con impregnación de base química Alcoxi Silano e inhibidor Alquilsilano, los resultados de I_{corr} obtenidos se encuentran dentro de los límites que representan un estado de corrosión baja ($0.1 > I_{\text{corr}} < 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Parece ser que el inhibidor Alcoxi Silano logra tener un mejor comportamiento porque sitúa la intensidad de un acero en los valores límites de corrosión despreciable ($I_{\text{corr}} < 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). No obstante, la diferencia de I_{corr} entre ambos productos no es significativa. Por otro lado, los resultados del inhibidor con base química Órgano Mineral muestran valores opuestos. La intensidad de corrosión de un acero es similar a la obtenida con los otros inhibidores ensayados ($I_{\text{corr}} < 0.26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), mientras que el otro acero resultó ser más activo como un acero de referencia ($I_{\text{corr}} = 0.68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Es posible que la concentración de iones cloruro sea mayor en alguna zona del acero y que, por lo tanto, el producto de estudio no generó una capa homogénea de protección. La Figura 3(a) y 3(b) exponen la tendencia de la evolución de I_{corr} referente al área de ataque, y E_{corr} transcurridos 544 días de medidas. La línea vertical representa el momento de impregnación realizado durante el ensayo. Se ha seleccionado en todos los casos el primer acero medido.

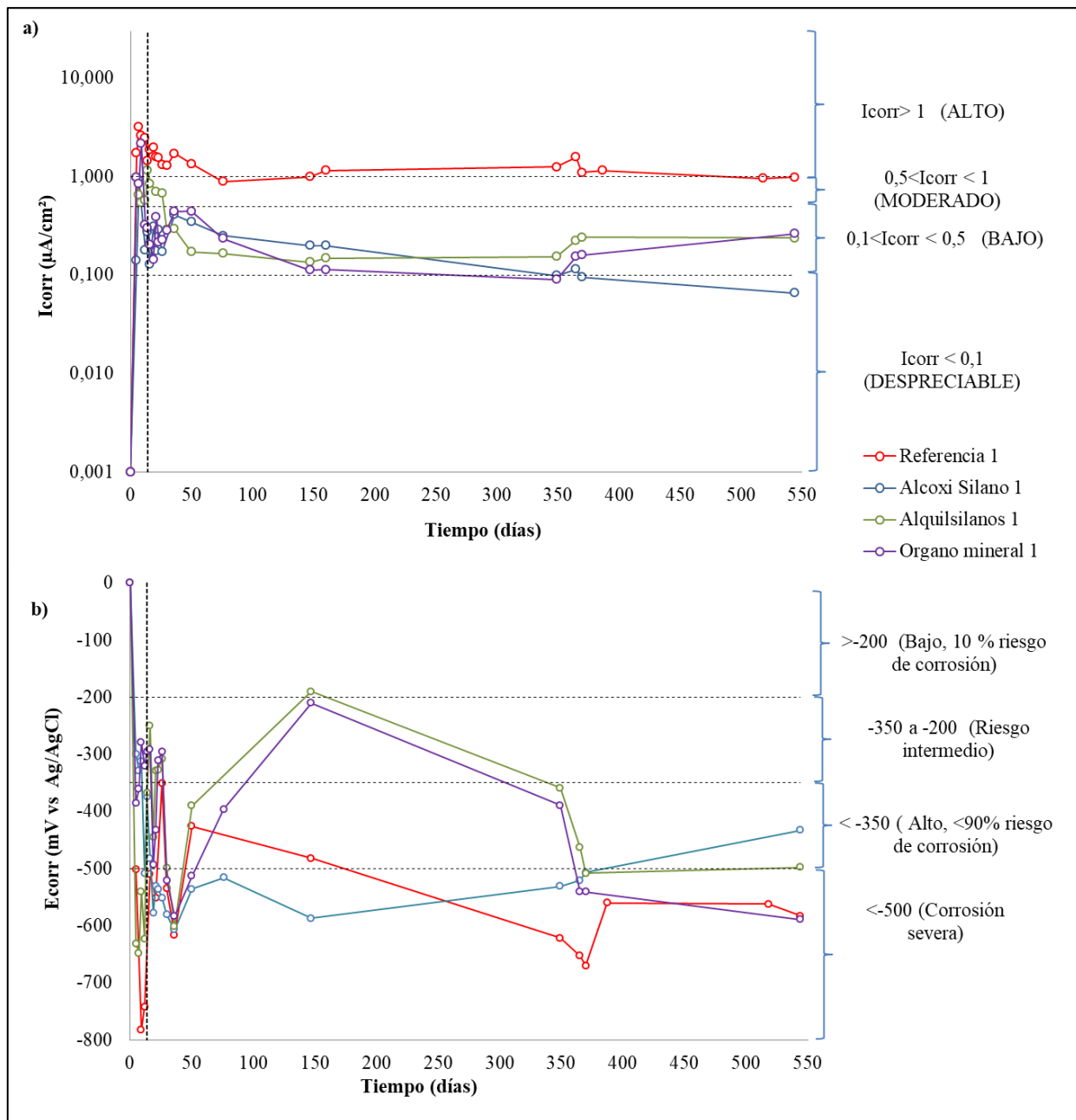


Figura 3. a) Evolución de I_{corr} y b) Evolución de E_{corr} con el tiempo de probetas contaminadas con iones Cl sin inhibidor vs probetas con producto.

Los resultados muestran que, después de aplicar los inhibidores, el comportamiento del material es mejor. El Alquilsilano y Órgano Mineral mantienen la intensidad casi estable desde el momento en el que se aplicó el producto. Sin embargo, el inhibidor Órgano Mineral tiende a incrementar I_{corr} transcurridos 350 días. Esto puede estar asociado a la pérdida de efectividad del producto transcurrido este tiempo (Elsener et al., 1999; Tritthart, 2003; Nmai, 2004) y, por lo tanto, la falta de concentración de inhibidor. Como consecuencia, esto puede producir corrosión localizada por picaduras (Söylev & Richardson, 2008; Calleja & Andrade, 1973). El Alcoxi Silano se ha tomado más tiempo en lograr mejorar el comportamiento del material ya que, sólo a partir de 150 días el producto tiende a disminuir la I_{corr} . Finalmente, transcurridos 544 días, el comportamiento del material con Alcoxi Silano es más efectivo. Esto parece indicar que los

productos tienen mecanismos de interacción con la matriz diferenciados que modifican tanto los plazos de actuación como los resultados finales. No obstante, sólo uno de los productos logra condiciones despreciables de corrosión en al menos un acero ($I_{\text{corr}} < 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

3.2 Impedancia de Espectroscopía Electroquímica (EIS)

Como se observó anteriormente, la medida de impedancia es útil para poder completar el cálculo de la R_p en el método de la resistencia a la polarización lineal (LPR). A partir de este método se determina la caída óhmica del mortero (R_Ω) y así se descuenta a la resistencia total ($R_{p(LPR)}$), para obtener la R_p del acero. Los procesos electroquímicos en materiales tales como el mortero reforzado están asociados con alteraciones que tienen lugar en diferentes interfaces, como la que existe entre el mortero y los medios agresivos, entre la pasta de cemento y el agregado, y la existente entre la pasta de cemento y el refuerzo de acero. La impedancia permite determinar la resistencia de las diferentes partes que componen un sistema. El método más común de interpretación es utilizar el diagrama de Nyquist y Bode resultante de EIS. Uno de los aspectos más importantes de la técnica como herramienta para investigar las propiedades eléctricas y electroquímicas de los sistemas, es la relación directa que, en muchos casos, se da entre el comportamiento real de un sistema y el de un circuito constituido por un conjunto discreto de componentes eléctricos, denominado circuito equivalente. El circuito más preciso será el que tenga el menor número posible de constantes de tiempo, lo que proporcionaría un significado físico claro (Hu et al., 2012). Basado en estos conceptos se obtienen los diagramas de Nyquist y Bode con su respectivo ajuste a través del circuito equivalente para determinar los valores de cada parámetro que componen al sistema.

La Figura 4 muestra el diagrama de Nyquist y Bode obtenido junto con el ajuste a través del circuito equivalente para el caso del acero referencia 1. El circuito equivalente utilizado en este estudio previamente estudiado por otros autores para mortero reforzado (Liu et al., 2018; Hu et al., 2012; Koleva et al., 2008; Koleva & van Breugel et al., 2008). Consiste en dos constantes conectadas en serie con la resistencia del electrolito (Figura 5). Los elementos del circuito presentan los siguientes significados físicos: R_s está relacionada con la resistencia del electrolito; La primera constante de tiempo, R_c y C_c , se atribuye a la resistencia de la solución de poros y su capacitancia (mortero). La segunda constante de tiempo R_{ct} y C_{ct} , está relacionada con las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del acero, por lo cual representan el proceso de transferencia de carga entre la superficie del refuerzo y el mortero. Se utilizó un elemento de fase constante (Q) en lugar de una capacitancia pura en el ajuste para tener en cuenta la heterogeneidad de la capa en la superficie del acero (Hu et al., 2012; Garcés et al., 2005). A partir del diagrama de Nyquist se puede observar que los valores correspondientes a la zona de alta frecuencia ($1 \times 10^5 \text{Hz}$), dados por el diámetro del primer semicírculo, describen la resistencia de la solución (mortero). La resistencia de transferencia de carga está dada por el diámetro del segundo semicírculo en la zona de bajas frecuencias (0.01 Hz).

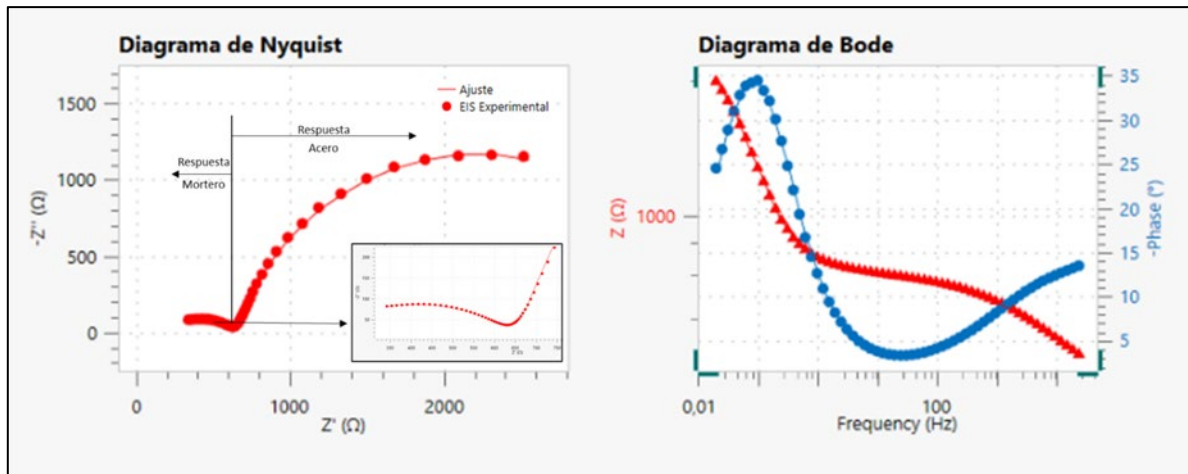


Figura 4. Respuesta experimental de EIS con su respectivo ajuste a través del circuito equivalente. Diagrama de Nyquist y Bode del acero referencia 1.

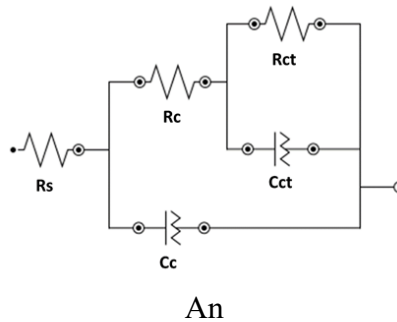


Figura 5. Circuito equivalente.

En la Figura 6 se observa el diagrama de Nyquist junto con la línea de ajuste realizada por el circuito equivalente resultante de impregnar con los diferentes tipos de inhibidor en comparación con la referencia. Los parámetros obtenidos a partir del ajuste con el circuito equivalente se observan en la Tabla 4. Se ha realizado el cálculo de la eficacia con que actúa el inhibidor, $\eta\%$, que se expresa mediante un valor numérico que se define según la expresión (3), donde I_o representa la intensidad de corriente del acero referencia, mientras que I_1 se determina por la intensidad del acero embebido en probeta con inhibidor (Liu et al., 2018; Yangyang et al., 2017).

$$\eta\% = \frac{I_o - I_1}{I_o} \times 100 \tag{3}$$

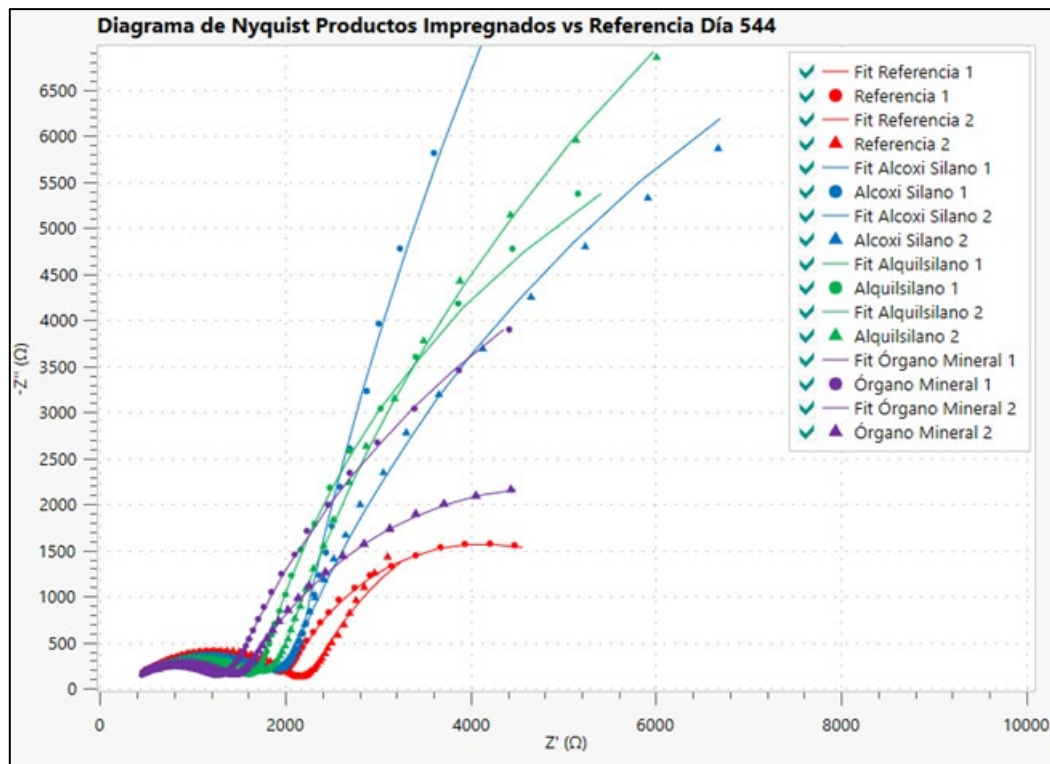


Figura 6. Diagrama de Nyquist ajustado a través de circuito equivalente de productos vs referencia.

Tabla 4. Parámetros obtenidos a través de ajuste por circuito equivalente del diagrama de Nyquist.

Grupo	Muestra	R_s ($k\Omega \cdot cm^2$)	R_c ($k\Omega \cdot cm^2$)	C_c ($\mu F \cdot cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega \cdot cm^2$)	$CPE-Y_0$ ($\mu F \cdot cm^2$)	χ^2	η
Referencia	1	1,55	10,17	17,49	23,83	1734,87	0,003	-
	2	2,21	10,57	18,21	36,16	7432,04	0,008	
Alcoxy Silano	1	1,30	10,92	25,25	486,92	1139,10	0,013	93%
	2	1,87	9,61	21,07	144,74	925,96	0,007	82%
Alquilsilanos	1	1,40	8,58	25,28	98,82	1328,41	0,004	76%
	2	1,38	9,55	21,95	190,74	1033,01	0,003	82%
Órgano mineral	1	1,29	6,74	28,39	98,04	1206,16	0,005	73%
	2	1,27	7,55	18,76	38,27	1177,98	0,001	32%

Según el diagrama de Nyquist de la Figura 6 se observa que el comportamiento del material impregnado con Alcoxi Silano mejora transcurridos 544 días. La resistencia de la transferencia de carga entre el acero y el mortero representada por la pendiente de inicio del segundo semicírculo es mayor que la referencia en ambos casos. En la Tabla 4, los valores confirman la presencia de una capa protectora sobre el acero ya que la R_{ct} aumentó como consecuencia de la llegada del Alcoxi Silano a la superficie del acero ($R_{ct} = 486,92$ y $144,74 k\Omega cm^2$). Así mismo, los valores de su respectiva capacitancia son menores que la referencia (CPE), demostrando que disminuye las reacciones electroquímicas de corrosión que ocurren en la superficie del acero. La evolución del componente resistivo del sistema incrementa y los procesos de corrosión se hacen cada vez más difíciles. Según los parámetros obtenidos su efectividad (η) comparada frente a la referencia es

mayor o igual al 82%. Sin embargo, la resistencia de la solución de poros (mortero), R_c , es casi la misma que la del referencia ($R_c = 10,92$ y $9,61\text{k}\Omega\text{cm}^2$). Todo parece indicar que el mecanismo de actuación del inhibidor base Alcoxi Silano se atribuye únicamente a su efecto sobre la transferencia de carga entre el acero y la matriz.

El diagrama de Nyquist también muestra que el comportamiento del material impregnado con Alquilsilano mejora la resistencia de la transferencia de carga. La pendiente del segundo semicírculo es mayor en ambos aceros (Tabla 4) ($R_{ct} = 98,82$ y $190,74\text{k}\Omega\text{cm}^2$). No obstante, los valores de capacitancia, en al menos un caso ($1328,41\mu\text{mcm}^{-2}$), son parecidos a la referencia ($1734,87\mu\text{mcm}^{-2}$). Esto parece indicar que la capa protectora formada sobre el acero no es completamente homogénea y que existen reacciones electroquímicas de corrosión activas. Su efectividad (η) comparada frente a la referencia, se encuentra por encima del 76%. Sin embargo, la resistencia de la solución de poros (mortero), R_c , es casi la misma que la del referencia ($R_c = 6,74$ y $7,55\text{k}\Omega\text{cm}^2$). Todo parece indicar que el mecanismo de actuación del inhibidor base Alquilsilano se atribuye únicamente a su efecto sobre la transferencia de carga entre el acero y la matriz.

Por último, se confirma que el inhibidor Órgano Mineral sólo ha logrado llegar a la superficie de un acero. Se observa que la pendiente del segundo semicírculo es mayor en el acero 1 ($R_{ct} = 98,04\text{k}\Omega\text{cm}^2$), mientras que el acero 2 se comporta casi igual que el de referencia ($R_{ct} = 38,27\text{k}\Omega\text{cm}^2$). Una vez el inhibidor entra en contacto con el acero se observa que su porcentaje de efectividad (η) es 73%. El mecanismo de actuación de este inhibidor sólo se atribuye al efecto sobre la transferencia de carga ya que la resistencia de la solución de poros (mortero), R_c , es casi la misma que la del referencia ($R_c = 3,67$ y $3,81\text{k}\Omega\text{cm}^2$). Los resultados de la R_{ct} en la Tabla 4 muestran que en todos los aceros con inhibidor este parámetro es mayor que el que presenta el acero de la referencia. Lo que parece indicar que el inhibidor favorece la resistencia a la corrosión de la película protectora en la superficie del acero. Sin embargo, las magnitudes de las capacitancias del inhibidor Alquilsilano y Órgano Mineral indican posibles procesos de corrosión que aún se están desarrollando en la superficie del acero que pueden atribuirse a la falta de concentración de producto.

3.3 Análisis Superficial

Una vez realizado el análisis a través de las técnicas electroquímicas, se procede a romper las probetas y extraer los aceros. Se realizan fotografías de los aceros una vez extraídos y después de decapar. El método de limpieza de los aceros es el mismo indicado en el apartado 2.1. A partir de la Figura 7 se puede observar que todos los aceros tienen manchas de óxido producidas por la corrosión como consecuencia del ion Cl añadido en el amasado de las probetas. Esto refleja que la probabilidad de que estos aceros estuvieran dentro de los límites de alto riesgo a la corrosión definida por las técnicas electroquímicas es correcta. El tamaño de las manchas de óxido presenta diferencias significativas entre los distintos aceros. Estas diferencias pueden estar originadas por la no homogeneidad que tienen las superficies de exposición del acero.


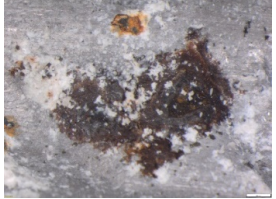


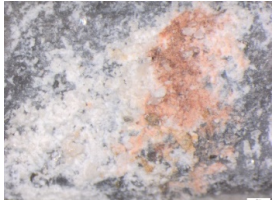








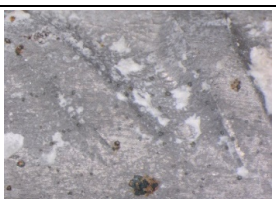


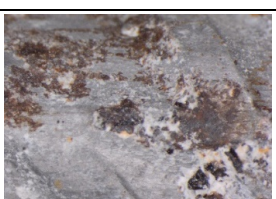


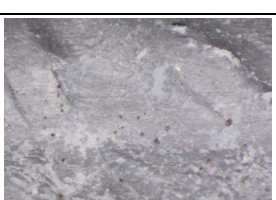

	ACERO SIN DECAPAR	ACERO DECAPADO	
REFERENCIA 1			
REFERENCIA 2			
ALCOXI SILANO 1			
ALCOXI SILANO 2			
ALQUILSILANO 1			
ALQUILSILANO 2			
ÓRG. MINERAL 1			

Figura 7. Comparativa imágenes superficiales de aceros embebidos en probetas con 2% de Cl⁻ en peso de cemento en agua de amasado con inhibidores impregnados.

Con respecto a los aceros referencia después de realizar el decapado, es posible observar que en un caso se ha producido picadura. En el otro acero se observa deterioro en forma de escamado. Es posible observar que las manchas de óxido son más pequeñas en los aceros sin decapar con producto Alcoxi Silano. Una vez realizado el decapado, en este caso no se observa picadura, lo que confirma la presencia de la capa homogénea de protección creada sobre la superficie del acero. Con respecto a los aceros con inhibidor Alquilsilano u Órgano Mineral es posible ver, una vez decapados los aceros, pequeñas picaduras. Esto es coherente con la corrosión activa que se ha medido electroquímicamente. A pesar de tener picaduras, los inhibidores logran estabilizar la corrosión en valores de corrosión baja.

4. CONCLUSIONES

Se puede confirmar experimentalmente que después de aplicar los productos, todos los inhibidores reducen la I_{corr} . Existen diferencias entre los inhibidores estudiados: Transcurridos 544 días, el Alcoxi Silano presenta una I_{corr} despreciable. Los otros dos inhibidores han reducido la velocidad de corrosión hasta el límite bajo. Todos los inhibidores aumentan la resistencia de la interface acero matriz.

La velocidad de acción de los tres inhibidores de este estudio es diferente: El Alquilsilano y Órgano Mineral mantienen la intensidad casi estable desde el momento en el que se aplicó el producto. El Alcoxi Silano no muestra su efecto hasta transcurridos 150 días.

La aplicación de estos inhibidores en las condiciones propuestas por el fabricante no siempre asegura la llegada del producto sobre la superficie del acero en las concentraciones adecuadas. Todos los aceros presentan manchas de óxido. Una vez decapados, los protegidos con inhibidor de base Alcoxi Silano no presentan picaduras.

5. REFERENCIAS

- Andrade, C. (1982). Corrosión Y Protección de Armaduras. *Informes de la Construcción*, 33(339).
- Andrade, C., & Alonso, C. (1996). Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Construction and Building Materials*, 10(5), 315-328.
- Andrade, C; Castelo, V; Alonso, C; Gonzalez, J. A. (1986). The Determination of the Corrosion Rate of Steel Embedded in Concrete by the Polarization Resistance and AC Impedance Methods. En *Corrosion Effect of Stray Currents and the Techniques for Evaluating Corrosion of Rebars in Concrete* (págs. 43-63). Philadelphia: ASTM STP 906, V. Chaker, American Society for Testing and Materials.
- ASTM, I. (s.f.). *G3.4304 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*. ASTM International.
- Bertolini, Luca; Elsener, Bernhard; Pedferri, Pietro; Polder, Rob. (2004). *Corrosion For Steel In Concrete*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Bolzoni, F., Fumagalli, G., Lazzari, L., Ormellese, M., & Pedferri, M. (2007). Mixed-in inhibitors for concrete structures. En *Corrosion of Reinforcement in Concrete* (págs. 185-202).
- Broomfield, J. P. (2003). *Corrosion of Steel in Concrete, Understanding, Investigation and Repair, Second Edition*. London: Taylor & Francis Group.

- Calleja, J., & Andrade, M. C. (1973). Prevención de la corrosión de armaduras en el hormigón armado mediante aditivos inhibidores. En *Materiales de construcción* (págs. 175-189).
- CC Technologies Laboratories, I., International, N., & Administration, F. H. (2002). *Corrosion costs and preventive strategies in the United States*.
- Elsener, B., & Angst, U. (2016). Corrosion inhibitors for reinforced concrete. En *Science and Technology of Concrete Admixtures* (págs. 321-339). Pierre-Claude Aïtcin and Robert J Flatt.
- Elsener, B., Cigna, R., Andrade, C., Weydert, R., Seitz, E., & Nurnberger, U. (2003). *Mixed-in inhibitors, Corrosion of Steel in reinforced concrete structures*. Final Report of COST Action 521, ISBN 92-894-4827-X.
- Elsener, B; Büchler, M; Stadler, F; Böhni, H. (1999). Migrating Corrosion Inhibitor Blend for Reinforced Concrete: Part 1- Prevention of Corrosion. *Corrosion*, 55(12), 1155-63.
- Etteyeb, N; Dhouibi, L; Takenouti, H; Alonso, M.C; Triki, E. (2007). Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na₃PO₄. *Electrochimica Acta*, 52, 7506-7512.
- Feliú, S., & Andrade, C. (1989). *Manual Inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras*. Madrid: Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (CSIC).
- Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., & Andrade, C. (2008). 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. *Corrosion Science*, 50, 498–509.
- Garcés, P., Saura, P., Zornoza, E., & Andrade, C. (2011). Influence of pH on the nitrite corrosion inhibition of reinforcing steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, 53, 3991-4000.
- Garcés, P; Andrade, M,C; Saez, A; Alonso, M,C. (2005). Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period. *Corrosion Science*, 47, 289–306.
- Hinds, G. (1996). *The Electrochemistry of Corrosion*.
- Hladky, K; Callow, L, M; Dawson, J, L. (1980). Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. *British Corrosion Journal*, 15(1), 20-25.
- Hu, J; Koleva, D, A; Petrov, P; van Breugel, K. (2012). Polymeric vesicles for corrosion control in reinforced mortar: Electrochemical behavior steel surface analysis and bulk matrix properties. *Corrosion Science*, 65, 414-430.
- International Standards Organisation. (1989). *Corrosion of metals and alloys-basic terms and definitions*. ISO 8044.
- Jamil, H., Montemor, M., Boulif, R., Shhiri, A., & Ferreira, M. (2003). An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete. *Electrochimica Acta*, 48, 3509-3518.
- Jones, D. A. (1996). Coatings and Inhibitors. En *Principles and prevention of corrosion 2nd Edition* (págs. 477-512).
- Jones, D. A. (1996). Polarization Methods to Measure Corrosion Rate. En *Principles and prevention of corrosion 2nd Edition* (págs. 143-167).
- Jones, D. A. (1996). The Technology and Evaluation of Corrosion. En *Principles and Prevention of Corrosion 2nd Edition* (págs. 1-20).
- Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). *International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study*. Houston, Texas, USA: Gretchen Jacobson, NACE International.
- Koleva, D, A; van Breugel, K; de Wit, J, H, W; van Westing, E; Copuroglu, O; Veleva, L; Fraaij, A, L, A. (2008). Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part I:

- Microstructural observations and electrical properties. *Materials Characterization*, 59, 290-300.
- Koleva, D, A; van Breugel, K; de Wit, J, H, W; van Westing, E; Copuroglu, O; Veleva, L; Fraaij, A, L, A. (2008). Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response. *Materials Characterization*, 59, 801-815.
- Koleva, D., de Wit, J., van Breugel, K., Lodhi, Z., & van Westing, E. (2007). Investigation of corrosion and cathodic protection in reinforced concrete. *J. Electrochemical Society*, 154, 52-61.
- Liu, Jiaping; Cai, Jingshun; Shi, Liang; Liu, Jianzhong; Zhou, Xiaocheng; Mu, Song; Hong, Jinxiang. (2018). The inhibition behavior of a water-soluble silane for reinforcing steel in 3.5%NaCl saturated Ca(OH)₂ solution. *Construction and Building Materials*, 189, 95-101.
- Macdonald, J. (1987). *Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems*. J.R. Macdonald, John Wiley & Sons.
- Mäder, U. (1994). A New Class of Corrosion Inhibitors. En *Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete* (Vol. 2, pág. 851). N. Swamy, Sheffield Academic Press.
- Nmai, C. K. (2004). Multi-functional organic corrosion inhibitor. *Cement & Concrete Composites*, 26, 199-207.
- Qian, S., & Cusson, D. (2004). Electrochemical evaluation of the performance of corrosion-inhibiting systems in concrete bridges. *Cement & Concrete Composites*, 26, 217–233.
- Sagüés, A., Powers, R., & Kessler, R. (2001). *Corrosion Performance of Epoxy-Coated Rebar in Florida Keys Bridges*. Houston: NACE International.
- Saricimen, H., Mohammad, M., Quddus, A., Shameem, M., & Barry, M. (2002). Effectiveness of concrete inhibitors in retarding rebar corrosion. *Cement & Concrete Composites*, 24, 89-100.
- Söylev, T., & Richardson, M. (2008). Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. *Construction and Building Materials*, 22, 609-622.
- Stern, M; Geary, A, L. (1957). Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Electrochemical Society*, 104, 56-63.
- Tritthart, J. (2003). Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement. *Cement and Concrete Research*, 33, 829–834.
- Tuuti, K. (1982). Corrosion of steel in concrete. *Cement and Concrete Research Institute*.
- UNE 112072. (2011). *Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medida de la resistencia a la polarización*. Madrid: AENOR.
- UNE EN 196-1. (2018). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias*. Madrid: AENOR.
- Welle, A; Liaos, J,D; Kaiser, K; Grunze, M; Mäder, U; Blank, N. (1997). Interactions of N-N'-dimethylaminoethanol with steel surfaces in alkaline and chlorine containing solutions. *Applied Surface Science*, 119, 185-190.
- Wombacher, F., Maeder, U., & B., M. (2004). Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors. *Cement & Concrete Composites*, 26, 209-216.
- Yangyang, Guo; Xu, Bin; Liu, Ying; Yang, Wenzhong; Yin, Xiaoshuang; Chen, Yin; Le, Jinxun; Chen, Zhihao. (2017). Corrosion inhibition properties of two imidazolium ionic liquids with hydrophilic tetrafluoroborate and hydrophobic hexafluorophosphate anions in acid medium. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*(56), 234-247.