



ESTUDIO MULTIFACTORIAL DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO DE REFUERZO EMPLEADO EN HORMIGÓN ARMADO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CALCIO O DIÓXIDO DE SILICIO

Proyecto de Título para optar al Título de Constructor Civil

Estudiante:

Cristián Antonio Segura Santander

Profesor Guía:

Diego Guzmán C. - Fabiola Pineda P.

Fecha:

Mayo 2023

Santiago, Chile

DEDICATORIA (OPCIONAL)

Quiero dedicarle este proyecto de título a todas las personas que me han apoyado y han sido pilares fundamentales para poder sacar adelante esta carrera universitaria, en especial a mi familia, compañeros, amigos, profesores de carrera y profesores tutores de tesis. Han sido más de cinco años de largo aprendizaje y experiencias que quedaran siempre plasmadas en mis recuerdos, y corazón.

SOLO USO ACADÉMICO

AGREDECIMIENTOS (OPCIONAL)

Quiero agradecer de numerosas formas el haber podido llegar a este momento de mi vida, agradezco a Dios por haberme puesto en este camino con tanta gente especial que me ha rodeado y me ha permitido crecer en todo ámbito, agradecer a toda mi familia (haciéndole una mención especial a mi abuelo que fue parte importante de mi decisión de entrar a esta carrera por innumerables motivos), en especial a mi familia nuclear, mi hermana Rocío, mi padre Antonio y mi madre Margarita, que han estado en todo momento junto a mí. Agradezco a todos los grupos que he formado en la universidad mayor, a la selección de fútbol, y sus profesores que ahí estuvieron, ya que fueron parte clave de mi formación profesional, selección donde conocí a grandes amigos y personas. A la comunidad del CNAP, a su equipo de baby fútbol, pero sobre todo a mis profesores tutores Fabiola y Diego que me abrieron las puertas para poder realizar este proyecto y acercarme a este nuevo mundo. También agradecer a toda la comunidad de construcción civil, en especial a la gente de mi generación con los que compartimos muchos momentos especiales, a don Jorge Allende (Q.E.P.D) ex director de la carrera y a la directora actual Claudia Rojo, a todos los funcionarios que compartí de todas las facultades que tuve la oportunidad de conocer, a la gente de otras carreras que compartieron tantos años conmigo en diferentes ámbitos. Y muy especialmente a mi amigo Nicolás Alarcón (Q.E.P.D) que siempre me acompaña en todo momento y en todo ámbito en el cual me desempeño.

RESUMEN

El hormigón armado es el material compuesto más utilizado en el mundo y en Chile para la construcción, formado por hormigón y barras de acero. Uno de los principales problemas de este material es la corrosión de la armadura de refuerzo, la cual se ve afectada en función del tamaño de los poros de la estructura del hormigón. Considerando esto, la presente investigación se enfoca en estudiar la influencia de distintos parámetros en el proceso de corrosión en presencia de diferentes nanopartículas.

El estudio se realizó en dos soluciones de poros simuladas con concentraciones de 0% y 1% de cloruro de sodio (moderadamente corrosivo y altamente corrosivo respectivamente) y adición de nanopartículas de dióxido de silicio y carbonato de calcio en las concentraciones del 1% y 3% respectivamente. El acero al carbono fue estudiado usando técnicas electroquímicas como potencial de circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica y caracterización de la superficie mediante microscopio óptico.

En la presencia de productos de corrosión, los resultados electroquímicos mostraron que tanto las nanopartículas de CaCO_3 y de SiO_2 actúan de forma positiva frente a la corrosión del acero, llegando a inhibir hasta un 20% y 23% respectivamente más con respecto al acero que se encuentra en un medio sin adición de nanopartículas. Por su parte la caracterización superficial del acero fue similar a la tendencia electroquímica y coincidió con los resultados.

Palabras Claves: hormigón armado, acero, corrosión, nanopartículas, espectroscopia de impedancia electroquímica, solución de poros simulada

SUMMARY

Reinforced concrete is the most widely used composite material in the world and Chile for construction purposes, consisting of concrete and steel bars. One of the main issues with this material is the corrosion of the reinforcing steel, which is affected by the pore size of the concrete structure. Considering this, the present research focuses on studying the influence of different parameters on the corrosion process in the presence of different nanoparticles.

The study was conducted in two simulated pore solution, with concentrations of 0% and 1% sodium chloride (moderately corrosive and highly corrosive respectively), with the addition of silicon dioxide and calcium carbonate nanoparticles at concentrations of 1% and 3% respectively. Carbon steel was studied using electrochemical techniques such as open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and surface characterization using an optical microscope.

In the presence of corrosion products, the electrochemical results showed that both CaCO_3 nanoparticles and SiO_2 nanoparticles have a positive effect on steel corrosion, inhibiting up to 20% and 23% respectively more compared to steel in a medium without nanoparticle additions. The surface characterization of steel followed the electrochemical trend and aligned with the results.

Keywords: reinforced concrete, steel, corrosion, nanoparticles, electrochemical impedance spectroscopy, simulated pore solution.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	6
2. ANTECEDENTES DEL PROYECTO	8
2.1. El hormigón armado:.....	8
2.2 Corrosión en las barras de refuerzo:.....	8
2.3 Estrategias para mitigar la corrosión:	9
2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	11
3. METODOLOGÍA	12
3.1. Materiales:	12
3.2. Metodología.....	12
3.2.1 Preparación de muestras	12
3.2.2 Preparación de soluciones:	12
4. RESULTADOS.....	14
4.1 Comportamiento electroquímico de acero al carbono ASTM-A706.....	14
4.1.1 Curvas de potencial a circuito abierto (OCP)	14
4.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	15
4.2 Microscopía óptica	18
4.2.1 Barras de acero en SPS con y sin adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2 en medio MC.....	18
4.2.2 Barras de acero en SPS con y sin adición de NPs de SiO_2 en medio AC ..	21
5. ANALISIS Y DISCUSIÓN.....	23
5.1. Comportamiento electroquímico de acero al carbono ASTM-A706.	23
5.1.1 Curvas de potencial a circuito abierto (OCP)	23
5.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	24
5.2. Microscopía óptica	24
5.2.1 Barras de acero en SPS con y sin adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2 en medio MC.....	24
5.2.2 Barras de acero en SPS con y sin adición de NPs de SiO_2 en medio AC ..	25
6. CONCLUSIONES.....	26
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27
ANEXOS	29

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición Química acero Tipo ASTM-A706 /A 630-420H NCh204.	12
Tabla 2: Carta Gantt proyecto de tesis.	13

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema del proceso de corrosión de barras de acero de refuerzo (Holmes, Byrne, and Norton 2015).....	9
Figura 2: Modelo 3x3 que representa la porosidad en el H.A sin dopar y dopado con nanopartículas de CaCO_3 (N1) y de SiO_2 (N2) (Liu et al. 2020).	11
Figura 3: Evolución del potencial en el tiempo para las muestras de aceros en SPS MC, con y sin adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2	14
Figura 4: Evolución del potencial en el tiempo para las muestras de aceros en SPS AC, con y sin adición de NPs de SiO_2	15
Figura 5: Gráficos de Nyquist y Bode de las muestras de aceros en SPS MC a un día de exposición.	16
Figura 6: Evolución del porcentaje de inhibición con respecto al tiempo en SPS MC con adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2	16
Figura 7: comparación de los porcentajes de inhibición de las NPs de SiO_2 con respecto al tiempo en SPS MC y SPS AC.	17
Figura 8: Zonas de captura de imágenes.	18
Figura 9: Imágenes de la zona A para el A) acero sin adición de NPs B), con adición de NPs de CaCO_3 y C) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en una SPS MC.	19
Figura 10: Imágenes de la zona B para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de CaCO_3 y C) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS MC.	20
Figura 11: Imágenes de la zona C para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de CaCO_3 y C) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS MC.	21
Figura 12: Imágenes de la zona A para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de CaCO_3 y C) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS MC.	22
Figura 13: Imágenes de la zona B para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS AC.	22
Figura 14: Imágenes de la zona C para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS AC.	23

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón armado (H.A) es un material compuesto, conformado por dos materiales: el hormigón y las barras de acero de refuerzo. Uno de los problemas del H.A es la presencia de poros, ya que estos facilitan el ingreso de agentes externos que podrían penetrar en el interior de la estructura desencadenando diferentes reacciones, como el ciclo hielo-deshielo, reducción-oxidación, entre otras, lo que posteriormente terminaría afectando de forma negativa a la estructura (García et al. 2020). Las patologías más fáciles de identificar a simple vista en el H.A son las fisuras y grietas estructurales. Otra patología como la corrosión sólo es posible identificarla cuando las barras de acero quedan expuestas. En los casos más graves, estas patológicas podrían causar una falla estructural que puede conllevar al desmoronamiento de la edificación.(Iordachescu et al., 2022)

La corrosión en el acero de las barras de refuerzo del H.A es uno de los problemas más comunes a nivel mundial, sobre todo en los sectores desérticos y costeros. Distintos factores como humedad, salinidad y oxígeno pueden desencadenar el proceso de corrosión. Por tanto, una solución a esta problemática es modificar la microestructura de los materiales cementosos para volverla más densa y disminuir la población y tamaño de los poros. (García et al. 2020).

Recientemente, las aplicaciones de las nanopartículas (NPs) se han masificado en un amplio rango de industrias, incluyendo el campo de la construcción (Hanus & Harris, 2013). La nanotecnología es el uso de materiales a nano escala (1-100 nm) con el fin de desarrollar materiales con nuevas propiedades y funciones. El uso de nanomateriales como aditivos en el hormigón puede mejorar sus propiedades mecánicas, su permeabilidad y resistencia a la corrosión (Liu et al. 2020). Estos actúan de forma favorable disminuyendo el tamaño de los poros que existen extendidos en las matrices de cemento y consecuentemente logran mejorar las propiedades mencionadas anteriormente. (Hamed et al. 2019).

El objetivo del presente trabajo es investigar el proceso de corrosión a través del uso de espectroscopia de impedancia electroquímica del acero de refuerzo del H.A empleando una SPS modificada con distintos nanomateriales. Los nanomateriales empleados fueron nanopartículas de carbonato de calcio (NPs-CaCO₃) y de dióxido de silicio (NPs-SiO₂), los cuales podrían contribuir de forma favorable en cuanto a la microestructura porosa del hormigón, dopando sus poros y eventualmente retardando el proceso de corrosión de las barras de refuerzo del H.A.

PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Es posible disminuir la corrosión del acero de refuerzo, en diferentes medios corrosivos, con la adición de cantidades adecuadas de nanopartículas de carbonato de calcio y/o dióxido de silicio en el hormigón armado?

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la contribución de los diferentes parámetros de interés y su implicancia en el proceso de corrosión de un acero de refuerzo empleado en hormigón armado con y sin modificación de nanopartículas

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Estudiar el comportamiento electroquímico de un acero de refuerzo empleado en hormigón armado a través del uso de una solución de poros simulada con y sin adición de nanopartículas de CaCO_3 y SiO_2 en cantidades adecuadas en dos medios corrosivos.
- (ii) Caracterizar morfológica y estructuralmente los productos de corrosión generados en un acero de refuerzo empleado en hormigón armado expuesto a una solución de poros simulada con y sin adición de nanopartículas de CaCO_3 y SiO_2 en cantidades adecuadas en dos medios corrosivos.

2. ANTECEDENTES DEL PROYECTO

2.1. El hormigón armado:

El hormigón armado (H.A) es un material compuesto conformado por cemento y una armadura metálica. Este material es fundamental para la industria de la construcción tanto a nivel local como global. Sus orígenes más inmediatos se encuentran en el siglo XIX, sin embargo, su uso masivo fue a comienzos del siglo XX y se ha mantenido hasta la actualidad (Pérez Oyarzún et al., 2021). Tal disposición de los dos materiales (hormigón y acero) se basa en el hecho de que el hormigón resiste por sí mismo muy bien los esfuerzos de compresión (40 MPa en promedio, dependiendo de su grado) (NCh170, 2016) y por su lado el acero ASTM-A706 es el más utilizado en la industria de la construcción por su relación precio/calidad y su resistencia a los esfuerzos de tracción (de 500 MPa en promedio, dependiendo de la calidad del acero). (ASTM A706 - Standard Specification for Deformed and Plain Low-Alloy Steel Bars for Concrete Reinforcement 1, 2016).

Hoy en día, el H.A se prepara a través de premezclas de sus componentes en plantas o in situ, dependiendo principalmente de la cantidad de metros cúbicos que se utilizarán. En general, las grandes obras adquieren el cemento desde plantas certificadas que trasladan el cemento en camiones al lugar de construcción. Las plantas certificadas además realizan ensayos que permiten verificar las propiedades y resistencia del cemento. El H.A puede presentar fallas debido a problemas asociados a las etapas de su fabricación y uso. Respecto a ello, se definen las patologías como el estudio de los procesos y características de las “enfermedades”, defectos o daños que puede sufrir el H.A. Las patologías más frecuentes son (Raúl Nicolás Monroy Martin, 2007):

- Compacidad
- Acciones sísmicas
- Defectos de ejecución
- Corrosión

A través de la investigación y estudios en general, se decide abarcar este último problema, dado que la corrosión del acero de refuerzo es la principal causa de la degradación de la estructura de hormigón en muchas partes del mundo (Poursaee, 2016).

2.2 Corrosión en las barras de refuerzo:

Se estima que el costo que genera el daño de materiales por corrosión asciende en los países desarrollados a aproximadamente el 3,5% del PIB (Producto Interno Bruto). De esa cantidad, el 20% podría ser ahorrado en aprovechar al máximo las tecnologías y cuidados existentes para mitigar este proceso químico. Del total de daños por corrosión en metales en la industria en general, aproximadamente el 18% se produce en la industria de la construcción (Paredes et al., 2013).

La palabra corrosión en su definición básica es el deterioro de cualquier material provocado por su entorno (Ximena González Valderrama, 2016). En el contexto de los metales, es un proceso que consta de dos semi reacciones: oxidación y reducción. La primera involucra la liberación de electrones desde un material metálico y la segunda la captura de los electrones desde compuestos presentes en el ambiente, este proceso se esquematiza en la Figura 1. El proceso de corrosión provoca pérdidas de propiedades mecánicas y químicas en el hormigón armado (Ximena González Valderrama, 2016).

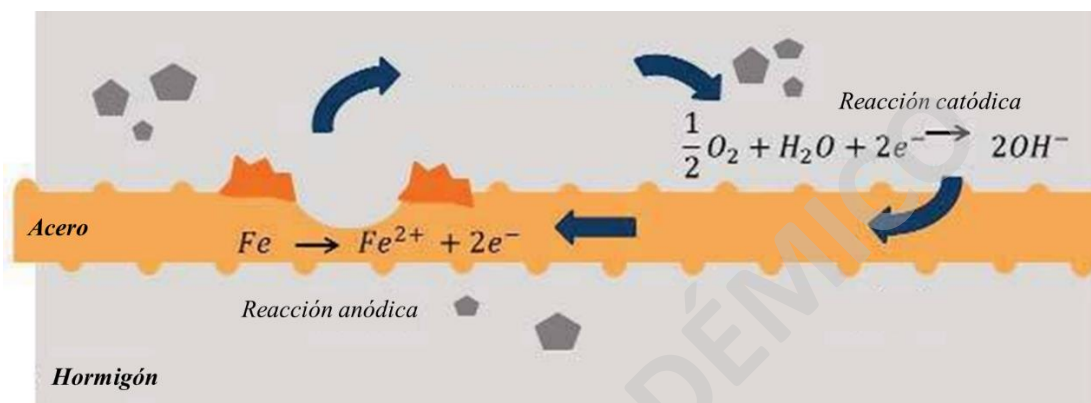


Figura 1: Esquema del proceso de corrosión de barras de acero de refuerzo (Holmes, Byrne, and Norton 2015)

2.3 Estrategias para mitigar la corrosión:

Se han desarrollado diversas estrategias para controlar, y/o minimizar la corrosión del acero de refuerzo del hormigón armado. Algunas de estas son el empleo de acero inoxidable, revestimientos (de barras de refuerzo y del hormigón) e inhibidores de corrosión (Fazayel, Khorasani, and Sarabi 2018).

El empleo de acero inoxidable presenta ventajas en la vida útil al tener un material resistente a la corrosión, sin embargo, su uso implicaría un aumento considerable de los costos de construcción, aumentando aproximadamente 10 veces el valor (Aceros Otero y Serviper, 2022). Por otro lado, el uso de revestimiento a pesar de presentar varias ventajas tiene asociado un alto costo (Yeganeh et al., 2014) y el riesgo de inducir fallas mecánicas (Fazayel, Khorasani, and Sarabi 2018).

Los inhibidores de corrosión son otra estrategia ampliamente utilizada en el control y prevención de la corrosión del H.A, pero la mayoría de los compuestos usados para este fin resultan demasiado tóxicos, costosos y dañinos para el medio ambiente y el ser humano (Patricia Tejeda Benítez et al., 2014). Existen materiales nuevos que se están estudiando como inhibidores que no presentan propiedades tóxicas y traen beneficios extra en el comportamiento mecánico y físico del H.A, un ejemplo de esto son los, inhibidores

orgánicos, estos han atraído mucho interés en las últimas dos décadas (Fazayel, Khorasani, and Sarabi 2018). Otro material muy estudiado en los últimos años son las nanopartículas.

Se ha investigado que la adición de nanopartículas (NPs) puede dopar la estructura porosa de los materiales compuestos a base de cemento, es decir, que las nanopartículas penetran en los poros del hormigón, generando una modificación en su microestructura y resultando en poros de menor tamaño (Vanitha et al., 2021). Esto retardaría la difusión de cualquier agente corrosivo, y además mejorarían las propiedades físicas y mecánicas del H.A (Liu et al., 2020b). Según la propiedad que se quiera mejorar se reportan estudios de cemento modificado con nanopartículas de: dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de hierro (FeO_2), alúmina (Al_2O_3), carbonato de calcio (CaCO_3) y nanotubos de carbono (CNTs). Se han reportado estudios que aseguran que el uso de nanopartículas de SiO_2 y CaCO_3 en concentraciones de 1% y 3 %p/v respectivamente generan una mejora en las propiedades mecánicas del H.A, una disminución de la permeabilidad y además poseen la característica de modificar la microestructura porosa del hormigón, lo que consecuentemente permitiría disminuir la corrosión en la armadura de refuerzo del H.A (Molina-Prieto & Garzón Castellanos, 2017).

La Figura 2 muestra la representación de la permeabilidad del H.A sin nanopartículas y con nanopartículas de CaCO_3 (N1) y SiO_2 (N2) respectivamente a través de un sistema de representación con cuadrados binarios grises-permeable y blancos-impermeable de 3x3. Se considera que los cambios entre las columnas H.A-N1 y H.A-N2 indicado con flechas rojas en la Figura representan la disminución de la porosidad del hormigón con las nanopartículas y menor conectividad de la estructura porosa del H.A (Liu et al. 2020). Este cambio en la permeabilidad reduciría la migración de agentes corrosivos externos y aumentaría la vida útil del acero de refuerzo.

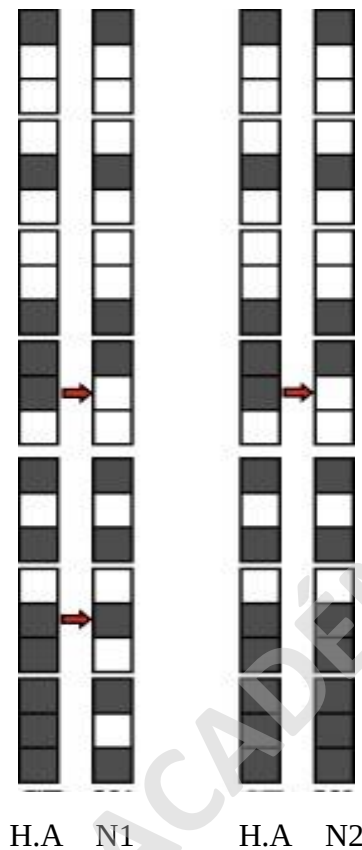


Figura 2: Modelo 3x3 que representa la porosidad en el H.A sin dopar y dopado con nanopartículas de CaCO_3 (N1) y de SiO_2 (N2) (Liu et al. 2020).

2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica no destructiva, que estudia el comportamiento electroquímico de un sistema al aplicar una señal de corriente alterna a un electrodo el cual se encuentra inmerso en un electrolito. Se define como una generalización de la resistencia eléctrica que corresponde a la habilidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica que, según la ley de Ohm, está dada por la razón entre el potencial y la corriente. Se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo. Por lo tanto, en el procedimiento experimental se puede aplicar una señal de potencial o corriente, con una cierta amplitud y se registra una respuesta en un rango de frecuencias.

3. METODOLOGÍA

3.1. Materiales:

En este estudio se utilizaron los siguientes materiales: equipos de protección personal, alcohol 70°, acetona, agua destilada, lijas de papel de carburo de silicio (SiC) de grano 400, 800, 1200 (Bosch), cepillo de cerdas metálicas (Stanley), acero tipo ASTM-A706 estriado de 6 metros de largo por 12 mm de diámetro, electrodo de referencia Ag/AgCl, contraelectrodo de grafito, vasos precipitados de 400 mL, nanopartículas de carbonato de calcio (NPs-CaCO₃) (XFNANO Ltd), nanopartículas de silicio (NPs-SiO₂) (XFNANO Ltd), Cal (CaO) (Calidra) y cloruro de sodio NaCl (Calidra).

3.2. Metodología

3.2.1 Preparación de muestras

Se empleó un acero comercial tipo ASTM-A706 (equivalente a A630-420H NCh204) estriado para fabricar el electrodo de trabajo. La composición química del acero se muestra en la Tabla 1. La barra de acero se cortó en barras de 15 cm de largo y se lijaron inicialmente con el cepillo de cerdas metálicas para luego continuar con las lijas desde grano 400, 800 hasta 1200. Finalmente, las barras dimensionadas se lavaron con alcohol de 70°, acetona y agua destilada con el fin de eliminar restos del recubrimiento de fábrica.

Tabla 1. Composición Química acero Tipo ASTM-A706 /A 630-420H NCh204.

ELEMENTO	% EN PESO (MÁX)
Carbono	0,330
Manganeso	1,560
Fósforo	0,043
Azufre	0,053
Silicio	0,550

3.2.2 Preparación de soluciones:

Se prepararon por triplicado dos tipos de SPS, una medianamente corrosiva (MC) y otra altamente corrosiva (AC). La SPS consiste en una solución salina que simula las condiciones fisicoquímicas en las que están habitualmente expuestas las barras de refuerzos de acero en el H.A. Las soluciones MC se prepararon masando 0,4995 g de cal (CaO) teniendo en cuenta su solubilidad promedio entre 20-30°C (0,173-0,160 g/100 mL respectivamente), los cuales se vertieron a un vaso precipitado para luego agregar 300 mL de agua destilada. Además, a estas soluciones se les agregó 3 %p/v de NPs-CaCO₃ y 1% p/v de NPs-SiO₂. Las soluciones AC se prepararon siguiendo el protocolo anterior, es decir, masando 0,4995 g de cal (CaO) y agregando 300 mL de agua destilada (H₂O) y 1% p/v de NaCl. También a esta solución se agregaron 1% p/v NPs-SiO₂ para evaluar el efecto de las nanopartículas como inhibidores de la corrosión.

3.2.3 Caracterización del comportamiento electroquímico:

El estudio de la corrosión se realizó a través de espectroscopía impedancia electroquímica (EIS), para ello se preparó la celda electroquímica de tres componentes utilizando las barras de acero ASTM-A706 previamente preparadas como electrodo de trabajo, un electrodo comercial de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barras de grafito como contra electrodo. Como electrolito se utilizaron las soluciones alta y medianamente corrosivas descritas en la sección anterior. Primero se realizó la medición del potencial de circuito abierto (OCP) durante 3.600 segundos, para determinar el potencial de corrosión (E_{corr}) en estado estacionario con un potenciostato/galvanostato (CH Instruments 750D). Luego, se realizó la medición del espectro de impedancia electroquímica al potencial determinado por el OCP en un rango de frecuencias entre 65.000 Hz y 0.003 Hz y una amplitud de 10 mV. El tiempo de exposición total de las muestras de acero fue de 35 días y se realizaron medidas de impedancia a 1, 7, 14, 21 y 35 días. Para complementar la caracterización electroquímica, se analizaron las muestras de acero superficialmente posterior a la exposición a las soluciones corrosivas utilizando un microscopio óptico (AmScope SM-2T-LED zoom trinocular).

Tabla 2: Carta Gantt proyecto de tesis.

ACTIVIDADES		MESES N°				
		1 y 2	3 y 4	5 y 6	7 y 8	9 y 10
Aspectos técnicos						
Objetivo específico 1:	Preparación de muestras de acero					
	Preparación de soluciones					
	Estudio del comportamiento electroquímico de acero.					
Objetivo específico 2:	Caracterización de productos de corrosión.					
Aspectos no técnicos						
	Revisión bibliográfica					
	Análisis y discusión preliminar					
	Escritura de tesis					
	Defensa de tesis					

4. RESULTADOS

4.1 Comportamiento electroquímico de acero al carbono ASTM-A706.

4.1.1 Curvas de potencial a circuito abierto (OCP)

La Figura 3 y 4 muestran la variación del OCP del acero al carbono ASTM-A706 luego de 35 días de inmersión con y sin adición de NPs y expuesto a dos SPS, una MC y la otra AC.

La Figura 3 indica que el potencial del acero sin adición de NPs tiende a hacerse más negativo en el tiempo, mientras que el acero en presencia de nanopartículas de CaCO_3 se desplaza inicialmente a valores positivos para luego desplazarse hacia valores negativos, por el contrario, la muestra en presencia de nanopartículas de SiO_2 inicialmente muestra un desplazamiento hacia valores negativos, luego positivos y finalmente se mantiene en valores negativos.

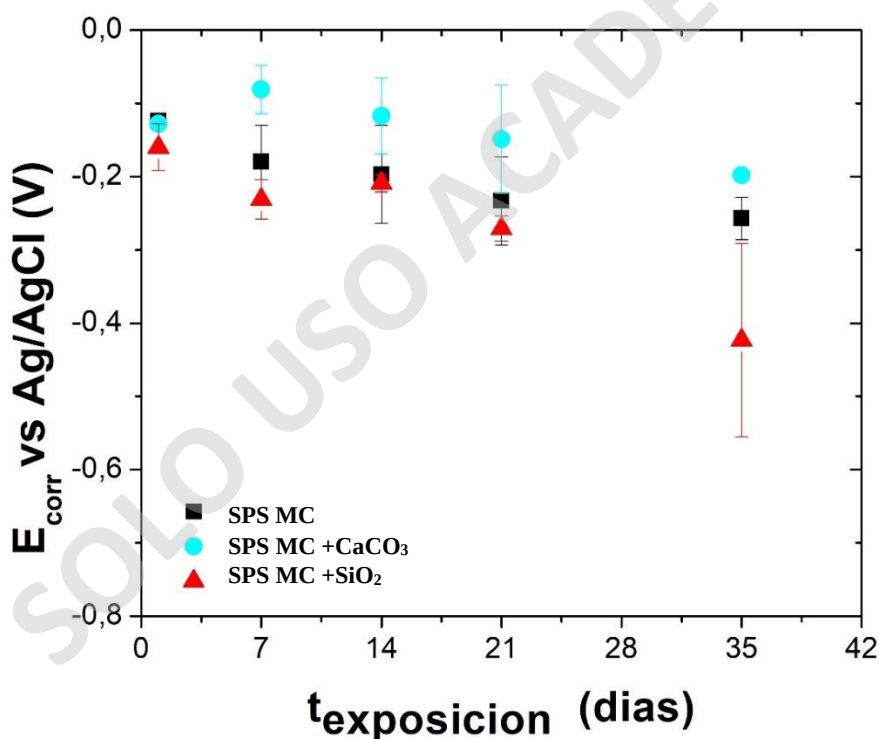


Figura 3: Evolución del potencial en el tiempo para las muestras de aceros en SPS MC, con y sin adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2 .

La Figura 4 muestra que, tanto el acero sin adición de NPs y el acero con adición de NPs de SiO_2 siguen la misma tendencia en el tiempo. Aunque los valores de este gráfico son más negativos que los valores del gráfico 3 que no contienen adicción de NaCl.

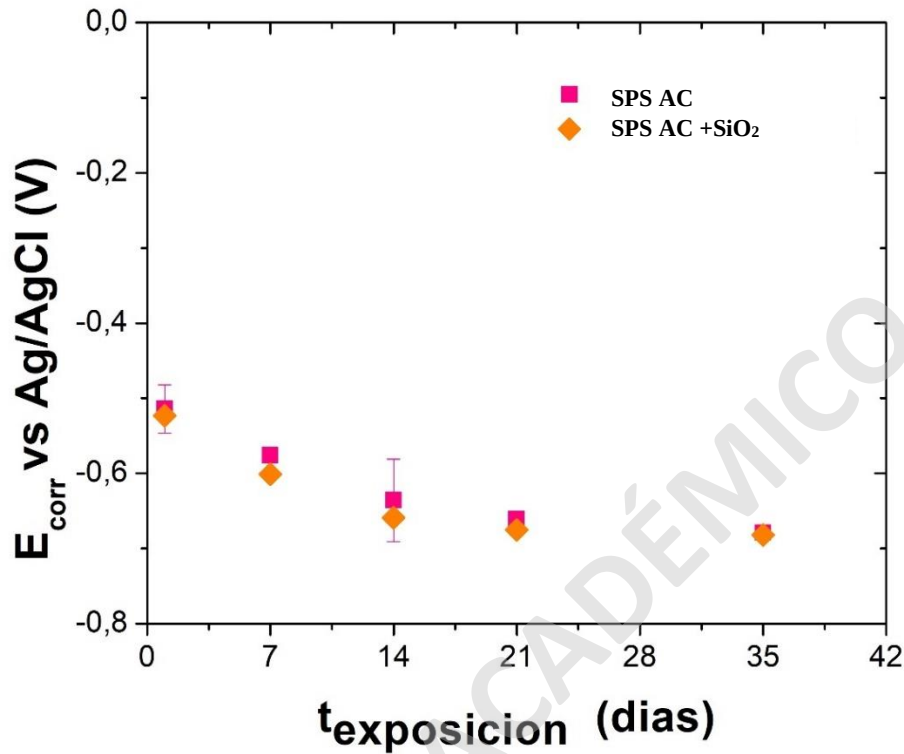


Figura 4: Evolución del potencial en el tiempo para las muestras de aceros en SPS AC, con y sin adición de NPs de SiO₂.

4.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para continuar con los estudios electroquímicos se realizaron mediciones de impedancia electroquímica, obteniendo los gráficos de Nyquist y Bode. La Figura 5 muestra ambos gráficos en sistemas sin adición de NPs en SPS MC. Estos nos permiten identificar diferentes parámetros de interés, por ejemplo: número de constantes de tiempo, tipo de constantes de tiempo, módulo y fase de impedancia. En el caso del gráfico de Nyquist (Figura 5A) se observa un semicírculo no resuelto, el cual podría ser relacionado a los procesos que ocurren en la interfase. Por otro lado, el gráfico de Bode (Figura 5B) permite extrapolar datos tangibles, principalmente el módulo de la impedancia a baja frecuencia ($|Z|_{LF}$), el cual permite obtener resultados sobre la velocidad de corrosión y los porcentajes de inhibición de las NPs. Los valores de $|Z|_{LF}$ son tomados a través de una línea transversal al eje X, a partir de ellos se calcularon los porcentajes de inhibición usando la Ecuación 1.

$$\text{Porcentaje de inhibición (\%)} = \frac{VC_{sin\ NPs} - VC_{con\ NPs}}{VC_{sin\ NPs}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

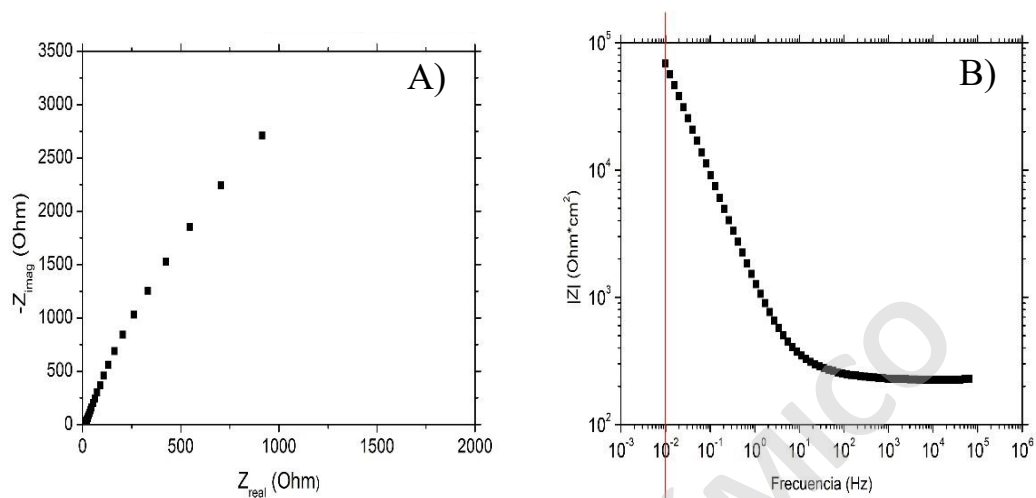


Figura 5: Gráficos de Nyquist y Bode de las muestras de aceros en SPS MC a un día de exposición.

En la Figura 6 se observa los porcentajes de inhibición a la corrosión a través del tiempo para las muestras que contienen adición de NPs de CaCO_3 y NPs de SiO_2 con respecto a las muestras sin adición de NPs, ambas en una SPS MC. Se observa, en general, que los porcentajes de inhibición aumentan con el tiempo, siendo siempre superiores para las muestras con adición de NPs de SiO_2 .

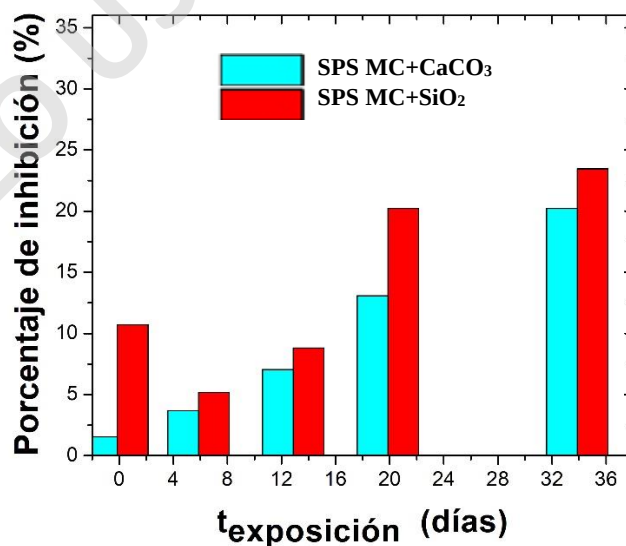


Figura 6: Evolución del porcentaje de inhibición con respecto al tiempo en SPS MC con adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2 .

En la Figura 7 se observan los porcentajes de inhibición a la corrosión a través del tiempo para las muestras que contienen adición de NPs de SiO_2 en SPS MC con respecto a las muestras con adición de NPs de SiO_2 , en SPS AC. Se observa que no hay tendencia clara antes de los catorce días; después del día veintiuno, los mayores porcentajes de inhibición se observan con adición de NPs de SiO_2 en SPS AC.

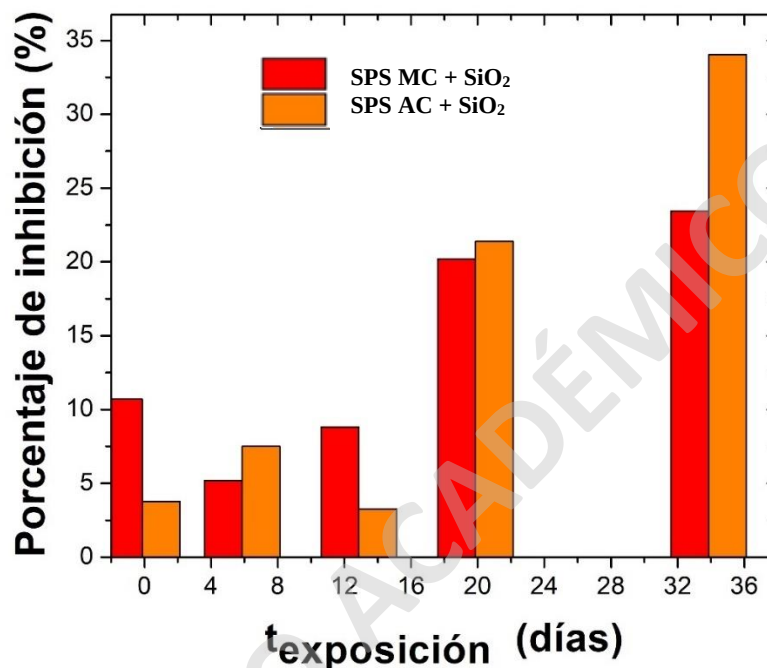


Figura 7: comparación de los porcentajes de inhibición de las NPs de SiO_2 con respecto al tiempo en SPS MC y SPS AC.

4.2 Microscopía óptica

Una vez estudiado el comportamiento electroquímico del acero al carbono ASTM-A706, con y sin adición de NPs, se caracterizó la morfología superficial mediante microscopía óptica. La Figura 8 muestra las zonas del acero específicas donde se tomaron las micrografías.

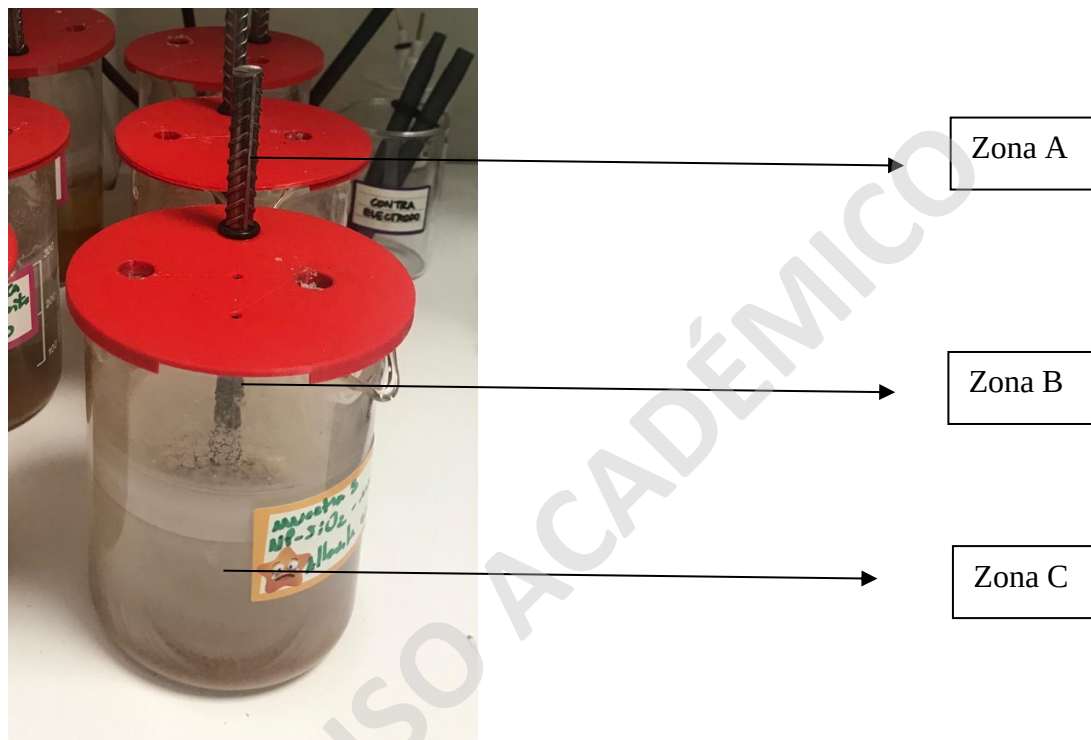


Figura 8: Zonas de captura de imágenes.

4.2.1 Barras de acero en SPS con y sin adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2 en medio MC.

En la Figura 9 se observan los aceros correspondientes en la zona A para las muestras sin adición de NPs, con NPs de CaCO_3 y con NPs de SiO_2 después de los 35 días. En general, no se observan diferencias importantes entre las muestras en esta región.

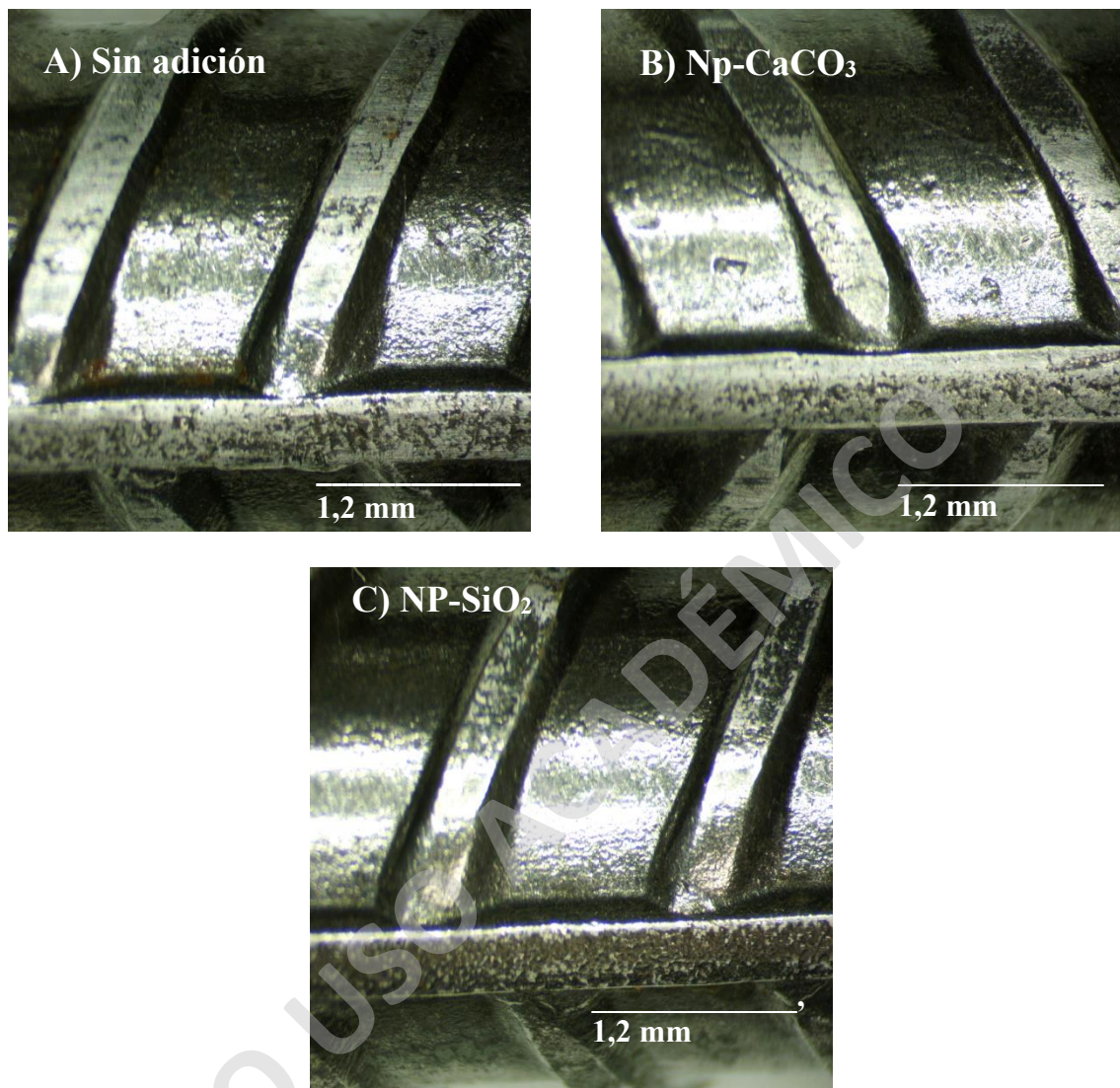


Figura 9: Imágenes de la zona A para el A) acero sin adición de NPs B), con adición de NPs de CaCO_3 y C) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en una SPS MC.

En la Figura 10 se observan los aceros correspondientes en la zona B para las muestras sin adición de NPs, con NPs de CaCO_3 y con NPs de SiO_2 después de los 35 días. Se observan diferencias entre los diferentes sistemas, lo cual se puede identificar en las regiones con depósitos naranjos y negros.

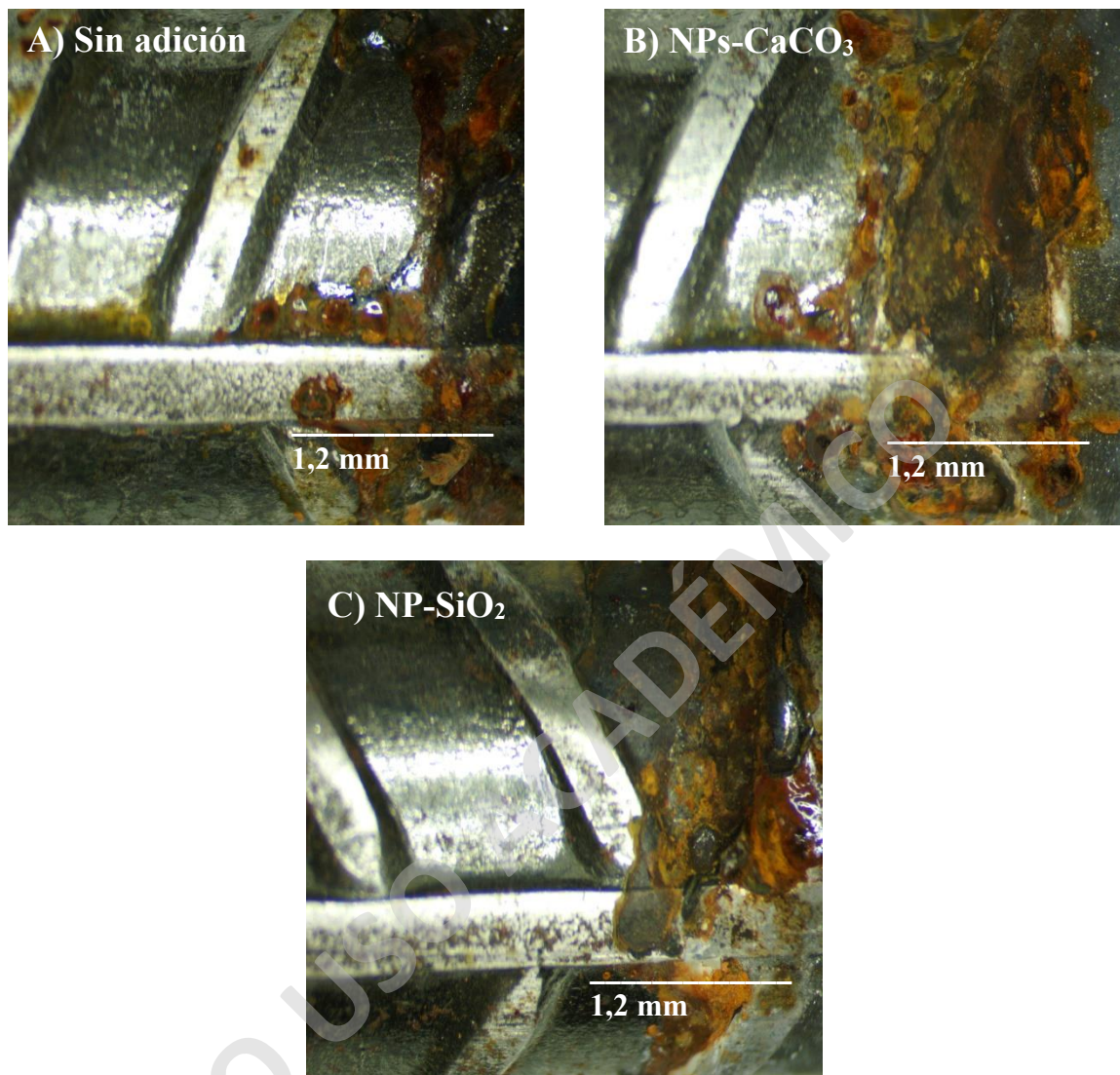


Figura 10: Imágenes de la zona B para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de CaCO_3 y C) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS MC.

En la Figura 11 se observan los aceros correspondientes en la zona C para las muestras sin adición de NPs, con NPs de CaCO_3 y con NPs de SiO_2 después de los 35 días. Se observan diferencias entre las muestras, la muestra sin adición (Figura 11A) presenta un mayor número de regiones con coloración naranja y negra en toda la superficie, mientras que la muestra con NPs de SiO_2 presenta dicha coloración principalmente en las estrías.

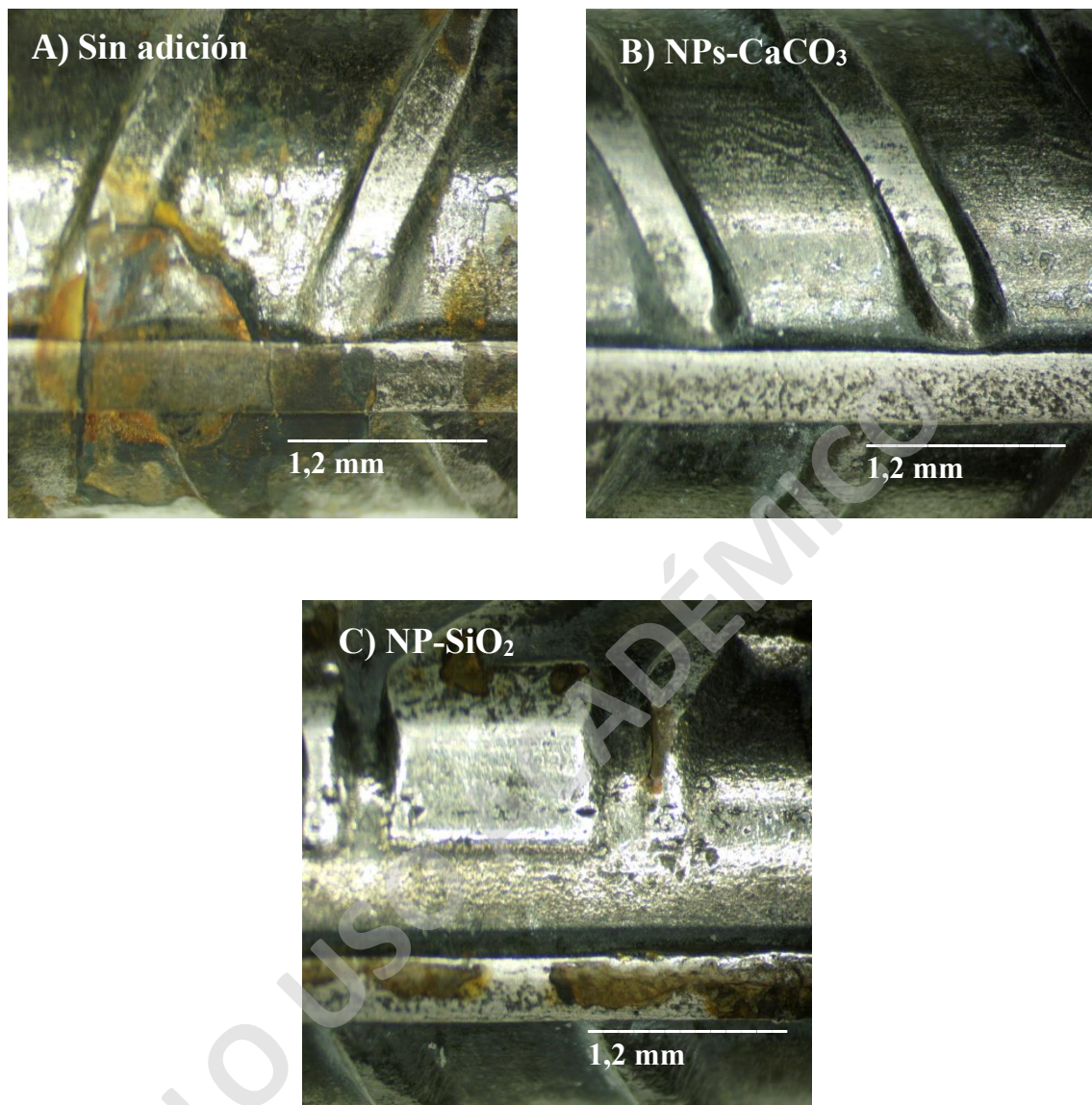


Figura 11: Imágenes de la zona C para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de CaCO_3 y C) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS MC.

4.2.2 Barras de acero en SPS con y sin adición de NPs de SiO_2 en medio AC

En la Figura 12 se observan los aceros correspondientes en la zona A para las muestras sin adición de NPs, con NPs de CaCO_3 y con NPs de SiO_2 después de los 35 días, en una SPS AC. En general, Se observan diferencias poco significativas entre las muestras. pero pareciera que en la Figura 12A) hay un mayor número de regiones de color naranja.

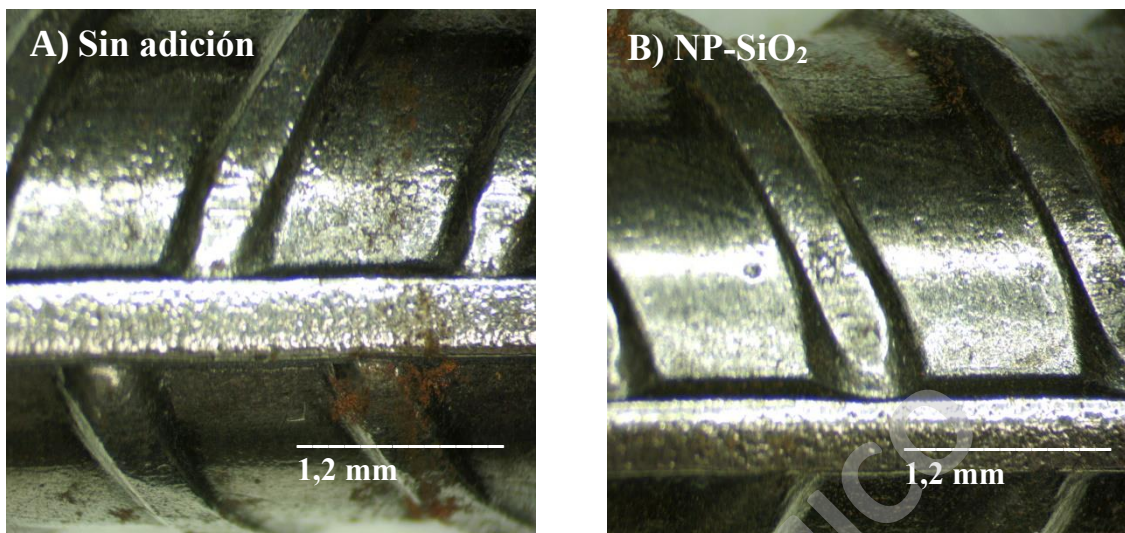


Figura 12: Imágenes de la zona A para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de CaCO_3 y C) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS MC.

En la Figura 13 se muestran los aceros correspondientes en la zona B para las muestras sin adición de NPs, con NPs de CaCO_3 y con NPs de SiO_2 después de los 35 días, en SPS AC. Se observa un daño más uniforme en toda la superficie de la muestra de la Figura 13A), mientras que en la muestra de la Figura 13B) presenta daño localizado.

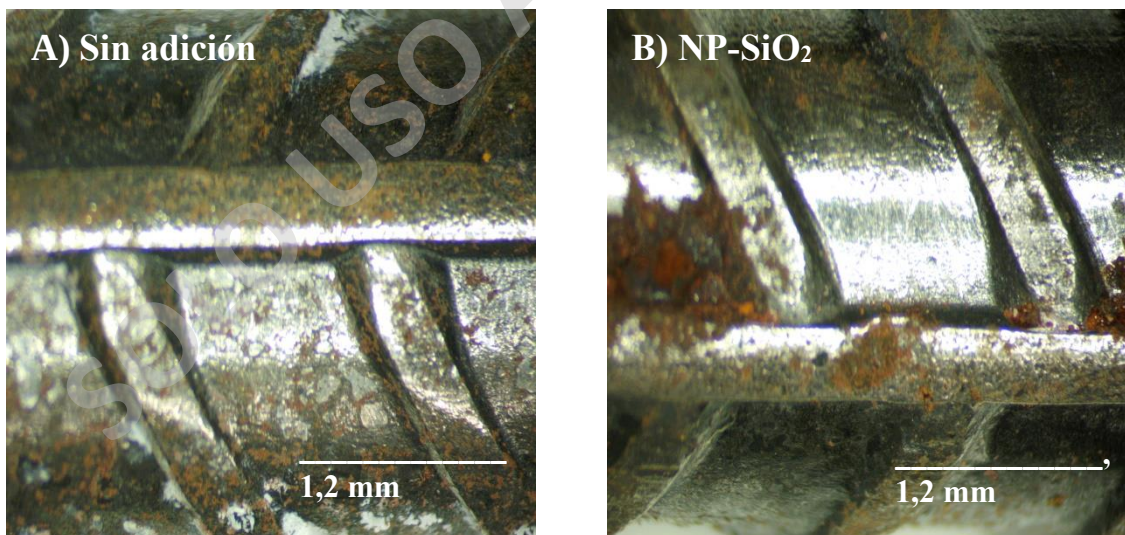


Figura 13: Imágenes de la zona B para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS AC.

En la Figura 14 se observan los aceros correspondientes en la zona C para las muestras sin adición de NPs y con NPs de SiO_2 después de los 35 días, en una SPS AC. Se observa un daño severo en el acero sin adición de NPs, mientras que la muestra con adición de NPs de SiO_2 se puede observar menor daño.

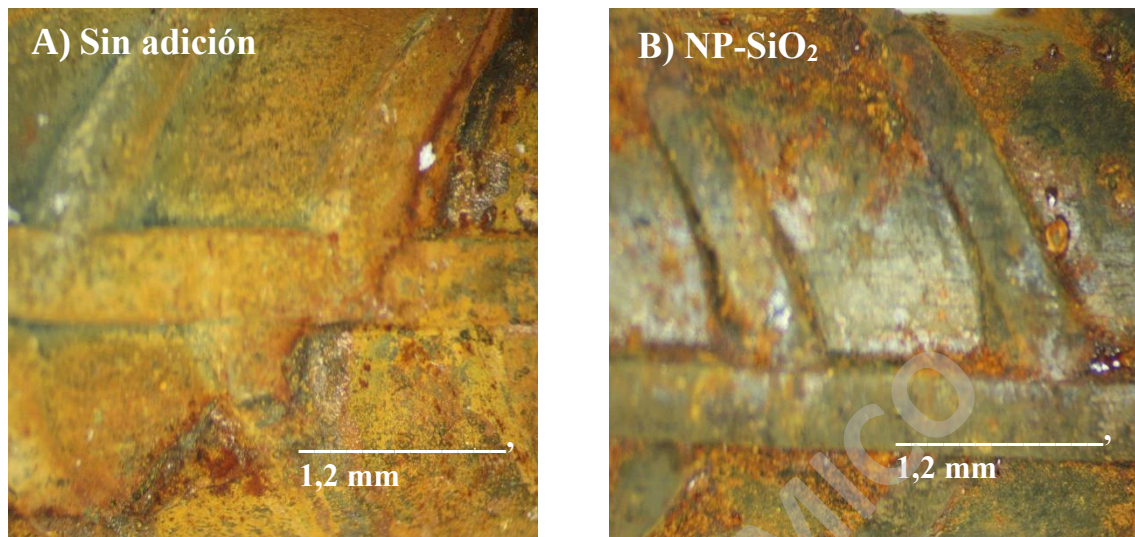


Figura 14: Imágenes de la zona C para A) el acero sin adición de NPs, B) con adición de NPs de SiO_2 , después de 35 días de exposición, en SPS AC.

5. ANALISIS Y DISCUSIÓN

5.1. Comportamiento electroquímico de acero al carbono ASTM-A706.

5.1.1 Curvas de potencial a circuito abierto (OCP)

El análisis de los resultados observando previamente la Figura 3 nos permite identificar si existe o no tendencia al proceso de corrosión, esto dado su potencial del circuito abierto, el cual se relaciona con la posibilidad de que ocurra dicho proceso. En este caso las SPS MC con y sin adición de NPs de CaCO_3 y de SiO_2 presentan la misma tendencia de desplazarse a valores más negativos a medida que avanza el tiempo de exposición. Lo que podemos entender como esperable debido al medio en el que se encuentran expuestas las barras y los productos que se generan y desprenden constantemente en la superficie del acero (Wang et al., 2015).

La Figura 4 muestra que tanto el acero sin adición de NPs como el acero con adición de NPs de SiO_2 siguen la misma tendencia en el tiempo. Sin embargo, los valores de potencial son más negativos en el caso del acero expuesto a la SPS AC en comparación con la SPS MC. Además, la presencia de NaCl en la solución AC acelera la corrosión del acero, lo que se refleja en valores más negativos de potencial en la muestra expuesta a esta última solución. Dicho comportamiento es esperable, dado que los iones cloruros presentes en la SPS AC favorecen el proceso de corrosión al interactúa con el hierro del acero provocando su disolución por procesos redox (Wang et al., 2015).

Estos resultados indicarían que la adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2 tienen un efecto en el comportamiento electroquímico del acero al carbono ASTM-A706, alterando la evolución del OCP con respecto al tiempo cuando ocurren procesos de corrosión.

5.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La Figura 6 nos indica que la presencia de NPs genera una inhibición de la corrosión con respecto a la muestra sin adición de NPs. En el caso de la solución con adición de NPs de CaCO_3 , fue aumentando su porcentaje de inhibición con respecto al tiempo de exposición, llegando a inhibir un 20% la corrosión frente a la solución sin adición de NPs en el día 35. En el caso de la solución con adición de NPs de SiO_2 fue 23% más efectiva con respecto a la solución sin adición de NPs y 3% más efectiva en comparación con la solución de NPs de CaCO_3 . Esto es concordante con los estudios preliminares que hablan sobre los efectos de las NPs al dopar la red porosa del hormigón, disminuyendo el tamaño de los poros (Liu et al., 2020c)(Vanitha et al., 2021), lo que estaría actuando de forma favorable en el aumento del porcentaje de inhibición. Es decir, electroquímicamente estamos viendo que las NPs disminuyen la corrosión y que las NPs de SiO_2 sería mejores minimizando la corrosión por un escaso margen. (3%).

Se probaron las NPs más efectivas en el medio MC (NPs de SiO_2) versus la SPS AC sin adición de NPs. Posterior a esto se realizó la comparación entre la SPS MC con adición de SiO_2 y la SPS AC con adición SiO_2 (Figura 7). En este gráfico se observó que los primeros 15 días las mediciones son todavía inestables y difíciles de comparar entre sí, pero después del día 20 de exposición se observa una tendencia a tener mayor porcentaje de inhibición la muestra expuesta a la SPS AC, presentando un 10% más de efectividad en cuanto al porcentaje de inhibición.

5.2. Microscopía óptica

5.2.1 Barras de acero en SPS con y sin adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2 en medio MC

De las Figuras 9, 10 y 11, específicamente de la zona A, es posible mencionar que no se observan regiones de color naranja y negro, ni diferencias entre las muestras sin adición de NPs y con adición de NPs, debido a que no se encuentran expuestas al medio corrosivo.

En la zona B, se comienzan a observar cambios importantes ya que se crea un microclima o interfase la cual forma una película aceitosa- viscosa y que probablemente sea debido a microorganismos que forman un bio-film. En comparación con la zona A, se observan regiones con color naranja y negro que se asocian a los distintos tipos de óxidos de hierro

que desarrollan los aceros al carbono, color anaranjado, Fe_2O_3 , y negro, Fe_3O_4 (Tony Hansen, n.d.).

Por último, en la zona C, a simple vista pareciera que la muestra con NPs de CaCO_3 presenta menor corrosión y que con NPs de SiO_2 se observa corrosión localizada, específicamente en las estrías del acero. En ambos casos las muestras presentan menores signos de corrosión con respecto al acero expuesto a la SPS sin adición de NPs. Estos resultados son consistentes con los porcentajes de inhibición obtenidos de las mismas muestras.

5.2.2 Barras de acero en SPS con y sin adición de NPs de SiO_2 en medio AC

La Figuras 12, 13 y 14, específicamente de la zona A se puede mencionar que se observan diferencias poco significativas ya que todas ellas no están en contacto directo con el medio corrosivo.

En el caso de la zona B se observa un daño más uniforme en la interfase de la muestra sin adición de NPs probablemente debido a la acción del ión cloruro (Cl^-), mientras que en el caso de la muestra con adición de NPs de SiO_2 el daño es localizado, identificándose la presencia de óxidos de hierro debido los colores anaranjado y negro.

Por último, la Figura 14 deja en completa evidencia los resultados positivos que pueden llegar a provocar las NPs de SiO_2 dado que la muestra sin adición presenta un daño severo a simple vista, identificable debido a la mayor cantidad de óxido en toda la superficie. Cabe destacar que al ser 35 días de exposición muchas veces no se logran presenciar estos efectos de manera tan notoria, lo que haría necesario aumentar los tiempos de exposición para asegurar la confiabilidad de los resultados.

6. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en esta investigación es posible concluir lo siguiente:

1. La adición de NPs de CaCO_3 y SiO_2 es beneficioso ya que provoca una reducción de la corrosión, esto se observa con los porcentajes de inhibición del 20 y 23%.
2. De las NPs estudiadas, SiO_2 logró inhibir en un mayor porcentaje la corrosión en los dos medios corrosivos estudiados.
3. Fue posible identificar la presencia de óxidos de hierro en las zonas B y C de las muestras. Estos disminuyeron en presencia de NPs en los dos medios corrosivos estudiados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aceros Otero y Serviper. (2022, April 20). <https://oteroindustrial.cl/>
- ASTM A706 - standard Specification for Deformed and Plain Low-Alloy Steel Bars for Concrete Reinforcement 1. (2016). https://doi.org/10.1520/A0706_A0706M-16
- Fazayel, A. S., Khorasani, M., & Sarabi, A. A. (2018a). The effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution. *Applied Surface Science*, 441, 895–913. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.02.012>
- Fazayel, A. S., Khorasani, M., & Sarabi, A. A. (2018b). The effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution. *Applied Surface Science*, 441, 895–913. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.012>
- Garcia, R., Henao, N., De la Rubia, M. A., Moragues, A., & Fernandez, J. (2020). Early contributing nanostructured cementitious matrix designs: Benefits in durable features at early ages. *Construction and Building Materials*, 241, 117941. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.117941>
- Hamed, N., El-Feky, M. S., Kohail, M., & Nasr, E. S. A. R. (2019). Effect of nano-clay de-agglomeration on mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 205, 245–256. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.02.018>
- Hanus, M. J., & Harris, A. T. (2013). Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*, 58(7), 1056–1102. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.001>
- Iordachescu, M., Santos, P., Valiente, A., & de Abreu, M. (2022). Stress corrosion assisted collapse in flat tensile specimens of high-strength structural steel. *Procedia Structural Integrity*, 42, 602–607. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.12.076>
- Liu, R., Xiao, H., Geng, J., Du, J., & Liu, M. (2020a). Effect of nano-CaCO₃ and nano-SiO₂ on improving the properties of carbon fibre-reinforced concrete and their pore-structure models. *Construction and Building Materials*, 244, 118297. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.118297>
- Liu, R., Xiao, H., Geng, J., Du, J., & Liu, M. (2020b). Effect of nano-CaCO₃ and nano-SiO₂ on improving the properties of carbon fibre-reinforced concrete and their pore-structure models. *Construction and Building Materials*, 244, 118297. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.118297>
- Liu, R., Xiao, H., Geng, J., Du, J., & Liu, M. (2020c). Effect of nano-CaCO₃ and nano-SiO₂ on improving the properties of carbon fibre-reinforced concrete and their pore-structure models. *Construction and Building Materials*, 244, 118297. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.118297>
- Molina-Prieto, L. F., & Garzón Castellanos, M. F. (2017). *Propiedades de concretos y morteros modificados con nanomateriales: estado del arte*. NCh170. (2016).
- Paredes, J., Prieto, J., Santos, I. E., & Galindo, G. (2013). *CORROSIÓN DEL ACERO EN ELEMENTOS DE HORMIGÓN ARMADO: VIGAS Y COLUMNAS*.
- Patricia Tejeda Benítez, L., Javier Meza Castellar, P., David Altamiranda Percy, E., & José Berrocal Bravo, M. (2014). *Plant extracts used as corrosion inhibitors*.

- Pérez Oyarzún, F., Booth Pinochet, R., Vásquez Zaldívar, C., & Lozano, Y. M. (2021). Cimentando el centenario: El hormigón en tres edificios de Santiago de Chile a comienzos del siglo XX. *Atenea*, 523, 39–61. <https://doi.org/10.29393/At523-409FPCC40409>
- Poursaei, A. (2016). Corrosion of steel in concrete structures. In *Corrosion of Steel in Concrete Structures* (pp. 19–33). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-381-2.00002-X>
- Raúl Nicolás Monroy Martín. (2007). *Patologías en estructuras de hormigón armado aplicado a marquesina del parque saval*. Universidad Austral de Chile.
- Tony Hansen. (n.d.). *Fe₂O₃ (óxido de hierro, óxido férrico)*.
- Vanitha, N., Revathi, T., Gopalakrishnan, R., & Jeyalakshmi, R. (2021). Effect of TiO₂, Al₂O₃ and CaCO₃ nano-Additives in singular, binary and ternary forms on the mechanical, thermal and microstructural properties of fly ash supplemented cement matrix. *Materials Today: Proceedings*, 47, 871–879. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.088>
- Wang, Y., Cheng, G., Wu, W., Qiao, Q., Li, Y., & Li, X. (2015). Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions. *Applied Surface Science*, 349, 746–756. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.053>
- Ximena González Valderrama. (2016). *ESTUDIO DE LA EFICIENCIA PROTECTORA DE UN RECUBRIMIENTO EN CONTRA DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO EXPUESTO EN AGUA SALADA USADO EN MINERÍA*.
- Yeganeh, M., Saremi, M., & Rezaeyan, H. (2014). Corrosion inhibition of steel using mesoporous silica nanocontainers incorporated in the polypyrrole. *Progress in Organic Coatings*, 77(9), 1428–1435. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2014.05.007>

ANEXOS

SOLO USO ACADÉMICO