

Uso de la técnica de armónicos de corriente alterna en el estudio y comparación de la corrosión en el acero de refuerzo

Abel Castañeda-Valdés, Cecilia Valdés-Clemente y Francisco Corvo-Pérez.*

Grupo de Protección de Materiales. Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana, Cuba. abel.castaneda@cnic.edu.cu. *Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. Calzada de Zapata esquina a Calle G, Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana. Código Postal 10400, Cuba. corvo@imre.oc.uh.cu.

Recibido: 12 de febrero de 2010.

Aceptado: 23 de julio de 2010.

Palabras clave: armónicos, potencial de corrosión, velocidad de corrosión, frecuencia, acero de refuerzo, iones cloruro.
Key words: harmonics, potential, corrosion rate, frequency, reinforcing steel, chlorides.

RESUMEN. La técnica de armónicos de corriente alterna no ha sido empleada en estudios de la corrosión del acero de refuerzo ni en cualquier otro material metálico frente a un medio agresivo en Cuba. El objetivo principal de este trabajo fue demostrar que esta técnica puede ser utilizada en el estudio y comparación de la corrosión del acero de refuerzo en el hormigón armado. Se realizó una comparación entre el potencial de corrosión obtenido con esta técnica y el estacionario de corrosión, así como entre la velocidad de corrosión, obtenida por vía electroquímica y la medida directa a partir de la pérdida de peso en los aceros de refuerzo en seis probetas de hormigón armado. Estas probetas de tres relaciones agua/cemento diferentes fueron sometidas a condiciones de intemperie e inmersión completa. Ambos medios agresivos posibilitaron la influencia directa de los iones cloruro durante tres años de exposición. Los resultados demostraron que la técnica de armónicos de corriente alterna puede ser usada en el estudio y comparación de la corrosión en el acero de refuerzo bajo la influencia de los iones cloruro. La magnitud obtenida de la velocidad de corrosión permitió demostrar, de acuerdo con el análisis estadístico comparativo, que los factores que más pudieran influir en la corrosión del acero de refuerzo son el medio agresivo y su interacción con la relación agua/cemento.

ABSTRACT. The harmonic alternating current technique has not been used in corrosion studies in the reinforcing steel or other metallic material against an aggressive environment in Cuba. The main objective of this paper was to demonstrate that the alternating current harmonic technique can be used in the study and comparison of the reinforcement steel corrosion. A comparison between the corrosion potential obtained with this technique and steady corrosion potential, as well as between the corrosion rate obtained electrochemically and the direct measurement from the weight loss in the reinforcement steel in six probes of reinforcing concrete, was carried out. These probes of three different water/cement ratios were subjected to weather conditions and full immersion. Both conditions enabled the direct influence of chloride ions during three years of exposure. The results showed that the alternating current harmonic technique can be used in the study and comparison of reinforcing steel corrosion under chloride ion influence. The corrosion rate values obtained allowed demonstrating according to comparative statistical analysis that the factors that more could influence in the corrosion of reinforcing steel are the aggressive environment and its interaction with the water/cement ratio.

INTRODUCCIÓN

En Cuba, se han empleado disímiles técnicas electroquímicas en el estudio y comparación de la corrosión del acero de refuerzo en el hormigón armado. Estos trabajos han sido ejecutados a nivel de laboratorio, así como a pie de obra en condiciones de agresividad corrosiva elevada y extrema.¹⁻⁵

La disolución presente en los poros del hormigón hace que este apreciado material de la construcción se comporte como un medio electrolítico. Esta disolución de pH alrededor de 13, debido a la presencia de los hidróxidos de sodio y potasio, facilita la formación de una capa de óxido protectora de la corrosión en los aceros de refuerzo no visible al ojo humano conocida como capa

pasiva.^{6,7} Los iones calcio desaparecen prácticamente de la disolución a medida que se incrementa la hidratación del cemento. La cantidad relativa de los iones Ca^{2+} , Na^+ y K^+ depende principalmente de la composición química del cemento.

Los aceros de refuerzo se comportan como los conductores electrónicos. De ahí, la posibilidad de medir el potencial y la velocidad de corrosión en las estructuras de hormigón armado a pie de obra, así como en probetas a nivel de laboratorio.⁸

Los iones cloruro provenientes del mar, penetran a través de los poros del hormigón y provocan la ruptura de la capa pasiva al ponerse en contacto con los aceros de refuerzo. Esto posibilita posteriormente el fenómeno

de la corrosión a partir del oxígeno presente en dicha disolución el cual proviene del exterior de conjunto con los iones cloruro.^{9,10} El mecanismo de penetración de estos iones depende de las condiciones de exposición a que esté sometido el hormigón armado en atmósferas costeras. Las condiciones más frecuentes son: inmersión completa en agua de mar, la zona de salpicadura y por último, la influencia directa del aerosol marino.^{9,10}

Existen distintas técnicas electroquímicas que posibilitan caracterizar el fenómeno de la corrosión a partir del seguimiento de la velocidad de corrosión en el tiempo o de forma instantánea. Cada técnica ofrece diferentes informaciones de acuerdo con sus características.¹¹

La técnica de armónicos de corriente alterna se basa en emplear una pequeña alteración a un electrodo de trabajo polarizado muy próximo al potencial estacionario de corrosión, mediante un voltaje sinusoidal (~10 a 30 mV). Esta polarización da como respuesta una densidad de corriente faradaica, la cual es tomada como la velocidad de corrosión a un determinado valor de potencial.¹²⁻¹³ La densidad de corriente faradaica calculada a partir de las amplitudes de las corrientes en los tres primeros armónicos a un valor de frecuencia, presenta una forma sinusoidal distorsionada. Este comportamiento se debe a la naturaleza no lineal de los procesos anódicos y catódicos en la curva de polarización.

La densidad de corriente de corrosión en dependencia de las corrientes de armónicos (i_1, i_2, i_3) y las constantes de Tafel b_a y b_k son calculadas a partir de las ecuaciones:¹²⁻¹³

$$i_{corr} = \frac{i_1^2}{\sqrt{48} \sqrt{2i_1i_3 - i_2^2}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{b_a b_k} = \frac{1}{2U_0} \left(\frac{i_1}{i_{corr}} \pm \frac{i_2}{i_1} \right) \quad (2)$$

donde:

U_0 amplitud de la onda del voltaje sinusoidal.

Se reporta que la técnica de armónicos se debe aplicar solo hasta tres valores de frecuencia. Los más recomendados son 0,1, 0,2 y 0,3 Hz. A partir de 0,4 Hz, la velocidad de corrosión comienza a ser insignificante debido a la disminución de la resistencia de polarización en el sistema.¹³

La ventaja que ofrece el análisis de armónicos de corriente alterna en comparación con otras técnicas, es que el potencial, la velocidad de corrosión, así como las constantes de Tafel son obtenidos directamente en la computadora (Tabla 1). Es decir, no es necesario aplicar un método de extrapolación como en los diagramas de curvas de polarización y de espectroscopia de impedancia.¹⁴

Para cada frecuencia se tiene un potencial y una velocidad de corrosión expresada como corriente de corrosión. Se obtienen tres valores de potencial, así como de la velocidad de corrosión en cada medición, lo que facilita desarrollar investigaciones con un reducido número de probetas (Tabla 1).

Esto permite la realización de análisis estadísticos para llegar a conclusiones precisas debido a la acumulación de datos experimentales en el tiempo. La facilidad con que se obtienen las constantes de Tafel mediante esta técnica, posibilita recalcular la velocidad de corrosión a partir de la resistencia a la polarización obtenida por otras técnicas electroquímicas.¹⁴

La desventaja que pudiera presentar la técnica de armónicos, es la no existencia de un gráfico que permita la caracterización electroquímica del proceso de corrosión en el tiempo como sucede con el resto de las técnicas electroquímicas.

Esta técnica ha sido aplicada en varios estudios de la corrosión a nivel industrial. Las investigaciones han estado relacionadas con la industria del petróleo para el control de la corrosión en sistemas de tuberías, así como de la corrosión fatiga en aceros al carbono.¹⁵⁻¹⁷ Se reporta su empleo en la determinación de la efectividad de inhibidores de la corrosión en medios ácidos, neutros y alcalinos para el hierro y el acero al carbono.¹⁸⁻²¹

Asimismo, no ha sido muy utilizada en investigaciones de la corrosión en el acero de refuerzo del hormigón armado. Solo se reporta un trabajo basado en la comparación de la velocidad de corrosión obtenida por esta técnica de conjunto con otras electroquímicas tomando como referencia la velocidad de corrosión a partir de un método directo como la pérdida de peso. Los resultados han demostrado que la técnica de armónicos es muy exacta y precisa en comparación con el resto de las técnicas aplicadas.²²

Las técnicas electroquímicas facilitan el seguimiento de la corrosión en dependencia del tiempo en que se ejecutan las mediciones. La obtención de los resultados entre los métodos electroquímicos y directos garantiza un mejor análisis comparativo en los estudios de corrosión.

No se tiene referencia de que la técnica de armónicos haya sido usada anteriormente en Cuba en estudios de la corrosión, no solo en el acero de refuerzo del hormigón armado, sino en cualquier material metálico frente a un medio agresivo.

Este trabajo tuvo dos objetivos. El primero, consistió en confirmar que la técnica de armónicos de corriente alterna pudiera ser empleada en el estudio y comparación de la corrosión en el acero de refuerzo en seis probetas de hormigón armado.

El segundo objetivo fue identificar los factores que pudieran influir más en la corrosión de los aceros de refuerzo bajo la acción directa de los iones cloruro, a partir

Tabla 1. Potencial y velocidad de corrosión determinados mediante la técnica de armónicos.

Secuencia	Potencial (mV)	Frecuencia (Hz)	Parámetros			Corriente de corrosión I_c	b_a (mV)	b_k
			Primer armónico i_1	Segundo armónico i_2	Tercer armónico i_3			
1	-221,5	0,1	1,053	0,005 62	0,002 48	2,22	36,7	37,7
2	-222,2	0,2	1,156	0,005 21	0,004	3,01	37,3	37,6
3	-222,6	0,3	1,835	0,002 28	0,005 07	3,56	36,0	37,1

b_a, b_k Constantes de Tafel.

de la velocidad de corrosión obtenida por la técnica de armónicos de corriente alterna y la medida directamente según los resultados del análisis estadístico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Elaboración de las probetas

Seis probetas de hormigón armado de tres relaciones agua/cemento (a/c) (0,4; 0,5 y 0,6), fueron dosificadas en forma de paralelepípedos. Las probetas se dosificaron a partir del método de O'Reilly, el cual consiste en variar el contenido de agua en la mezcla y mantener constante la cantidad de cemento a utilizar.²³ Estas relaciones a/c correspondieron al entorno de las más usadas en la dosificación del hormigón en Cuba.²⁴

A cada una de las probetas se le colocaron dos barras de acero de refuerzo a una distancia de 1 cm una de la otra de área libre de 78,6 cm². El resto fue recubierto con pintura epóxica. La composición química de los aceros de refuerzo cumplió con las especificaciones de la norma ASTM A 706.²⁵ Las concentraciones máximas de cada elemento fueron: carbono 0,30 %, manganeso 1,50 %, silicio 0,50 % y por último, 0,035 y 0,045 % de fósforo y azufre respectivamente. El espesor del recubrimiento entre los refuerzos y la superficie superior de las probetas fue de 2 cm. El tiempo de curado que tuvieron las probetas fue de 28 d a inmersión total en agua.²⁶

El cemento utilizado para la elaboración de las probetas fue P-350 producido por la fábrica "René Arcaç", Mariel, La Habana (Tabla 2), además de un agregado grueso de 19 mm. El agregado fino que se empleó fue arena natural de río.

Ambientes a que fueron sometidas las probetas

Las seis probetas de hormigón armado fueron sometidas a un mismo medio agresivo [disolución de cloruro de sodio (NaCl) al 3 %] a diferentes condiciones de exposición según las especificaciones de la norma ISO 11474.²⁷

Tres probetas, una de cada relación a/c, fueron colocadas a inmersión completa en la disolución simulando agua de mar en el laboratorio a temperatura ambiente, durante 36 meses.

Las otras tres probetas fueron sometidas a condiciones ambientales atmosféricas a la intemperie en una estación urbana de ensayos de agresividad corrosiva media (C3) para el acero desnudo (Tabla 2) de acuerdo con la norma ISO 9223.²⁸ De ahí, la necesidad de simular el aerosol marino a partir de la aplicación de una niebla salina de la misma disolución en forma de aerosol durante seis días por semana en horas de la mañana hasta lograr una humectación completa en las superficies de las probetas. La aplicación de esta niebla salina permitió simular una atmósfera de agresividad corrosiva extrema bajo la influencia directa de iones cloruro. Estas probetas permanecieron en la estación de ensayo el mismo tiempo de exposición que las inmersas en la disolución, acostadas sobre su lado más largo, es decir, de forma horizontal en el momento de aplicar el aerosol salino. Para registrar la lluvia caída, se utilizó un pluviómetro P-2.

La determinación de la velocidad de deposición de iones cloruro se realizó a través del método de la vela seca y la de SO₂, a partir del método conocido como la incineración de la filtrasita.^{29,30}

La obtención de los valores de temperatura, humedad relativa y tiempo de humectación, se realizó a partir de un sensor electrónico Tinytag Ultra, Gemini Data Loggers, Alemania. Este sensor conectado a la computadora realiza la descarga de valores de los parámetros atmosféricos registrados durante la etapa de investigación.

Determinación del potencial y la velocidad de corrosión

Se aplicó una amplitud del voltaje sinusoidal de 10 mV al polarizar los electrodos de trabajo en las probetas de hormigón armado para la obtención del potencial y la velocidad de corrosión. Los valores de frecuencia utilizados fueron 0,1, 0,2 y 0,3 Hz.

Las mediciones fueron ejecutadas con un equipo ACM Instrument Modelo Autofast DSP, UK conectado a una computadora. El electrodo de referencia utilizado fue el de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO₄) para clasificar los potenciales de corrosión de acuerdo con la Norma ASTM 876-91. El electrodo de trabajo fue una de las barras del acero de refuerzo tomando la otra como electrodo auxiliar. Después de 24 h, los electrodos fueron invertidos, es decir, el de trabajo sería el auxiliar y el auxiliar sería el de trabajo. Durante todas las mediciones, se colocó una esponja fina con agua destilada entre el electrodo de referencia y la superficie de la probeta de hormigón.

De esta manera, se obtuvieron 11 valores de potencial mediante la técnica de armónicos en los dos aceros de refuerzo para cada valor de frecuencia 0,1; 0,2 y 0,3 Hz correspondientes a tiempos de medición durante 1, 2, 3, 4, 6, 8, 27, 29, 30, 33 y 36 meses equivalente a tres años de exposición de las probetas de hormigón armado.

Posteriormente, se calculó el promedio entre los tres valores de potencial para cada valor de frecuencia a los 11 tiempos de medición en ambos aceros de refuerzo. Esto permitió obtener 11 pares de valores de potencial por cada probeta, es decir, 11 para cada acero de refuerzo. La determinación del valor medio entre los pares de valores permitió llegar a 11 valores de potencial por cada probeta de relación a/c 0,4; 0,5 y 0,6; los cuales fueron graficados en función del tiempo de medición.

Con relación al potencial estacionario de corrosión fueron obtenidos también 11 pares de valores en cada una de las probetas. El valor medio de cada par fue graficado en función del tiempo de medición. Esto sirvió para establecer una comparación entre el potencial de corrosión obtenido por la técnica de armónicos de corriente alterna y el estacionario de corrosión en el tiempo. Esta comparación contribuyó a un mayor esclarecimiento en cuanto a la diferencia entre la probabilidad de ocurrencia del fenómeno de la corrosión basado en la medición de potenciales y la velocidad de corrosión. Los potenciales obtenidos de la técnica de armónicos y el estacionario de corrosión fueron clasificados según la norma ASTM 876-91,³¹ la cual establece que potenciales más positivos que -200 mV indican un 10 % de probabilidad de ocurrencia del fenómeno de la corrosión, entre -200 y -350 mV un 50 % y más negativos que -350 mV un 90 %.

Tabla 2. Composición química del cemento Portland Ordinario utilizado en la elaboración de las probetas.

Constituyentes	(% en peso)
SiO ₂	20,28 - 20,64
Al ₂ O ₃	4,18 - 4,83
Fe ₂ O ₃	4,04 - 5,62
CaO	63,02 - 63,84
MgO	1,15 - 1,26
SO ₃	1,94 - 2,03
Cal libre	1,85
Residuos	0,94

La determinación de la velocidad electroquímica de corrosión por vía electroquímica se realizó a partir de un procesamiento similar al del potencial de corrosión. Se obtuvieron también 11 valores a los mismos tiempos de medición para cada frecuencia en los dos aceros de refuerzo y se determinó el valor promedio de la velocidad de corrosión para cada frecuencia. De esta manera, se obtuvieron seis valores de velocidad de corrosión por probeta, tres para cada refuerzo cuyo valor promedio en mA/cm² se graficaron en función de la relación a/c y el medio de exposición.

Determinación de la medida directa de la velocidad de corrosión

Las probetas de hormigón armado fueron destruidas después de la última medición electroquímica para la determinación del peso final de los aceros de refuerzo. Posteriormente, se les aplicó a cada refuerzo un decapado químico para eliminar el producto de corrosión y con ello posibilitar la ejecución de las mediciones.³² Este tratamiento se realizó con una disolución de H₂SO₄ al 20 %, 2 mL de formaldehído, 0,5 g de tiourea, a temperatura ambiente en una campana de extracción. El formaldehído y la tiourea actúan como inhibidores de la corrosión e influyen además, en la disminución del desprendimiento del hidrógeno gaseoso durante la eliminación del producto de corrosión.

La medida directa de la velocidad de corrosión a partir de la diferencia de peso [Dp, g/(m² · h)] fue determinada de acuerdo con la ecuación:³³

$$Dp = \frac{P_i - P_f}{At} \quad (3)$$

donde:

P_i y P_f pesos iniciales y finales (g).

A área (m²).

t tiempo de exposición de las probetas (26 280 h).

Los pesos iniciales y finales se obtuvieron en una balanza analítica Mettler P - 1000 de peso máximo 1 000 g y un grado de precisión de 0,1 g . Se obtuvo una velocidad de corrosión [g/(m² · h)] por cada acero de refuerzo, lo que es lo mismo dos por cada probeta. Estos valores fueron graficados también en función de la relación a/c y el medio de exposición.

Metodología para el análisis estadístico

Para la realización del análisis estadístico se hizo muy necesario convertir todos los valores de velocidad de corrosión a una misma unidad de medición, por lo que fue preciso aplicar la ley de Faraday:³³

$$Dp = \frac{0,0373M_i}{z} \quad (4)$$

donde:

M masa molecular del hierro (55,84 g/mol).

i velocidad de corrosión (A/cm²).

z número de oxidación del hierro (2+).

Esta ecuación permitió convertir los tres valores promedios de velocidad de corrosión de cada acero de refuerzo obtenidos mediante la técnica de armónicos a la unidad de medida directa de la velocidad de corrosión [g/(m² · h)]. De esta manera, se compararon los datos experimentales a partir de cuatro valores de velocidad de corrosión para cada uno de los aceros de refuerzo, uno para cada valor de frecuencia y otro a partir de la determinación de la medida directa.

Los valores de velocidad de corrosión fueron introducidos en el programa estadístico Design-Expert

V6.0.1 (DX-6) para la realización del análisis estadístico comparativo. Este programa permite introducir de forma numérica y literal, los factores que mas influyen en la variable de estudio que en este caso lo constituyó la velocidad de corrosión, obtenida mediante la técnica de armónicos y la medición directa a una misma unidad de medición [g/(m² · h)]. Los dos factores que se seleccionaron de forma directa fueron la relación a/c y el medio de exposición, tomando los dos aceros de refuerzo como el número de réplicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento del potencial de corrosión en el tiempo

El potencial de corrosión en los aceros de refuerzo obtenidos mediante la técnica de armónicos presentó una variación muy similar al estacionario de corrosión (Figuras 1 y 2 a y b) para las tres relaciones a/c en las dos condiciones de exposición.

Este comportamiento hace posible que la técnica de armónicos pueda ser usada en estudios de corrosión en el acero de refuerzo del hormigón armado bajo la influencia de iones cloruro a partir de la determinación del potencial de corrosión.

Se confirmó que el valor de la amplitud del voltaje sinusoidal que se aplicó en el momento de polarizar los electrodos de trabajo (10 mV) para la obtención del potencial de corrosión, mantenía al acero de refuerzo en un estado casi estacionario. Esto justifica la no existencia de un sobrevoltaje, con lo que se obtienen los valores de potencial de la técnica de armónicos muy similares al estacionario de corrosión.

El potencial de corrosión en el acero de refuerzo en la condición de exposición a la intemperie presentó un comportamiento más variable en el tiempo en comparación con la condición a inmersión (Figuras 1 y 2 a y b) para las relaciones a/c 0,5 y 0,6. Para hormigones, donde esta relación, se encuentra entre estos valores, incluso superiores a 0,6, se incrementa el número de poros en todo su volumen. Esto hace que en su interior ocurran fluctuaciones de la humedad relativa y la temperatura durante el día, hasta 3 y 4 cm de profundidad. Estas fluctuaciones se originan debido a periodos de presencia y ausencia de radiación solar que alternan en el tiempo, así como de lluvias y otras precipitaciones como el rocío y la niebla densa. Las probetas sometidas a esta condición de exposición estuvieron expuestas a periodos de abundantes precipitaciones, elevada humedad del verano y periodos secos típicos del invierno, según el régimen de humedad relativa y temperatura (Tabla 3) que caracterizó el área en que se asienta la estación urbana de ensayos. Para la probeta de hormigón armado de relación a/c 0,4 el potencial de corrosión tuvo una menor variación en el tiempo de medición. Es conocido que esta dosificación garantiza una mayor impermeabilidad, es decir, una formación de poros mucho menor en el hormigón. De esta manera, pudiera existir una menor fluctuación de la humedad relativa y la temperatura en el interior del hormigón armado.

La variación del potencial de corrosión en el tiempo pudiera ser la razón por la cual esta variable no sea confiable en el momento de realizar mediciones a pie de obra según sus intervalos de clasificación de acuerdo con la norma ASTM 876-91. Como bien se conoce, estas mediciones se ejecutan en el momento exacto de la ejecución del diagnóstico, sobretodo, en estructuras que se encuentran expuestas a una agresividad corrosiva entre alta y extrema bajo la influencia directa del aerosol marino.³⁴

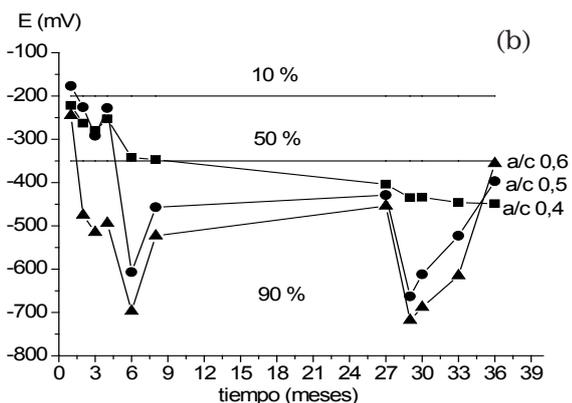
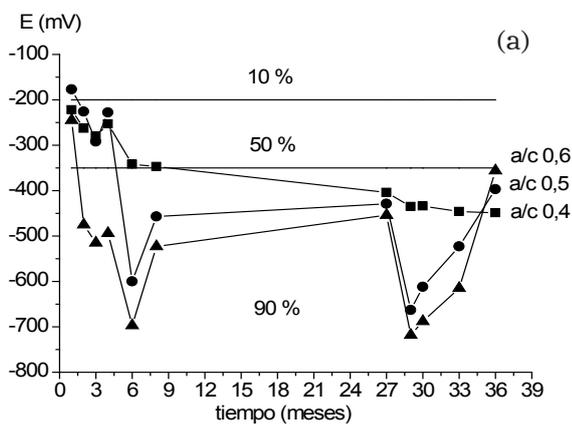


Fig. 1. Comportamiento del potencial de corrosión en el tiempo a la intemperie. a) Potencial estacionario de corrosión. b) Potencial de corrosión obtenido de la técnica de armónicos. Se notan los rangos establecidos por la norma ASTM876-91.

La permanencia constante de la humedad relativa y la temperatura como sucede para la condición de exposición a inmersión total, influye en una menor variación de esta variable en el tiempo (Figuras 2a y 2b). Para esta condición de exposición, existe la tendencia a desplazar el potencial de corrosión hacia valores más negativos en función del tiempo de medición.

De acuerdo con la variación que tuvieron ambos potenciales de corrosión, todo parece indicar que cuando el hormigón armado tiene los poros saturados en agua como ocurre en la condición de inmersión, existe la posibilidad de obtener potenciales de corrosión más negativos, a tal punto que los potenciales más negativos para la condición de intemperie fueron obtenidos durante los meses más lluviosos (6 y 29 meses) para las probetas de relación a/c 0,5 y 0,6. La lluvia promedio caída fue de 159,5 y 148,6 mm respectivamente.

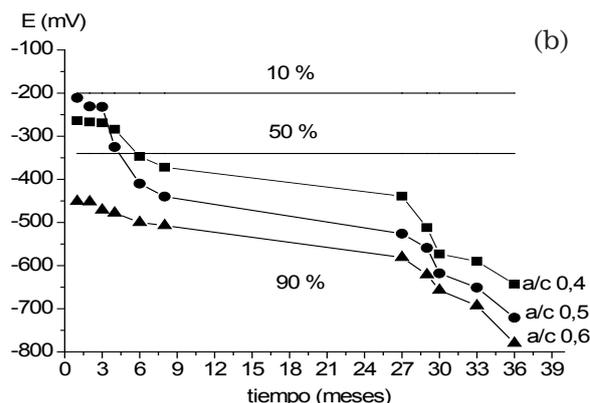
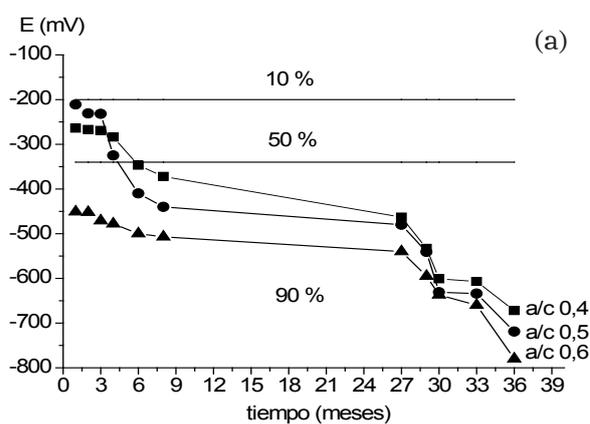


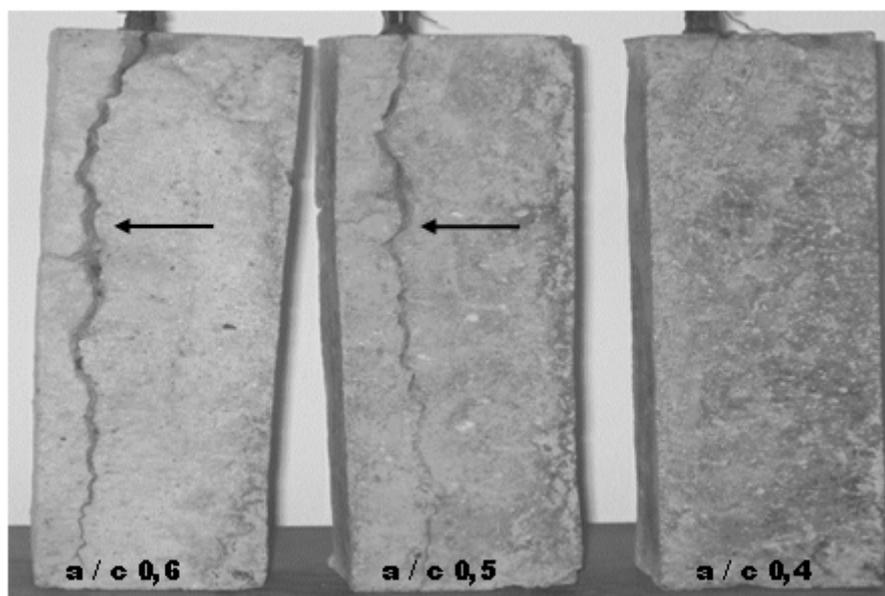
Fig. 2. Comportamiento del potencial de corrosión en el tiempo a inmersión. a) Potencial estacionario de corrosión. b) Potencial de corrosión obtenido de la técnica de armónicos. Se notan los rangos establecidos por la norma ASTM876-91.

Si las mediciones de ambos potenciales de corrosión hubiesen sido ejecutadas a tres años de exposición como sucede en los estudios de diagnóstico, sin tener en cuenta su medición en el tiempo, hubiera existido una mayor probabilidad de ocurrencia del fenómeno de la corrosión en las tres probetas sometidas a la condición de exposición a inmersión. Sus potenciales de corrosión estuvieron en el intervalo de clasificación de un 90 % (Figuras 2a y 2b). Para la condición de exposición a la intemperie, los potenciales estuvieron más próximos a la zona del 50 % (Figuras 1a y 1b). Incluso, pudiera haber existido una mayor probabilidad para la probeta de relación a/c 0,4 al ser su potencial más negativo.

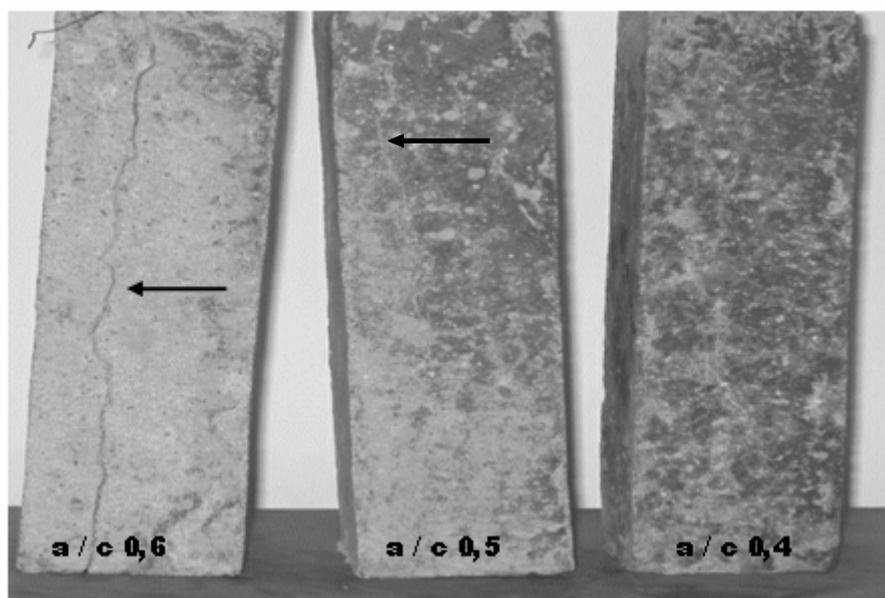
La observación visual de las seis probetas a tres años de exposición, una para cada relación a/c, (Figuras 3a y 3b) demostró todo lo contrario. La obtención de poten-

Tabla 3. Caracterización de la atmósfera correspondiente a la estación de ensayo.

Condiciones de exposición	Media	Máxima	Mínima
Humedad relativa (%)	77,74	102,5	36,78
Temperatura (°C)	23,85	34,33	12,28
Velocidad de deposición de iones cloruros [mg/(m ² · d)]	3,24	5,18	1,31
Velocidad de deposición de compuestos de azufre [mg/(m ² · d)]	25,2	36,0	5,18
Tiempo de humectación (h/a)	4 576,5		
Nivel de agresividad corrosiva (C)	C3 Media		



(a)



(b)

Fig. 3. Observación visual de los aceros de refuerzos a diferentes relaciones agua/cemento y condiciones de exposición. a) Intemperie. b) Inmersión.

ciales de corrosión próximos a la zona del 50 % según la Norma ASTM 876-91, indicó la existencia del fenómeno de la corrosión en el acero de refuerzo del hormigón armado dosificado a relaciones a/c 0,5 y 0,6 sometidos a condiciones de intemperie bajo la influencia directa de los iones cloruro. Este comportamiento demuestra que un hormigón armado sometido a condiciones de inmersión, la obtención de potenciales de corrosión más negativos no necesariamente representa que exista una corrosión apreciable en los aceros de refuerzos para las tres relaciones a/c .

Se confirmó que la variación del potencial de corrosión en el tiempo para condiciones de intemperie influye en obtener potenciales que no se correspondan con el nivel de corrosión y agresividad en el momento de realizar los estudios de diagnóstico.

Comportamiento de la velocidad de corrosión

Las velocidades promedio de corrosión una para cada acero de refuerzo, obtenidas a partir de la técnica de armónicos de corriente alterna y la medida directa a partir de la diferencia de peso (Figuras 4a y 4b), mostraron cómo esta variable es mayor para la condición de exposición a la intemperie, sobretudo, para las probetas de hormigón armado de relación a/c 0,5 y 0,6. Se observó cómo un incremento en la relación agua/cemento del hormigón influye en aumentar la velocidad de corrosión en los aceros de refuerzo para ambas condiciones de exposición. El resultado de esta comparación, pudiera ser una buena herramienta que confirme el uso de la técnica de armónicos de corriente alterna en la determinación de la velocidad de corrosión en el acero de refuerzo bajo la influencia de iones cloruro, de conjunto con el potencial de corrosión.

La observación visual de las seis probetas de hormigón armado (Figuras 3a y 3b) permitió confirmar el comportamiento comparativo de la velocidad de corrosión en ambos sistemas de medición. Se confirmó además que para ambas condiciones de exposición la corrosión en los aceros de refuerzo aumenta con el incremento de la relación a/c.

La velocidad de corrosión resultó más apreciable para la condición de exposición a la intemperie en las probetas de relación a/c 0,5 y 0,6. Esto confirma que el acero de refuerzo tiende a corroerse más cuando el hormigón armado está sometido a variaciones en las condiciones climáticas bajo la influencia de iones cloruro a pesar de que puedan determinarse en él, potenciales menos negativos. En este medio de exposición, los poros tienen suficiente agua sin llegar a saturarse. Esto trae como resultado una mayor penetración de los agentes agresivos, en este caso, del oxígeno y los iones cloruro para esta condición de exposición.³⁵

Cuando el hormigón armado tiene los poros completamente saturados como es el caso de las estructuras sometidas al agua de mar, el oxígeno tiende a disolverse en ella antes de llegar a los aceros de refuerzo, lo que provoca una menor corrosión. A ello se suma que en condiciones de inmersión existe una menor variación de la temperatura.

El agrietamiento observado en las probetas para las relaciones a/c 0,5 y 0,6 (Figuras 3a y 3b) debe haber estado relacionado con el hecho de que el producto de corrosión que se forma en la superficie de los aceros de refuerzo origina fuerzas de tensión muy fuertes. Con el transcurso del tiempo ocurre una pérdida de adherencia

entre el hormigón y los aceros de refuerzos, quedando estos sin protección y a expensas de un incremento de su corrosión. El agrietamiento en el hormigón armado facilita una mayor penetración de los agentes agresivos como los iones cloruro, así como una mayor variación de la humedad y la temperatura en su interior. De esta forma, se incrementa el deterioro en el hormigón armado para esta condición de exposición en comparación con la de inmersión.

El estado en que se encontraron las probetas al concluir el ensayo (Figuras 3a y 3b), demostró que el hormigón armado, debe ser elaborado haciendo uso de bajas relaciones a/c en su dosificación para que sea resistente al medio de exposición en condiciones de agresividad corrosiva extrema bajo la acción de la atmósfera costera. El hecho de que la corrosión aumenta con el incremento de la relación a/c, se debe a la compactidad del hormigón que es una propiedad importante a los efectos de su resistencia y a la penetración de los agentes agresivos. Esta propiedad es inversamente proporcional a la porosidad, por lo que los resultados demuestran que disminuye a medida que se incrementa esa relación. El incremento de la compactidad redundará en la reducción del número de poros en el hormigón y de su permeabilidad. Se deduce que las probetas de hormigón armado de relación a/c 0,4 son las más compactas y las más duraderas frente a los medios de exposición.³⁶

Análisis estadístico

La matriz experimental muestra los cuatro valores promedios de velocidad de corrosión para cada uno de los aceros de refuerzo expresados en la misma unidad de medición (Tabla 4), además de los factores que se tuvieron en cuenta; la relación a/c y las condiciones de exposición.

Los resultados del programa estadístico DX-6 a partir de la introducción de los datos de la matriz, demostró cómo los valores de velocidad de corrosión obtenidos mediante la técnica de armónicos de corriente alterna a frecuencias de 0,1, 0,2 y 0,3 Hz de conjunto con la medición directa de la velocidad de corrosión se ajustaban al modelo seleccionado en el programa de acuerdo con los valores de la F de Fisher, así como de la variable Prob. > F siendo mucho menores que 0,05 (Tabla 5).

Este modelo aplicado se basó en los dos factores seleccionados; la relación a/c y el medio de exposición, los cuales influyen directamente en la corrosión del acero de refuerzo de acuerdo con las condiciones de ensayo presentadas.

Todo parece indicar que la técnica de armónicos de corriente alterna pudiera ser aplicada en la determinación de la velocidad de corrosión en el acero de refuerzo para estas condiciones de ensayo, las cuales simulan un nivel de agresividad corrosiva extremo en una atmósfera costera.

De acuerdo con esta variación, fue posible notar cómo los valores de velocidad de corrosión más significativos son los que se obtienen a partir de la medida directa de la velocidad de corrosión, en este caso, la pérdida de peso. Se confirmó la necesidad de medir siempre la velocidad de corrosión a partir de un método directo aunque se tenga que esperar de manera prolongada hasta el final de la investigación.

Los valores de velocidad de corrosión a frecuencias de 0,3 Hz presentaron una variación similar a la obtenida a partir de la medida directa. Esta variación reveló que los valores más significativos de velocidad de corrosión fueron obtenidos para ese valor de frecuencia en comparación con 0,1 y 0,2 Hz .

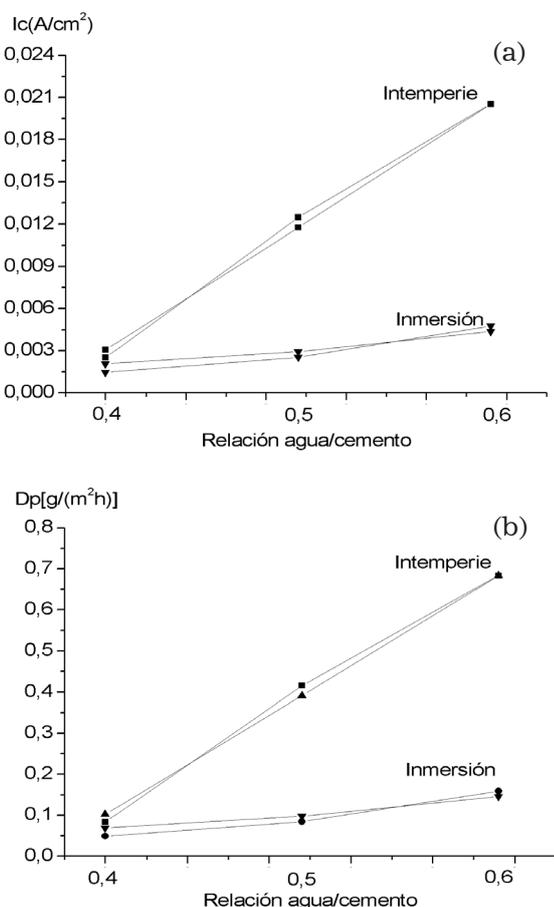


Fig. 4. Comportamiento de la velocidad de corrosión para las dos condiciones de exposición, a) armónicos de corriente alterna, b) diferencia de peso.

Tabla 4. Matriz experimental.

Factores			Velocidad de corrosión			
			[g/(m ² · h)]			Por diferencia de pesos
Relación agua/cemento	Condición de exposición	Réplicas (Refuerzos)	A frecuencias (Hz)			
			0,1	0,2	0,3	
0,4	Intemperie	1	0,002 72	0,005 11	0,004 37	0,083 7
		2	0,002 72	0,002 91	0,003 97	0,102 2
0,4	Inmersión	1	0,002 18	0,003 71	0,003 81	0,049 2
		2	0,001 93	0,002 78	0,003 37	0,069 1
0,5	Intemperie	1	0,013 28	0,015 51	0,015 74	0,307 7
		2	0,016 91	0,018 32	0,017 73	0,391 4
0,5	Inmersión	1	0,002 84	0,006 83	0,005 31	0,085 2
		2	0,003 54	0,005 66	0,005 94	0,097 7
0,6	Intemperie	1	0,020 59	0,025 08	0,026 03	0,683 4
		2	0,015 93	0,019 06	0,028 46	0,749 1
0,6	Inmersión	1	0,008 44	0,011 79	0,009 41	0,160 1
		2	0,010 46	0,007 32	0,008 58	0,145 4

Tabla 5. Resultados estadísticos obtenidos del programa DX-6.

Factores	Diferencia de peso		
	F	Prob > F	Significación
Modelo	212,88	0,000 1	Significativo
Condición de exposición	279,55	0,000 1	Significativo
Interacción	146,20	0,000 1	Significativo
0,1 Hz			
Modelo	92,67	0,000 1	Significativo
Medio de exposición	147,50	0,000 1	Significativo
Interacción	37,84	0,000 5	Significativo
0,2 Hz			
Modelo	19,57	0,001 4	Significativo
Medio de exposición	28,78	0,001 0	Significativo
Interacción	10,37	0,014 6	Significativo
0,3 Hz			
Modelo	183,89	0,000 1	Significativo
Medio de exposición	233,48	0,000 1	Significativo
Interacción	134,29	0,000 1	Significativo

De forma general, los valores de velocidad de corrosión son significativos para el factor *condición de exposición* y la interacción entre este y la relación a/c. Los valores de velocidad de corrosión obtenidos de las técnicas de armónicos de corriente alterna y la medida directa de acuerdo con la diferencia de peso no se ajustan para el factor *relación a/c* de forma independiente, como sucede para el factor medio de exposición.

Este resultado permitió seguir confirmando que la corrosión en el acero de refuerzo no solo depende de la relación a/c utilizada en la elaboración del hormigón armado. Es muy necesario tener en cuenta el medio de exposición al que será sometido este apreciado material de la construcción. De ahí, la necesidad de determinar

los niveles de agresividad corrosiva, así como el tipo de atmósfera existente en el sitio donde se procederá a la construcción de una obra, sobretodo, a una corta distancia del mar con el propósito de elaborar hormigones de bajas relaciones a/c que sean capaces de resistir la penetración de los agentes agresivos como los iones cloruro provenientes del mar.

En ocasiones, esto anterior no se tiene en cuenta, lo que da lugar a la rápida aparición del fenómeno de la corrosión en el acero de refuerzo de los hormigones. Un ejemplo evidente se tiene en el litoral norte de Ciudad de La Habana, específicamente, hasta 1 km del mar. En esta zona existen numerosas estructuras de hormigón armado dañadas por el fenómeno de la corrosión debido

a la influencia directa del aerosol marino y las fuertes penetraciones del mar.³⁷ La tendencia actual del cambio climático ha provocado que el medio ambiente se haya tornado cada vez más agresivo y en Cuba, se ve ejemplificado de manera muy evidente en una mayor ocurrencia de las penetraciones del mar y en un incremento de la fuerza de los vientos y las lluvias que se originan en esa zona. Esto ha traído como consecuencia un aumento de la agresividad corrosiva ambiental, principalmente, en las zonas próximas a la costa.

CONCLUSIONES

Los resultados demuestran que la técnica de armónicos de corriente alterna puede ser usada en estudios de corrosión del acero de refuerzo del hormigón armado bajo la influencia directa de los iones cloruro.

Se confirmó la ocurrencia de una mayor variación de los potenciales de corrosión en el tiempo a la intemperie cuando las relaciones a/c en el hormigón son 0,5 y 0,6, lo cual es representativo de una mayor corrosión en los aceros de refuerzo del hormigón con esas relaciones a/c y bajo tales condiciones de exposición.

Se comprobó que el medio de exposición y su interacción con la relación a/c, son los factores que más pudieran influir en la corrosión del acero de refuerzo de los hormigones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Castañeda A, Corvo F, Meitín J. Determinación de la velocidad de corrosión en la barra de refuerzo del hormigón armado mediante técnicas electroquímicas. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2004;5(3):147-51.
2. Castañeda A, Corvo F, O' Reilly V. Comparación entre el pronóstico de corrosión basado en la medición de potenciales y la determinación de la velocidad de corrosión de la barra de refuerzo mediante técnicas electroquímicas. *Revista Materiales de Construcción*. 2003;53(271-272):155-62.
3. Castañeda A, Corvo F. Caracterización y comparación de los valores de velocidad de corrosión del acero de refuerzo determinados por ruido electroquímico y por diferencia de espesor bajo la influencia de cloruros. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2008;39(2):87-93.
4. Quintero M, Fernández A, Corvo F, Betancourt N, Molinero P, Pérez O. Estudio de corrosión del acero de refuerzo en elementos armados de edificación ubicada en el malecón habanero. VII Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción, Mérida, Yucatán, México, 21 al 6 de septiembre de 2003.
5. Engelfried R, Corvo F, Rivero C, Castañeda A. Degradación y protección de construcciones bajo un clima marítimo tropical en Cuba. VII International Nace Mexican, Cancún, Quintana Roo, México, 17 al 21 de agosto de 2008.
6. Troconis de Rincón O. Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado. 1ra ed. Maracaibo: CYTED: 1997.
7. Castro P. Corrosión en Estructuras de Concreto Armado. Teoría, Inspección, Diagnóstico, Vida Útil y Reparaciones. 1 ed. Mérida: IMCYC: 1998.
8. Helene P *et al.* Manual para reparación, refuerzo y protección de las estructuras de concreto. 1ra ed. Mérida: IMCYC: 1997:p.5-9.
9. Lindvall A. Chloride ingress data from field and laboratory exposure. Influence of salinity and temperature. *Revista Cement and Concrete Composite*. 2007;29(3):88-93.
10. Castañeda A, Díaz N, Corvo F, González E. Influencia de la penetración de iones cloruro en el hormigón armado a diferentes relaciones agua/cemento y condiciones de exposición. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2005;36(Número Especial).
11. Genezcá J. Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. 1ra ed. Querétaro: Editorial Ciudad Universitaria, UNAM, 2001
12. Darowicki K. Frequency dispersion of harmonic components of the current of an electrode process. *Revista Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;394(15):81-86.
13. Richter S, Thorarinsdottir R, Jonsdottir F. On-line corrosion monitoring in geothermaldistrict heating systems. II. Localized corrosion. *Revista Corrosion Science*. 2007;49(2):1907-17.
14. Rocchini G. The processing of experimental data with the harmonic method. *Revista Corrosion Science*. 1998;39(12):2113-24.
15. Durnie W, De Marco R, Jefferson A, Kinsella B. Harmonic analysis of carbon dioxide corrosion. *Revista Corrosion Science*. 2002;44(16):1213-21.
16. Ferrante M, Brunone B. Pipe system diagnosis and leak detection by unsteady-state tests 1. Harmonic analysis. *Revista Advances in Water Resources*. 2003;26(4):95-105.
17. Tada E, Noda K, Kumai S, Tooru T. Monitoring of corrosion fatigue cracking using harmonic analysis of current responses induced by cyclic stressing. *Revista Corrosion Science*. 2004; 46 (18): 1549-63.
18. Sathiyarayanan S, Venkatachari G. Evaluations oh corrosion inhibitors by harmonic analysis. *Revista Journal of Corrosion Science and Engineering*. 2006;7(14):123-37.
19. Joseph M, Klenerman D. A second-harmonic generation study of a corrosion inhibitor on a mild steel electrode. *Revista Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992; 340(2):301-13.
20. Pirnát A, Meszáros L, Lengyel B. A comparison of electrochemical and analytical chemical methods for the determination of the corrosion rate with very efficient inhibitors. *Revista Corrosion Science*. 1995;37(6):963-73. 21.
21. Edwards A, Osborne C, Webster S. Mechanistic studies of the corrosion
22. Vedalakshmi R, Manoharan SP. Application of harmonic analysis in measuring the corrosion rate of rebar in concrete. *Revista Corrosion Science*. 2009;51(11):2777-89.
23. O' Reilly V. Métodos para dosificar mezclas en hormigones. 1ra ed. Ciudad de La Habana: Editorial Científico-Técnica: 1990.
24. Howland JJ. Tecnología del hormigonado. 3ra ed. Ciudad de La Habana: Editorial de la Construcción: 1995.
25. ASTM A 706. Standard Specification for Low-Alloy Steel Deformed and Plain Bars for Concrete Reinforcement. 2008.
26. ASTM C 684. Standard Test Method for Making Accelerated Curing and Testing Concrete Compression Test Specimens. 2008.
27. ISO 11474. Corrosion of metals and alloys — Corrosion tests in artificial atmosphere — Accelerated outdoor test by intermittent spraying of a salt solution. 1998.
28. ISO-9223. Corrosion of metal and alloys. Classification of aggressivity of the atmosphere. 1992.
29. NC 12-02-09:88: Método para la determinación del contenido de iones cloruro en la atmósfera.
30. NC 12-01-09:88: Método para la determinación del contenido de iones cloruro en la atmósfera.
31. ASTM C 876-91: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.
32. Champion FA. Ensayos de corrosión. 1ra ed. Madrid: Ediciones URMO: 1960.
33. Domínguez JA. Introducción a la corrosión y protección de metales. 1ra ed. Ciudad de La Habana: Editorial Científico-Técnica: 1987.
34. González JA, Miranda MJ, Feliu S. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. *Revista Corrosion Science*. 2004;46(8):2467-85.
35. Castañeda A y Corvo F. Cambios en la velocidad de corrosión en dependencia del régimen de lluvia. Congreso Latinoamericano de Corrosión, Santiago de Chile, Chile, Memorias, 20 al 24 de octubre, 2003:p.424-430.
36. Chalee W, Teekavanit M, Kiattikomol. Effect of W/C ratio on covering depth of fly ash concrete in marine environment. *Revista Corrosion Science*. 2007;21(6):956-71.
37. Castañeda A. Influencia de la agresividad corrosiva en el deterioro de cuatro estructuras en la Ciudad de La Habana. *Revista Obras*. 2009;13(33):40-45.