

Evaluación de la corrosión del acero embebido en concreto AAS, expuesto a carbonatación mediante un experimento factorial con medidas repetidas

W.Aperador Chaparro¹, M. Gordillo² y J.Bautista³

Recepción: 18-11-2012, Aceptación: 29-11-2012

Disponible en línea: 22-03-2013

MSC:62K15 / PACS:82.45.Bb

Resumen

En este artículo se presentan las técnicas de evaluación de la corrosión, tales como potencial de corrosión, resistencia lineal a la polarización y pulso galvanostático a los concretos de activación alcalina (AAS) y Portland tipo I (OPC). El estudio se realizó por medio de modelos de análisis de varianza, aplicando un experimento factorial con tres factores, uno de ellos medida repetida, debido a que sobre la misma unidad experimental (concreto armado AAS y OPC) se ensayaron varias muestras para medirlas en el tiempo (0 h=1, 350 h=2, 700 h=3, 1050 h=4, 1700 h=5 y 2600 h=6), lo que hace que las observaciones no sean independientes; los otros dos factores corresponden al cementante (ce: 1=escoria activada alcalinamente [AAS] y 2=concreto Portland ordinario

¹ Doctor en Ingeniería, g.ing.materiales@gmail.com, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia.

² Doctor en Ingeniería, mgsuarez44@yahoo.com, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

³ Magíster en Metalurgia y ciencia de los materiales, jbautista@yahoo.com, Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia.

[OPC]) y la condición de exposición (ca: 1=exposición ambiente y 2=carbonatación acelerada), los cuales se discutieron en función de los resultados de las propiedades electroquímicas, donde se establecieron las diferencias en los materiales usados como recubrimiento del acero, concretos OPC y AAS. Los especímenes de concreto OPC exhibieron un potencial de reposo, y una resistencia de polarización y óhmica (condición CO_2), superiores a los obtenidos en el concreto armado AAS.

Palabras clave: análisis de varianza, medida repetida, activación alcalina, carbonatación, corrosión.

Aspectos relevantes

- Se evaluó la corrosión sobre el acero embebido en concretos de activación alcalina (AAS) y Portland tipo I (OPC), se utilizaron técnicas de potencial de corrosión, resistencia lineal a la polarización y pulso galvanostático.
- Se utilizaron concretos basados en escoria activada alcalinamente (AAS) y los fabricados con cemento Portland tipo I (OPC).

Evaluation of Corrosion of Steel Embedded in Concrete Exposed to Carbonation AAS Using a Factorial Experiment with Repeated Measures

Abstract

This article presents various techniques for assessing corrosion, the linear polarization resistance and galvanostatic pulse, the analysis was performed using analysis of variance models using a factorial experiment with three factors, one repeated measure, because on the same experimental unit (reinforced concrete), it experienced several samples to be measured in time (0 h=1, 350 h=2, 700 h=3, 1050 h=4, 1700 h=5 y 2600 h=6). This makes the observations are not independent, the other two factors relate to, the binder (ce: 1 = activated slag [AAS] and 2 = ordinary Portland concrete [OPC]) and the exposure condition (ca: 1 = y 2 = environmental exposure accelerated carbonation). These factors were discussed according to the results of the electrochemical properties. Initially performed the statistical processing of each of the variables in relation to the properties and analyzed the interaction between them. Where they established the differences in materials used as coating steel, concrete, OPC and AAS. OPC concrete specimens, exhibited a resting potential, polarization resistance and ohmic (CO_2 condition) than those obtained for reinforced concrete in AAS.

Key words: analysis of variance, repeated measure, alkali activation, carbonation, corrosion.

1 Introducción

Los concretos de escoria activada alcalinamente son una mezcla de escoria molida granulada, agregados finos y gruesos y solución alcalina (silicato de sodio) en la cantidad requerida para la mezcla de concreto, los cuales han sido objeto de estudio por parte de un gran número de investigadores [1]. Este tipo de concreto presenta ventajas tecnológicas y económicas frente a los de cemento Portland (OPC) tradicionales, como menor calor de hidratación, baja permeabilidad, mayor resistencia a las altas temperaturas, mayor resistencia al ataque químico y mayores resistencias mecánicas [2].

Se ha identificado que los materiales elaborados con escoria activada, independientemente del tipo y concentración del activante incorporado, presentan un coeficiente de absorción capilar menor que el reportado para mezclas de OPC; por esto se les ha considerado materiales con una elevada resistencia a la penetración de agua capilar [3], [4], lo que les provee potencialmente una alta resistencia a la corrosión causada por ácidos. En cuanto al concreto elaborado con cemento Portland, algunos ácidos minerales, tales como el HCl , el HNO_3 y el H_2SO_4 , pueden ser muy agresivos debido a la naturaleza alcalina de los productos de reacción, lo que da lugar a la destrucción completa de éste [5], [6].

El concreto reforzado es uno de los materiales para construcción más versátiles, tanto por sus propiedades en servicio y su gran variedad de aplicaciones, como por su bajo costo; no obstante, el acero de refuerzo en este tipo de estructuras tiende a corroerse, disminuyendo considerablemente la vida útil del material compuesto concreto-acero [7].

En general, se afirma que el acero en el concreto de cemento Portland tradicional (OPC) se encuentra usualmente en condición pasiva (no corroído); sin embargo, en ambientes marinos los cloruros se difunden en el interior del concreto, alcanzan el acero y pueden, según la concentración presente, provocar la ruptura de la capa pasiva de protección del acero, haciendo que éste se oxide. El pH del concreto puede cambiar por el ingreso de diversas sustancias desde el medio ambiente. Éstas son, principalmente, el CO_2 , que se encuentra de manera natural en el aire, y el SO_3 , resultado de la combustión de combustibles fósiles. De

éstos, el CO_2 en el aire es el de mayor importancia; de ahí el nombre de carbonatación [8].

Los modelos de análisis de varianza (Anova) son una técnica para hacer comparaciones cuando hay que comparar más de dos grupos. Entre los diseños que utilizan esta técnica está el modelo de *medidas repetidas* (MR), que se emplea por lo general para estudiar el efecto de uno o más factores cuando al menos uno de ellos es un factor que se mide sobre la misma unidad experimental (*intrasujetos*). En los factores *intersujetos* o *completamente aleatorizados*, a cada nivel del factor se le asigna o le corresponde un grupo diferente de sujetos; por el contrario, un factor *intrasujetos* o con *medidas repetidas* se caracteriza porque todos los niveles del factor se aplican a los mismos sujetos.

Los diseños de medidas repetidas pueden tener uno o más factores de medidas repetidas. Las ventajas de estos diseños son evidentes: requieren menos sujetos que un diseño completamente aleatorizado y permiten eliminar la variación residual debida a las diferencias entre los sujetos (pues se utilizan los mismos) [9]. En el análisis de este tipo de diseño se toma en cuenta el que se utilice la misma unidad experimental, en razón de que puede haber confusión de efectos de las aplicaciones del tratamiento anterior; además, éstos proporcionan una visión de la tendencia de la variable de respuesta en función del tiempo.

El objetivo de este artículo es analizar el efecto de las técnicas electroquímicas empleadas para evaluar la corrosión en los aceros embebidos en concreto, por medio de un experimento factorial con un factor de medidas repetidas. Para efectos de comparación, se usaron las mismas barras de acero embebidas en concreto de escoria activada alcalinamente y como referencia se utilizó el concreto Portland tipo I. Las probetas se evaluaron mediante las técnicas de potencial de reposo (Ecorr), resistencia lineal a la polarización (LPR) y pulso galvanostático (GPT).

2 Procedimiento experimental

2.1 Materiales y preparación de las muestras

Para el estudio de la corrosión en estos materiales se utilizaron dos tipos de concreto: los basados en escoria activada alcalinamente y los fabricados con cemento Portland tipo I, de uso común en construcción. Las mezclas de AAS emplearon como cementante escoria granulada de alto horno (en la Tabla 1 se presenta su composición), activada con “silicato de sodio” (Na_2SiO_3) a una concentración de 5% de Na_2O , expresado como porcentaje en peso de escoria que hay que incorporar, con una relación SiO_2/Na_2O de 2,4. Las mezclas OPC (tipo I) utilizaron cemento Portland comercial sin ningún aditivo. La fabricación de las mezclas de concreto en ambos casos contenía una dosificación de material cementante de 400 kg/m^3 , y se supuso que las relaciones agua/cemento y solución agua-activante/escoria eran equivalentes; en ambos casos dicha relación fue de 0,4 con el fin de obtener un asentamiento adecuado (70 a 100 mm). Los agregados utilizados corresponden a una grava con tamaño máximo de 19 mm, gravedad específica de 2940 kg/m^3 , masa unitaria compacta de 1860 kg/m^3 , masa unitaria suelta de 1700 kg/m^3 y absorción de 1,3%, y a una arena con superficie específica de 2470 kg/m^3 , masa unitaria compacta de 1670 kg/m^3 , masa unitaria suelta de 1580 kg/m^3 y absorción de 2,9%.

Tabla 1: Composición química de la escoria siderúrgica

Composición	Porcentaje
SiO_2	33,7
Al_2O_3	12,8
CaO	45,4
TiO_2	0,5
MgO	1,0
Peso específico [g/cm^3]	3,0

2.2 Procedimiento de experimentación

Para las medidas electroquímicas se produjeron cilindros de 76,2 mm de diámetro por 76,2 mm de alto, con una varilla de acero estructural ASTM A 706 colocada en el centro de la probeta; el diámetro del acero de refuerzo es de 6,35 mm. Los concretos AAS y OPC se curaron a una humedad relativa entre el 90 y 100 %, respectivamente, durante los 28 días anteriores al ensayo electroquímico.

El proceso para la medición del avance de la corrosión por la inclusión de dióxido de carbono se hizo en una cámara de carbonatación a condiciones controladas (3 % CO_2 , 65 % humedad relativa y una temperatura de 20 °C). Para comparar los resultados obtenidos por la carbonatación, se realizaron medidas a probetas expuestas al ambiente con las siguientes condiciones: 65 % humedad relativa, 20 °C y 0,03 % CO_2 . En el análisis de los resultados de los ensayos electroquímicos se aplicó un diseño de medidas repetidas, debido a que sobre la misma unidad experimental (concreto armado) se obtuvieron varias muestras para medirlas a diferentes tiempos, los cuales no se pueden aleatorizar; en la Tabla 2 se definen los factores, niveles y tratamientos.

Tabla 2: Factores, niveles y tratamientos que definen el diseño de medidas repetidas

Factores	Niveles	Tratamientos
Cementante (ce)	1=AAS 2=OPC	2 x 2 x 6=24 combinaciones de los niveles de los factores o tratamientos
Condición de exposición (ca)	1=exposición ambiente 2= CO2	
Tiempo (Factor de medida repetida MR)	0 h=1 350 h=2 700 h=3 1050 h=4 1700 h=5 2600 h=6	

2.3 Ensayo electroquímico

La caracterización electroquímica se hizo en un potenciostato/galvanostato Gamry modelo PCI 4 mediante las siguientes técnicas:

- Potencial de reposo (Ecorr) durante 30 minutos, tiempo en el cual se estabilizó el potencial.
- Las pruebas de resistencia obtenidas con la técnica de resistencia lineal a la polarización (LPR) se efectuaron aplicando un potencial pequeño ($\pm 20\text{mV}$) alrededor del potencial de reposo [10].
- La técnica de pulso galvanostático (GPT) se realizó mediante un pulso transitorio de corriente anódica aplicada de $100 \mu\text{A}$ y durante diez segundos, se emplearon una celda compuesta por un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia de Cu/CuSO_4 , y como electrodo de trabajo se utilizó el acero estructural ASTM A 706, con un área expuesta de 10 cm^2 .

Las medidas electroquímicas se realizaron para los concretos de AAS a 0, 350, 700 y 1050 horas de exposición, en tanto que los concretos OPC se midieron hasta las 2700 horas. Cabe anotar que las probetas de AAS a 1050 h y OPC a 2700 h, se encuentran totalmente carbonatadas. Las mediciones de los concretos expuestos al ambiente natural se hicieron a las mismas edades de exposición.

2.4 Modelo de análisis

El modelo de medidas repetidas se expresa de la siguiente manera, para el caso de tres factores, uno de ellos con MR:

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \tau_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\tau)_{ik} + (\beta\tau)_{jk} + (\alpha\beta\tau)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl}$$

$$i = 1, 2 \dots a \quad j = 1, 2 \dots b \quad k = 1, 2 \dots c \quad l = 1, 2 \dots r$$
(1)

Donde Y_{ijkl} es el valor aleatorio de la variable de respuesta, μ es el parámetro de centralidad o efecto medio general, α es el efecto del i -ésimo nivel del factor A, β_j es el efecto del j -ésimo nivel del factor B,

τ es el efecto del k-eximo nivel del factor C que es la medida repetida, $(\alpha\beta)_{ij}(\alpha\tau)_{ik}(\beta\tau)_{jk}(\alpha\beta\tau)_{ijk}$ corresponde al efecto debido a la interacción entre los diferentes factores, y el último término, ε_{ijkl} , es el efecto debido al error experimental. Los supuestos sobre el error de los modelos en el análisis tradicional del modelo lineal general son:

Los errores se distribuyen normal con media 0 y varianza σ^2 , $\varepsilon_{ijkl} \sim N(0, \sigma^2)$ los errores tienen varianza constante e independientes $(COV(\varepsilon_{ijkl}, \varepsilon_{i'j'k'l'}) = 0 \forall i \neq i' \neq j' \neq k' \neq l' \neq l')$

Cuando se trata de un diseño de medidas repetidas no se espera que los datos provengan de un proceso estocástico, en virtud de que el factor de medida repetida representa datos obtenidos de la misma unidad experimental recopilados a espacios de tiempo y dan información acerca del desarrollo de una respuesta; por tanto, la respuesta para un objeto específico estará correlacionada con el tiempo. Otro supuesto de mucha importancia en el diseño de medidas repetidas es el de esfericidad, en el que se establece la correlación entre las varianzas y las covarianzas en los tratamientos de una MR, esto es, cuando las varianzas correspondientes a las diferencias entre las distintas ocasiones de medida son iguales, o bien cuando hay varianzas iguales y covarianzas iguales [11]. En caso de incumplimiento, se recomienda usar el análisis univariado de la varianza con los grados de libertad corregida (prueba esfericidad asumida), ya que éste no se ve afectado por la falta de homogeneidad [12]. En la hipótesis nula se supone que las varianzas son iguales, lo cual equivale a suponer que la matriz de varianzas-covarianzas es homogénea (esférica). Para probarlo es posible emplear la prueba de esfericidad de Mauchly (W), la cual utiliza la matriz de varianzas-covarianza de la variable dependiente transformada y ortonormalizada. W está dada por la siguiente expresión:

$$W = \frac{|E|}{\left[\frac{tr(E)}{p(q-1)} \right]^{p(q-1)}} \quad (2)$$

Donde E es la matriz de la suma de cuadrados de los residuales del modelo intra. Cuando el tamaño de la muestra es reducido la prueba W no es muy potente, por lo cual es recomendable utilizar estadísticos de prueba, como la del mínimo valor *tr* postulado por Greenhouse y Geisser

(1959), el estimador $\tilde{\varepsilon}$ propuesto por Huynh y Feldt (1976) o el límite inferior igualmente propuesto por Greenhouse y Geisser.

2.5 Metodología para el procesamiento analítico del modelo de medidas repetidas

En la presente investigación hay dos factores intersujetos: el cementante a dos niveles (AAS y OPC) y la condición de exposición a dos niveles (exposición al ambiente y CO_2), que son de efectos fijos, discretas e independientes. Como factor intrasujeto se tiene el tiempo de exposición, para el cual se toma la misma probeta (sometida inicialmente a la combinación cementante-condición de exposición) a diferentes tiempos de exposición, para la cual, transcurrido el tiempo correspondiente, se efectúa la medición correspondiente de la variable de respuesta. El análisis estadístico para este tipo de diseño demanda un cuidado especial, debido a que se dan patrones de correlación entre las mediciones, y esto puede producir conclusiones no verdaderas al evaluarlas contra otros modelos estadísticos que no tienen en cuenta el factor de medida repetida.

Vale la pena anotar que el supuesto de normalidad se corroboró satisfactoriamente para todos los modelos planteados, es decir, los errores del modelo se comportaron normales, con media cero y varianza constante, además de independiente. En cuanto al supuesto de esfericidad para el factor de medida repetida, se supone que la matriz de varianzas-covarianzas es circular (Ho: la matriz de varianzas-covarianza es esférica o circular); con todo, no se pudo demostrar dado el tamaño de muestra tan pequeño ($n=2$ repeticiones del experimento), por lo que es necesario basar las decisiones sobre el estadístico F-univariado, en el cual se ha aplicado el índice corrector épsilon para cada una de las variables consideradas: potencial de corrosión (E_{corr}) =1; resistencia a la polarización (R_p), hallada con la técnica de resistencia lineal a la polarización (LPR) =0,894; resistencia a la solución (R_Ω), con la técnica de pulso galvanostático (GPT)=0,2; resistencia a la polarización (R_p), con GPT=0,2.

Específicamente, para analizar los resultados obtenidos se hace un análisis de varianza (Anova), técnica mediante la cual se descompone la variabilidad total en sus distintas fuentes de variación; para el caso del

diseño de medidas repetidas, las fuentes de variación involucran no sólo los efectos principales e interacción entre los factores, sino también el efecto de la medida repetida en el tiempo. Los p-value obtenidos en el Anova determinan el nivel de significancia de cada factor y de sus interacciones. En este caso, se establece que cuando el p-value sea menor que 0,05, los factores o sus interacciones tienen un efecto estadísticamente significativo en la respuesta del material. Mediante la planeación de la toma de información por medio del diseño estadístico experimental, específicamente un diseño de medidas repetidas (Ecuación 1), y apoyado en el paquete estadístico SPSS, se efectuaron los cálculos pertinentes para obtener los resultados referentes al modelamiento de las variables de respuesta (potencial de reposo (E_{corr}), resistencia lineal a la polarización (LPR) y pulso galvanostático (GPT)).

3 Resultados y discusión

3.1 Potencial de corrosión (E_{corr})

La medida de potencial de corrosión de circuito abierto se realizó en un tiempo de 1200 segundos, hasta que se llegó a su estabilización. Las medidas para el concreto de escoria activada alcalinamente se hicieron a las 0 horas, es decir, al cumplir 28 días de curado y antes de su exposición a CO_2 ; posteriormente, la mitad de las probetas se colocaron en la cámara de carbonatación (AASC) y otras se dejaron a exposición ambiente (AASA). En ambos casos las medidas se hicieron a 350, 700 y 1050 horas, tiempo en el que se garantizó que las probetas en la cámara ambiental (AASC) quedaran 100 % carbonatadas.

Las medidas de potencial de circuito abierto se hicieron teniendo en cuenta la norma ASTM C876 [13], que indica la probabilidad de corrosión en función del potencial de corrosión. Se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata (Figura 1) y no el de cobre sulfato de cobre; sin embargo, se realizaron las conversiones para expresar todas las mediciones en función del electrodo de referencia de $Cu/CuSO_4$.

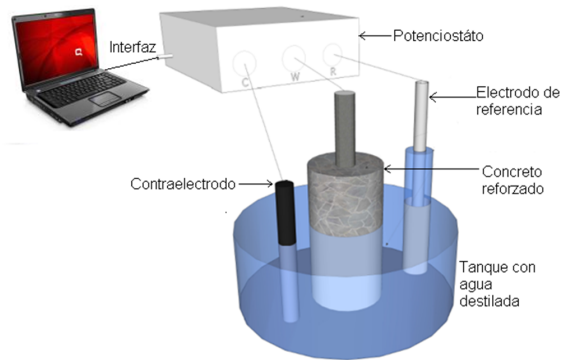


Figura 1: Montaje experimental para la realización de las medidas electroquímicas.

Según lo que se aprecia en la Figura 2, las probetas de escoria activada alcalinamente presentan un comportamiento de pasivación cuando se encuentran en medio de exposición a ambiente; este proceso se conserva hasta las 1050 horas, tiempo que dura la evaluación. Para las probetas de escoria activada alcalinamente, sometidas a un medio de carbonatación acelerada, el comportamiento es contrario al presentado en exposición ambiente, por lo que estas probetas generan unas medidas que indican la existencia de corrosión activa, producida desde las 350 horas de exposición; esta pérdida de la pasivación se estabiliza a partir de 700 horas y continúa hasta el final del ensayo. Por el contrario, las probetas de concreto Portland ordinario, expuestas al medio ambiente natural, muestran un potencial de corrosión que se incrementa con el tiempo de exposición e indica un estado de pasivación desde el primer momento del análisis, es decir, a 0 horas. Esta misma condición se aprecia para el concreto Portland ordinario expuesto a carbonatación acelerada, con la diferencia de que a partir de las 1400 horas de exposición el potencial del acero se ubica en la región de probabilidad de corrosión. Finalmente, al exponer el concreto a un nivel elevado de CO_2 , y alcanzar así el 100 % de carbonatación, a las 2600 horas se presenta una corrosión activa, en este orden de ideas, el nivel de carbonatación alcanza todo el concreto, por lo que llega hasta el acero y destruye la capa de pasivación [14].

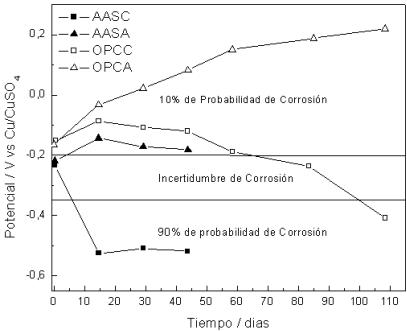


Figura 2: Potencial de corrosión para los concretos AASC y OPCC para exposición a carbonatación acelerada, y AASA y OPCA para exposición a ambiente natural.

3.2 Análisis del modelo de diseño

En la Tabla 3 se presenta el análisis de varianza para el diseño de medidas repetidas univariado, con el estadístico de esfericidad asumida, planteado con dos factores intersujetos (cementante y cementante) y uno intrasujeto (tiempo de exposición). En ésta, se halló que los cuatro estadísticos de la prueba (el no corregido y las tres corregidas) coinciden en que el tiempo es significativo, así como también las interacciones con el cementante y las condiciones ambientales a un nivel de significancia de 0,000, lo cual indica que la media de la variable E_{corr} del concreto armado no es la misma para cada uno de los tiempos. Para poder interpretar este efecto es necesario elaborar dos gráficos de perfil para cada una de las variables de respuesta, lo cual permite analizar el efecto interacción o dependencia entre los factores.

Tabla 3: Niveles de significancia obtenidos en el análisis de varianza de la variable potencial de corrosión (E_{corr})

	LPR- E_{corr}	GPT- E_{corr}
Fuente	P-value	P-value
Tiempo	0,000	0,000
Tiempo x cementante	0,000	0,000
Tiempo x condición ambiental	0,000	0,000
Tiempo x cementante x condición ambiental	0,000	0,000

En las Figuras 3(a) y 3(b) se muestra el gráfico de perfil del comportamiento para el potencial de corrosión de cada uno de los cementantes para cada condición ambiental, donde es evidente que para ambas condiciones (ambiente y CO_2) el cementante AAS presenta los valores promedio del potencial de corrosión más bajos en el concreto armado. En el caso de la condición ambiental, con el cementante OPC a un tiempo de 1050 horas, es la más alta, para luego disminuir a medida que se aumenta el tiempo, mientras que el cementante (AAS) a las 350 horas alcanza a lograr el valor inicial del OPC. Para el caso de la condición ambiental (CO_2) con el cementante (OPC), éste presenta los más altos valores de potencial de corrosión a las 700 horas.

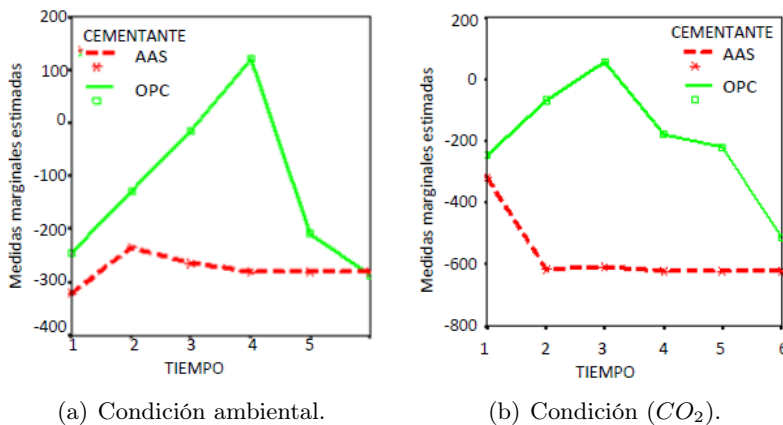


Figura 3: Potencial de corrosión de la condición ambiental y de la condición (CO_2)

3.3 Resistencia a la polarización (LPR)

En la resistencia a la polarización se aplican sobre-potenciales de ± 20 mV. Esta técnica es muy utilizada por su rapidez y se caracteriza principalmente porque no perturba al sistema por hallarse en el límite de E_{corr} . La pendiente de la curva es la medida directa de la resistencia que ofrece la interfase metal-solución al paso de la corriente. R_p es la pendiente de

la línea que se obtiene al polarizar el sistema con sobre-potenciales de 10 a 25 mV. Con la ecuación de Faraday y la I_{corr} calculada, se obtiene la cantidad de material que se pierde a causa de corrosión. En estudios de corrosión sobre la varilla embebida en concreto (Ihekwalva et ál.) [15], se discutió sobre los ensayos con corriente alterna y directa utilizando R_p ; aunque se reportan varias ventajas de la espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS), se destacan la rapidez y sencillez de la R_p . D.W. Law et al [16] concluyeron que la técnica LPR permite evaluar con precisión la velocidad de la corrosión, además de que las medidas de LPR con los cálculos de pérdida de masa tienen una correlación del 86 %.

En la Figura 4 se observan los valores de la resistencia a la polarización hallados con la técnica de resistencia a la polarización lineal. Cuando la carbonatación ha alcanzado el 100 % se puede encontrar un valor de $3,49 \text{ k}\Omega - \text{cm}^2$, un orden de magnitud por debajo del valor hallado a las 0 horas ($16,60 \text{ k}\Omega - \text{cm}^2$), para el AAS en las mismas condiciones de exposición; para OPCC se encuentra que el valor de la resistencia a la polarización va en aumento hasta las 1750 horas, donde alcanza un valor de $283,22 \text{ k}\Omega - \text{cm}^2$; entre tanto, a las 2600 horas, cuando se logra el 100 % de la carbonatación, se observa un decaimiento brusco en este punto, alcanzando un valor de $47,64 \text{ k}\Omega - \text{cm}^2$. En consecuencia, la capa pasiva ha empezado a generar un proceso de degradación, pero el valor alcanzado a las 2600 horas es superior al hallado en el concreto AAS, cuando ha llegado al 100 % de la carbonatación.

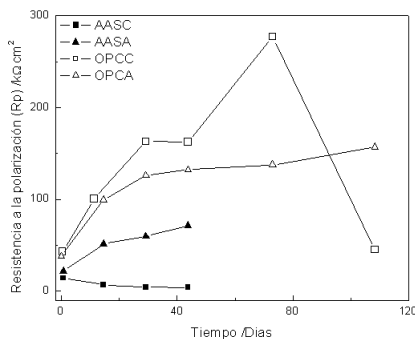


Figura 4: Resistencia a la polarización del concreto AAS con exposición a carbonatación acelerada y sin ésta.

En condiciones de exposición natural para el concreto AASA, se encuentra que el valor de la resistencia a la polarización genera un aumento creciente en función del tiempo de exposición, originando un valor de $75,28 \text{ k}\Omega - \text{cm}^2$ a las 1050 horas; para el OPCA, en la misma condición de exposición, se aprecia la misma tendencia incremental; no obstante, este valor a las 1050 horas es mayor ($139,47 \text{ k}\Omega - \text{cm}^2$), razón por la cual podría presumirse que la capa pasivante que genera el concreto OPCA es superior a la generada por el AASA, aunque en los dos tipos de concreto el acero permanece en un estado pasivo a condición del ambiente natural.

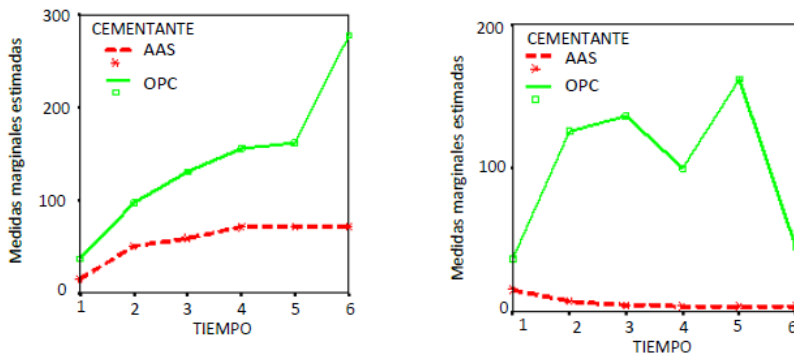
Estos resultados se correlacionan con los potenciales presentados anteriormente y son indicativos de una mayor vulnerabilidad a la carbonatación por parte del AAS y, por ende, de la mayor posibilidad de corrosión del acero embebido una vez que el material se encuentre en condición de carbonatación grave, contrario a lo que ocurriría en condiciones naturales normales. Por supuesto, en este último caso es fundamental la coexistencia de una condición de humedad ambiental apropiada, que haga que las reacciones de endurecimiento y generación de productos de hidratación, en ambos casos, se sigan presentando, para que la película protectora pasivante sobre la superficie del acero sea lo suficientemente estable.

3.4 Análisis del modelo de diseño

Para la variable resistencia a la polarización (Tabla 4), se halló igualmente que los cuatro estadísticos de la prueba (el no corregido y las tres corregidas) coinciden en que el tiempo es significativo, así como también las interacciones con el cementante y las condiciones ambientales a un nivel de significancia de 0,001 lo cual indica que la media de la variable LPT del concreto armado no es la misma para cada uno de los tiempos. Para su interpretación se presentan dos gráficos de perfil para cada una de las variables de respuesta, donde se evidencia la interacción o dependencia entre los factores.

En la Figura 5(a) se muestra el comportamiento de la resistencia a la polarización (R_p) hallado con LPR para la condición de exposición

(ambiente). Se observa que los cementantes AAS y OPC muestran una tendencia a incrementar su valor en cada evaluación hecha en el tiempo, pero el cementante OPC muestra los mayores valores desde el tiempo cero. Para la condición de exposición CO_2 (Figura 5(b)) se obtiene que el cementante AAS registra una disminución de sus valores luego del primer tiempo de medida, tendencia que se mantiene hasta el final de la evaluación; para el cementante OPC se obtiene un aumento en los tres primeros tiempos de evaluación, mientras que en el cuarto y el sexto se logra una reducción.



(a) Condición ambiental.

(b) Condición (CO_2).

Figura 5: Rp con LPR de la condición ambiental y de la condición (CO_2).

3.5 Técnica de pulso galvanostático (GPT)

Una de las técnicas que se están utilizando con mayor frecuencia para efectuar la medición de la corrosión en concretos, tanto en laboratorio como en campo, es la técnica de pulso galvanostático, la cual se empezó a usar para esta finalidad en 1989 [17], pero sólo hasta 1994 se probó en campo, con resultados satisfactorios [18]. Para estudiar el sistema se utiliza un circuito equivalente tipo Randles, que consiste en una resistencia óhmica que está en serie, con un circuito en paralelo que combina un capacitor que modela la capacitancia de la doble capa y un resistor que simula la resistencia a la polarización.

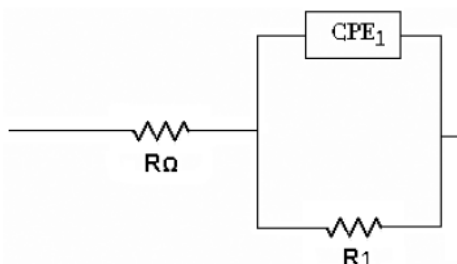


Figura 6: Circuito equivalente tipo Randles.

Esta técnica induce un potencial y su respuesta se analiza en tres partes: $R\Omega$, que está relacionada con el electrolito del concreto o con los productos de corrosión, parámetro calculado en un instante pequeño del tiempo que puede estar en el orden de los μs ; CPE_1 es el capacitor que corresponde al proceso de carga de la doble capa, etapa en la que se puede hallar la información necesaria para encontrar las reacciones que generan la corrosión. R_1 es la resistencia a la polarización que indica cuál es la resistencia que está oponiendo la interfase concreto-acero hacia el paso de los iones.

A partir de lo expuesto anteriormente se define que para el objeto del presente estudio es importante conocer los valores de resistencia óhmica ($R\Omega$) y resistencia a la polarización (R_p). Cuando se efectúa la evaluación de la corrosión con la técnica de pulso galvanostático para el concreto AAS, se halla que la tendencia es a reducir su valor de resistencia a la polarización, a medida que avanza su proceso de carbonatación; esto se debe al efecto del CO_2 en el sistema analizado, razón por la cual también el valor de resistencia óhmica correspondiente al electrolito del concreto va disminuyendo; por tanto, se observa en su valor el efecto de carbonatación en la pérdida de las propiedades electroquímicas del sistema analizado, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en las anteriores técnicas electroquímicas descritas. Por el contrario, cuando se analiza el concreto AAS a exposición natural, se observa un comportamiento electroquímico satisfactorio del material.

En la Tabla 4 se pueden apreciar los valores de los parámetros ana-

lizados con la técnica GPT para el concreto AASA y AASC. Aquí se puede observar que el valor de la resistencia óhmica correspondiente al electrolito del concreto es tres veces superior para AASA y a su vez R_p se incrementa a órdenes hasta de cinco veces el tiempo de exposición de 1050 horas (tercer nivel). Por otra parte, el potencial de corrosión muestra una tendencia hacia potenciales más positivos. Esto es beneficioso, ya que es un indicativo de la mayor pasividad en el acero.

Cuando se superponen las curvas de respuesta de la técnica GPT para el concreto AAS sometido a carbonatación acelerada y exposición ambiente (Figura 7), se puede observar que los concretos sometidos a CO_2 tienen una respuesta de potencial por debajo del material analizado a las 0 horas; este comportamiento está asociado a los valores de resistencia óhmica y de resistencia a la polarización inferiores, presentados en la Tabla 4.

Tabla 4: Niveles de significancia obtenidos en el análisis de varianza de la variable resistencia a la polarización (LPR)

	LPR-Rp	GPT-Rp
Fuente	P-value	P-value
Tiempo	0,000	0,000
Tiempo x cementante	0,000	0,000
Tiempo x condición ambiental	0,000	0,000
Tiempo x cementante x condición ambiental	0,000	0,000

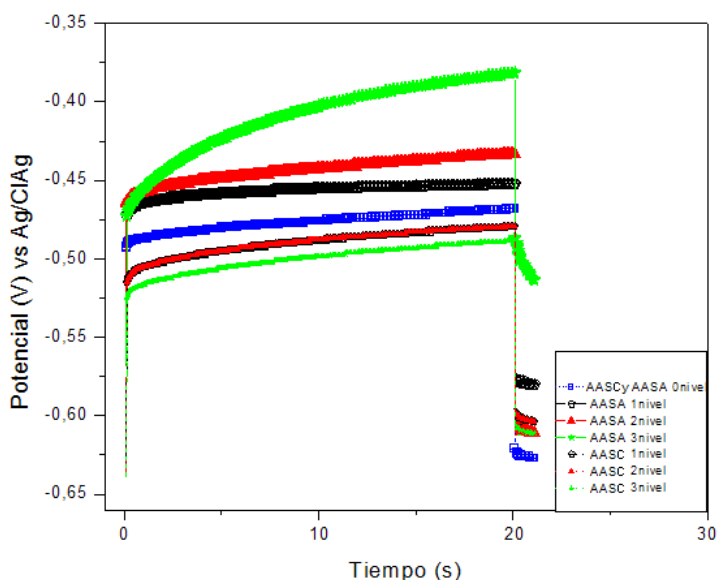


Figura 7: Pulso galvanostático del concreto AAS con exposición a CO_2 y sin ésta

En la Figura 8 se observa la comparación de los resultados obtenidos en la técnica de GPT para los concretos OPC sometidos tanto a carbonatación (OPCC) como a ambiente natural (OPCA); las curvas con mayor espesor corresponden a los OPC evaluados a condiciones ambiente. Es de anotar que en esta gráfica se adoptó el mismo color para cada nivel de medición. Para el concreto OPCA, se obtienen potenciales de respuesta superiores a los correspondientes del concreto evaluado a 0 horas. En términos generales, la resistencia óhmica, correspondiente al electrolito del concreto, no muestra una tendencia en el tiempo, aunque su valor en promedio sí es superior al valor inicial. R_p , por el contrario, se incrementa con el tiempo, aunque se registran valores superiores para el concreto OPCC, lo cual en apariencia no es coherente.

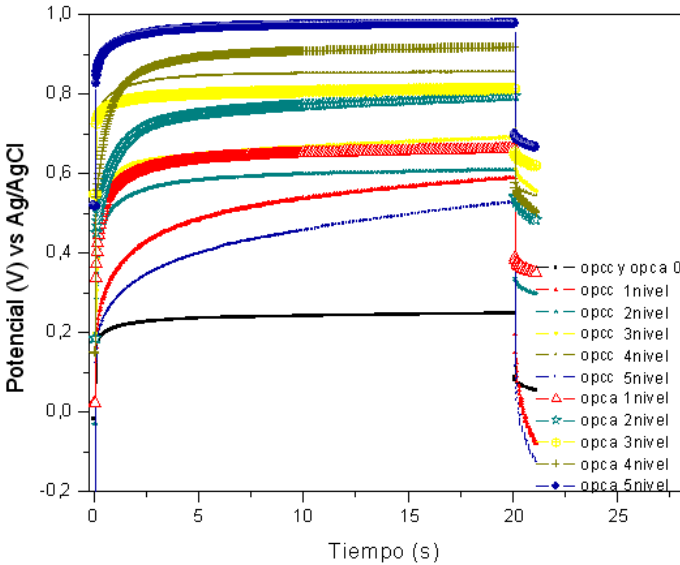


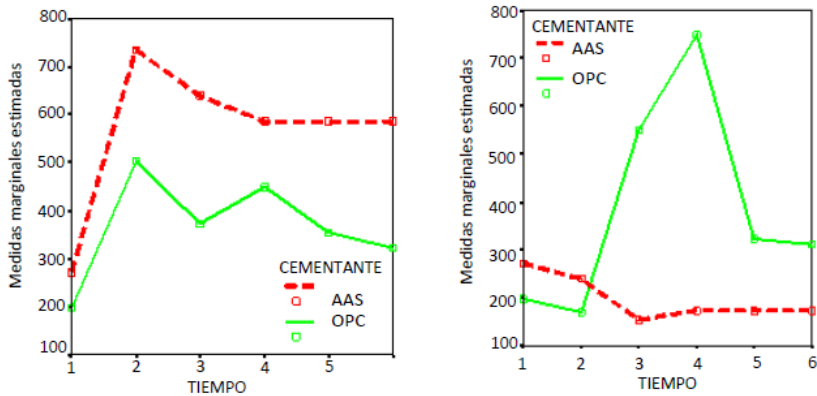
Figura 8: Pulso galvanostático del concreto OPCC y OPCA con exposición a CO_2 y sin ésta.

3.6 Análisis del modelo de diseño

Para la variable de respuesta pulso galvanostático (Tabla 4), se halló igualmente que el tiempo es significativo e interactúa con el cementante y las condiciones ambientales a un nivel de significancia de 0,000, lo cual demuestra que la media de la variable LPT del concreto armado no es la misma para cada uno de los tiempos. Para su interpretación se presentan dos gráficos de perfil para cada una de las variables de respuesta, donde se evidencia la interacción o dependencia entre los factores.

Con respecto a la resistencia óhmica para el cementante AAS se encontró que tiene mejor respuesta que el OPC cuando está sometido a un ambiente natural (Figura 9(a)), debido a que los valores siempre son mayores; caso contrario es el obtenido para el otro medio de exposición (Figura 9(b)), ya que cambia y se encuentran en presencia de CO_2 , por lo que el cementante AAS disminuye su propiedad desde el inicio; el cementante OPC, por el contrario, aumenta en cada uno de sus tiempos;

en el quinto tiempo este valor baja en forma acelerada, mientras que en el último nivel se observa una tendencia a mantenerse en equilibrio. Este valor está por encima del otro cementante discutido anteriormente.



(a) Condición ambiental.

(b) Condición (CO₂).

Figura 9: $R\Omega$ con GPT, para la condición ambiental y (CO₂)

En la Figura 10(a) se observa que el cementante AAS incrementa el valor de R_p calculado con GPT; en cada uno de los tiempos evaluados esta tendencia se mantiene hasta el final de las medidas. El OPC tiende a aumentar y con gran amplitud hasta el cuarto tiempo evaluado, y luego disminuye bruscamente; en el sexto nivel se observa un nuevo aumento gradual de este parámetro. En la Figura 10(b) se observa que para el cementante AAS hay una disminución del valor de este parámetro a medida que pasa el tiempo, contrario a lo hallado con el otro cementante debido a que este valor aumenta en los primeros tiempos, luego empieza a oscilar y por último se aprecia una tendencia a disminuir este valor; pero siempre estos valores están por encima del AAS.

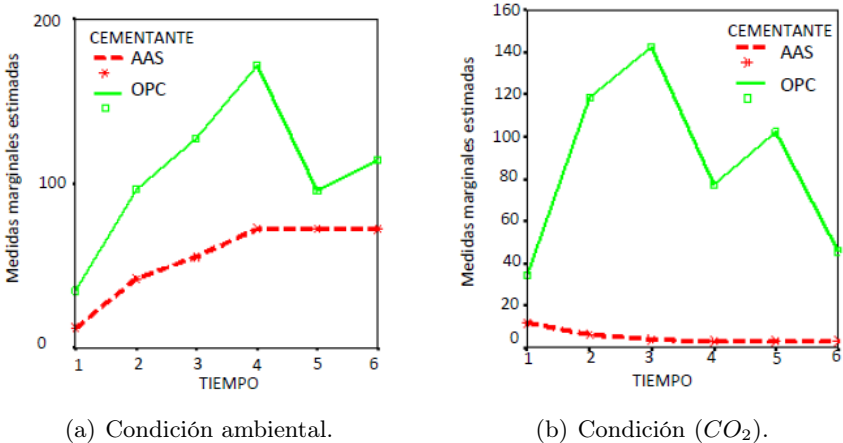


Figura 10: Condición ambiental y condición (CO₂) para Rp con GPT .

4 Conclusiones

El estudio electroquímico del concreto reforzado sometido a los ambientes de carbonatación acelerada y natural arrojó las siguientes conclusiones:

Para la técnica del potencial de circuito abierto se obtiene que al comparar los valores del OPC con los obtenidos en los concretos AAS se aprecia que para los sometidos a carbonatación acelerada al final del ensayo los aceros se encuentran en estado activo y en estado pasivo para los expuestos a condiciones de ambiente natural.

Para las mediciones obtenidas con la técnica de resistencia a la polarización lineal se obtiene que en condiciones de exposición natural Rp es creciente en los dos tipos de concreto, aunque cabe anotar que el acero embebido en el OPCA reporta valores de Rp de hasta 2,5 veces superiores a los correspondientes en el concreto AASA. También se observa una tendencia a la estabilización del valor de Rp en los concretos OPCA, mientras que en los concretos de AASA la tendencia es creciente a lo largo del ensayo. Esto podría indicar que a la edad final de ensayo en ambos casos se ha generado la película pasiva y ésta es estable.

La técnica GPT permite calcular por separado los parámetros electroquímicos del sistema estudiado en un lapso corto, conservando la integridad de las muestras analizadas.

En términos generales, los concretos activación alcalina armados presentan comportamiento promedio más bajo en cuanto al potencial de reposo, resistencia a la polarización (R_p) con LPR, resistencia óhmica en el ambiente CO_2 y resistencia a la polarización (R_p) con GPT.

Agradecimientos

Los autores agradecen al centro de excelencia en nuevos materiales (CENM) y Colciencias proyecto Geoconcret, por el financiamiento recibido para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

- [1] E. Palma, “Comportamiento en la atmósfera del recubrimiento 55 % Al-Zn sobre acero: comparación con el recubrimiento galvanizado,” Ph.D. dissertation, Universidad Complutense, 1995. [Online]. Available: <http://eprints.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0022601.pdf> 239
- [2] E. A. Sacco, J. D. Culcasi, C. I. Elsnera, and A. R. D. Sarlia., “Comportamiento en CNS de chapas de acero recubiertas por inmersión con Zn y aleación 55 % Al-Zn, deformadas por tracción uniaxial.” in *Jornadas SAM Conamet*, 2001. 239
- [3] D. M. Roy, W. Jiang, and M. R. Silsbee., “Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties,” *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 12, pp. 1879–1884, 2000. 239
- [4] J. Maldonado, R. D. Gutierrez, and S. Delvasto, “Propiedades de un subproducto industrial activado alcalinamente,” in *VI Congreso Nacional de Corrosión, Bogotá, Colombia*, 2001, pp. 1–5. 239
- [5] D. Gaspar, “Seminario S.3: patología del hormigón, durabilidad (corrosión). X Curso de Estudios Mayores de la Construcción, Edificación, su Patología y Control de Calidad,” in *Cemco 85, Madrid, España*, 1985, pp. 205–210. 239
- [6] N. I. Fattuhi and B. P. Hughes, “The performance of cement paste and concrete subjected to sulphuric acid attack,” *Cement and Concrete Research*, vol. 18, no. 1, pp. 545–553, 1988. 239

- [7] Saraswathy and S. Ha-Won, "Evaluation of corrosion resistance of portland pozzolana cement and fly ash blended cements in pre-cracked reinforced concrete slabs under accelerated testing conditions," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 104, no. 2-3, pp. 356–361, 2007. 239
- [8] S. Yodmune and W. Yodsujai, "Study on corrosion of steel bar in fly ash based geopolymer concrete," in *International Conference on Pozzolan, Concrete and Geopolymer, Khon Kaen, Thailand*, 2006, pp. 78–85. 240
- [9] R. Kuehl, *Diseños de experimentos: Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación*. I.T.P Latin America, México, 2001, no. 9706860487. 240
- [10] ASTM, *Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM Standard C876- 09*, American Society for Testing and Materials, 2010. 243
- [11] P. Fernández, P. Livacic-Rojas, and G. Vallejo, "Cómo elegir la mejor prueba estadística para analizar un diseño de medidas repetidas," *International Journal of Clinical and Health Psyc*, vol. 7, no. 1, pp. 153–175, 2007. 244
- [12] F. Bellavance, S. Tardif, and M. A. Stephens, "Tests for the analysis of variance of crossover designs with correlated errors," *Biometrics*, vol. 52, no. 2, pp. 607–612, 1996. 244
- [13] A. R. Borzillo, J. E. Crowley, and J. B. Horton, "Non-ferrous metal coated products and method of production thereof. Bethlehem Steel Corporation," 1989. 246
- [14] A. Bentur, N. Berke, and S. Diamond., *Steel Corrosion in Concrete: Fundamentals and civil engineering practice*. E & FN Spon, 1997, no. 0419225307. 247
- [15] N. M. Ihekwalva, B. B. Hope, and C. M. Hansson, "Pull-out and bond degradation of steel rebars in ECE. Concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 26, no. 2, pp. 267–282, 1996. 250
- [16] D. W. Law, J. Cairns, S. G. Millard, and J. H. Bungey, "Measurement of loss of steel from reinforcing bars in concrete using linear polarisation resistance measurements," *NDT&E International*, vol. 37, no. 5, pp. 381–388, 2004. 250
- [17] S. Sathiyarayanan, P. Natarajan, K. Saravanan, S. Srinivasan, and G. Venkatchari, "Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique," *Cement and concrete composites*, vol. 28, no. 7, pp. 630–637, 2006. 252
- [18] B. Elsener, H. Wojtas, and H. Bohni, "Galvanostatic pulse measurements rapid on-site corrosion monitoring," *Proc. Inter. Conf. Corrosion and Corrosion Protecting of Steel in Concrete*, vol. 1, no. 1, pp. 236–246, 1994. 252