

**MODELAMIENTO DE LA DIFUSION DEL CI- EN EL CONCRETO REFORZADO
EN AMBIENTES MARINOS HASTA LA DESPASIVACION DEL ACERO, POR
ELEMENTOS FINITOS**

CESAR AUGUSTO CASTELLANOS RUEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
GRUPO DE INVESTIGACION EN CORROSION
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO- QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**

2009

**MODELAMIENTO DE LA DIFUSION DEL Cl- EN EL CONCRETO REFORZADO
EN AMBIENTES MARINOS HASTA LA DESPASIVACION DEL ACERO, POR
ELEMENTOS FINITOS**

CESAR AUGUSTO CASTELLANOS RUEDA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
INGENIERO QUIMICO**

Director.

Dr. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Co-Director.

M. Sc. HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
GRUPO DE INVESTIGACION EN CORROSION
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO- QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**

2009

AGRADECIMIENTOS

Al director del proyecto Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros, al co-director M. Sc. Hugo Armando Estupiñan Duran, al Profesor Custodio Vásquez. Y en general a todos los integrantes del Grupo de Investigación en Corrosión.

A Liliana G. Zambrano por sus invaluable aportes, apoyo incondicional pero sobre todo, por tenerme paciencia y creer en mí.

DEDICATORIA

A mi madre, Iyamile Rueda Ardila.

A mi padre, Gerardo Castellanos Rondon.

A mi Hermana, Yamile Castellanos Rueda.

CONTENIDO

	pag
INTRODUCCION	1
1. CONCEPTOS TEORICOS	2
1.1. CONCRETO DE CEMENTO PORTLAND.	2
1.2. CONCRETO REFORZADO	3
1.2.1. Acero de refuerzo.	3
1.2.2. Pasivación del acero de refuerzo.	3
1.2.3. Nivel umbral de cloruros.	4
1.3. MECANISMOS DE INGRESO Y TRANSPORTE DEL ION CLORURO	4
1.3.1. Absorción capilar.	5
1.3.2. Efecto mecha.	5
1.3.3. Difusión.	5
1.4. CUANTIFICACION DEL ION Cl^-	6
1.5. CAPACIDAD DE FIJACION DE CLORO DEL CONCRETO.	6
1.5.1. Isotermas de fijación del Cl^-	6
1.5.2. Modelo lineal.	7
1.5.3. Modelo de Langmuir.	7
1.6. CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO	8
2. MODELO MATEMATICO DE DIFUSION	10
2.1. PLANTEAMIENTO DEL MODELO.	10
2.2. CONSIDERACIONES DEL MODELO DE SIMULACION	13
2.3. APLICACIÓN DEL MODELO EN FEMLAB	13
2.4. DETERMINACION DEL TIEMPO DE DESPASIVACION	15

3. VALIDACION DEL MODELO	16
3.1 PRIMER CASO DE SIMULACIÓN	16
3.2 DETERMINACION DE TIEMPOS DE DESPASIVACION.	19
3.3 SEGUNDO CASO DE SIMULACION	21
3.4 DETERMINACION DE TIEMPOS DE DESPASIVACION.	22
CONCLUSIONES	24
BIBLIOGRAFIA	25
ANEXOS	27

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales compuestos del cemento portland.	2
Tabla 2. Compuestos de los diferentes tipos de cemento portland.	3
Tabla 3. Principales fuentes del Ion Cl ⁻ .	5
Tabla 4. Factores del coeficiente de difusión actual.	12
Tabla 5. Principales características de la simulación en FEMLAB.	13
Tabla 6. Variables de entrada del modelo.	15
Tabla 7. Variables de Entrada del primer caso de simulación.	16
Tabla 8. Variables de Entrada del segundo caso de simulación.	21

LISTA DE FIGURAS Y GRAFICOS

Figura 1. Ion Cl- dentro de una estructura de concreto.	7
Figura 2: Esquema del sistema de ecuaciones del modelo.	12
Grafico1. Primer caso simulación a 30, 45 y 60 días. $a/c=0.4$.	17
Grafico 2. Primer caso simulación a 30, 45 y 60 días. $a/c=0.5$.	18
Grafico 3. Primer caso simulación a 30, 45 y 60 días. $a/c=0.6$.	18
Grafico 4. Tiempos de Despasivación. Primer caso de simulación.	20
Grafico 5. Segundo Caso de Simulación.	22
Grafico 6. Tiempo de Despasivación. Segundo Caso.	23

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. VALORES DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO	27
ANEXO 2. FICHEROS	28
ANEXO 3. GRAFICOS PRIMER CASO SIMULACION	31
ANEXO 4. FOTOGRAFÍAS DEL PROYECTO DE DETERMINACIÓN DEL CLORUROS REALIZADO POR EL GIC.	35

RESUMEN

TITULO: MODELAMIENTO DE LA DIFUSION DEL Cl^- EN EL CONCRETO REFORZADO EN AMBIENTES MARINOS HASTA LA DESPASIVACION DEL ACERO, POR ELEMENTOS FINITOS*

AUTOR: CASTELLANOS RUEDA, Cesar Augusto**

PALABRAS CLAVES: Difusión, ion cloruro, concreto reforzado

RESUMEN:

La naturaleza altamente alcalina del concreto promueve la formación de una capa de óxido pasivante alrededor del acero, protegiéndolo de la acción degradante del oxígeno e imposibilitando las reacciones de corrosión. Si la estructura de concreto se encuentra en ambientes marinos, se verá afectada por el ingreso del ion cloruro y la consecuente despasivación del acero al alcanzar una concentración crítica del 0,2 al 2%.

La simulación del proceso de difusión a partir de la segunda ley de Fick, permite conocer el perfil de concentración del ion cloruro en una estructura de concreto en un tiempo determinado, por lo tanto, se puede estimar el tiempo necesario para que este alcance la concentración umbral para producir la despasivación del acero de refuerzo.

En este trabajo, se simuló un modelo de difusión en el que se tiene en cuenta diferentes factores como la relación agua-cemento, temperatura, densidad y capacidad de fijación de cloro del concreto y se validó con los resultados obtenidos en un proyecto realizado por el Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial De Santander y parte de los resultados de un informe realizado por una empresa de inspección en el muelle de la base naval de la bahía de Málaga.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería Química. Directores: PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros. MsC Hugo Armando Estupiñan Duran.

ABSTRACT

TITLE: MODELING OF THE Cl^- DIFFUSION IN THE REINFORCED CONCRETE IN MARINE ENVIRONMENTS UNTIL THE DIS-PASSIVATION OF THE STEEL, FOR FINITE ELEMENTS *

AUTHOR: CASTELLANOS RUEDA, Cesar Augusto**

KEY WORDS: Diffusion, ion chloride, reinforced concrete

ABSTRACT:

The highly alkaline nature of concrete promotes the formation of a passivating layer of oxide around the steel, protecting it from the degrading action of oxygen and disabling reactions of corrosion. If the concrete structure is found in marine environments is affected by the entry of chloride ion and the consequent despasivación steel reaching a critical concentration from 0.2 to 2%.

The simulation of the diffusion process based on Fick's second law, allows to know the concentration profile of chloride ion in a concrete structure in a given time, therefore, it is possible to estimate the time required to reach this threshold concentration to produce the reinforcement steel dis-passivation.

In this paper, It was simulated a diffusion model that takes into account various factors such as water-cement ratio, temperature, density and capacity of chloride-binding concrete and it was validated with the results obtained in a project undertaken by the Corrosion Research Group of the *Universidad Industrial de Santander* and with some fragments of a report made by a inspection company in the naval base quay in the Bay of Malaga.

* Degree Work

** Faculty of Physical Chemistry Engineering. Chemical Engineering. Directors: PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros. MSc Hugo Armando Estupiñan Duran.

INTRODUCCION

Normalmente, el acero de refuerzo de una estructura de hormigón se encuentra protegido por una capa de óxido formada por la elevada alcalinidad del concreto. Si esta estructura se encuentra en ambientes marinos, se verá afectada por el ingreso del ion Cl^- y la consecuente despasivación de una parte de la capa de óxido protectora al aumentar la concentración del ion Cl^- .

Una vez perdida esta protección se inician los procesos de corrosión, cuyos productos se acumulan paulatinamente, creando tensiones capaces de fisurar o inclusive desprender parte de la estructura de concreto. También se genera una disminución del diámetro efectivo del acero, reduciendo las propiedades de compresión y tensión del concreto reforzado.

La simulación del fenómeno de la difusión como el principal mecanismo de transporte del ion Cl^- de una estructura de concreto reforzado permite calcular a partir pocos datos, una estimación de la concentración del Cl^- en cualquier punto de la matriz de concreto y estimar el tiempo en que se alcanzará la concentración necesaria para despasivar el acero de refuerzo.

1. CONCEPTOS TEORICOS

1.1 CONCRETO DE CEMENTO PORTLAND. [11]

Los cementos Portland están compuestos principalmente de tres óxidos: SiO₂, CaO (cal), Al₂O₃ (alúmina), con pequeñas cantidades de MgO, SO₃ y Fe₂O₃. Los cementos no son simples mezclas de estos óxidos, sino combinaciones de las mezclas de los óxidos básicos. En la tabla 1, se relacionan los 4 compuestos principales.

TIPO DE CEMENTO	COMPOSICION OXIDOS	ABREVIATURA
Silicato tricalcico	3 CaO-SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicalcico	2 CaO-SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricalcico	3 CaO-Al ₂ O ₃	C ₃ A
Aluminoferrita tricalcica	4 CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Tabla 1. Principales compuestos del cemento portland [11]

Dependiendo de su composición química los cementos Portland se clasifican principalmente en 5 tipos; con el fin de satisfacer diferentes requisitos técnicos específicos, como la velocidad de reacción, calor liberado, propiedades mecánicas etc. La tabla 2 relaciona los porcentajes de los compuestos presentes y una breve descripción de cada tipo de cemento.

1.2. CONCRETO REFORZADO [11]

El concreto reforzado combina de forma eficiente las características de resistencia a la compresión del concreto con la alta resistencia a la tensión del acero lo que lo hace uno de los principales materiales de construcción. Presenta una ventaja indiscutible frente a otros materiales de construcción como su adaptación para moldearse a diferentes formas, la resistencia al fuego y además, puede competir económicamente con el acero.

Tabla 2. Compuestos de los diferentes tipos de cemento Portland. [11]

TIPO DE CEMENTO	C ₃ S %	C ₂ S %	C ₃ A %	C ₄ AF %	DESCRIPCION
1. NORMAL	45	27	11	8	Ordinario, no se requieren propiedades específicas.
2. MODIFICADO	44	31	7	13	Resistencia a sulfatos, menor calor de hidratación
3. ELEVADA RESISTENCIA INICIAL	53	19	10	7	Elevada resistencia inicial, endurecimiento rápido
4. BAJO CALOR	20	52	6	14	Calor de hidratación mínimo
5. RESISTENTE A SULFATOS	38	43	4	8	Alta resistencia a sulfatos

1.2.1. Acero de refuerzo [6]

El acero para reforzar el concreto se utiliza en distintas formas; la más común es la barra o varilla que se fabrica tanto de acero laminado en caliente, como de acero trabajado en frío. Los diámetros usuales de barras producidas varían de ¼ pulg. a 3/16 pulg o inclusive más grandes en casos especiales. Todas las barras tienen corrugaciones en la superficie para mejorar su adherencia al concreto.

1.2.2. Pasivación del acero de refuerzo.

La naturaleza altamente alcalina del concreto (pH ≈ 13) promueve la formación de una pequeña capa de óxido (capa pasivante) alrededor de la armadura protegiéndola de la acción degradante del oxígeno, evitando la disolución del (Fe) en las zonas anódicas, imposibilitando las reacciones de corrosión aunque se cumplan las condiciones necesarias de presencia de humedad y oxígeno [1].

Esta capa pasivante se mantendrá estable siempre en cuando las condiciones de alcalinidad del concreto sean constantes. Este elevado valor del pH solo desciende en casos excepcionales, como procesos de carbonatación o ataques

por ácidos. [18] No obstante, en presencia del ión cloruro, no es necesario que se produzca una disminución del pH para que se destruya la capa pasivante, ya que ésta desaparece para un nivel de concentración crítico de Cl. [12]. Superado este nivel de concentración la capa pasivante se vuelve inestable y se destruye en pequeñas áreas permitiendo el inicio de la corrosión del acero.

1.2.3. Nivel umbral de cloruros.

El nivel umbral de cloruros, es la concentración crítica necesaria para que se produzca la despasivación local de la capa de óxido protectora del acero de refuerzo y depende de diferentes factores como:

- Relación agua cemento y tipo de cemento
- Capacidad de fijación de cloruros
- pH de la solución poro.
- Condiciones ambientales.
- Carbonatación

Generalmente los valores críticos de concentración se encuentran entre 0.2% y 2% para concretos no carbonatados. [12, 5, 9, 3].

1.3. MECANISMOS DE INGRESO Y TRANSPORTE DEL ION CLORURO

El ion Cl⁻ puede estar presente en la estructura de concreto desde su fabricación o en el medio ambiente exterior. En la tabla 3 se relacionan las principales fuentes del Ion Cl⁻ [2].

Tabla 3. Principales fuentes del Ion Cl⁻.

DENTRO DEL CONCRETO	DESDE EL MEDIO AMBIENTE EXTERIOR
Adición de aceleradores de fraguado (CaCl ₂)	Ambientes Marinos
Uso de agua de mar en la mezcla de concreto	Sales de des-hielo
Agregados contaminados	Ambientes corrosivos

Si la estructura de concreto se encuentra por debajo del nivel del mar, donde la concentración de Cl⁻ es aproximadamente constante con el tiempo, el transporte del Cl⁻ es prácticamente por difusión. Por el contrario, si la estructura se encuentra en la zona de salpicadura, los iones pueden entrar o salir de la estructura de concreto, debido a diferentes factores ambientales que afectan el transporte del Cl⁻, como las aguas lluvias, que pueden lavar la superficie de la estructura, arrastrando parte de los iones. El sol puede evaporar parte de la humedad del concreto, aumentando la concentración superficial del Cl⁻. [9].

1.3.1. Absorción capilar [9]

La absorción capilar consiste en la captación del agua junto a las especies disueltas en ella, debido a las fuerzas capilares de los poros de la estructura de concreto ubicadas en zonas costeras o expuestas a sales de des-hielo.

1.3.2. Efecto mecha [9].

El efecto mecha es la combinación de absorción de agua en una cara de la estructura en contacto con humedad y la difusión de vapor de agua en otra cara expuesta al medio ambiente. Las especies disueltas se transportan de la zona húmeda a la seca, formándose cristales de sal dentro de la estructura.

1.3.3. Difusión [8, 4].

La difusión es el principal mecanismo de transporte del Cl⁻ dentro del concreto, debido al gradiente de concentración entre la superficie de la estructura y el

interior. Este proceso solo es significativo cuando la estructura de concreto esta cercana o completamente saturada de agua.

1.4. CUANTIFICACION DEL ION Cl^-

En una estructura de concreto el Cl^- puede estar presente de dos formas; como Cl^- fijo, cuando esta unido física o químicamente a los componentes del concreto y no participan en los procesos de transporte; y la otra forma es como Cl^- libre, proveniente principalmente del exterior de la estructura con la posibilidad de difundir atreves de los poros del concreto [4].

Tuutti [16] afirma que solamente el Cl^- libre participa en los procesos de despasivación y corrosión del acero de refuerzo de la estructura de concreto.

Aunque los Cl^- fijos se encuentra enlazados, inmóviles y no participan en los procesos de corrosión, ejercen una gran influencia en los procesos de transporte de los Cl^- libres.

1.5. CAPACIDAD DE FIJACION DE CLORO DEL CONCRETO [9]

Se entiende por fijación del cloro la capacidad del concreto de retener en la fase solida los iones Cl^- libres presentes en la solución poro hasta que, bajo ciertas condiciones, la concentración de Cl^- libres y Cl^- fijos alcancen un equilibrio. La figura 1 representa los Cl^- fijos, libres y los fijados por el concreto. El proceso de fijación de cloro ayuda a retardar los efectos de corrosión del acero de refuerzo al disminuir la concentración de Cl^- libre que difunden por el concreto.

1.5.1. Isotermas de fijación del Cl^-

Las isotermas de fijación del Cl^- describen la relación entre los Cl^- libres (C_f) y los Cl^- fijos (C_b) a una temperatura dada y dependen de las características del concreto como su composición, relación agua cemento y pH. [15, 13].

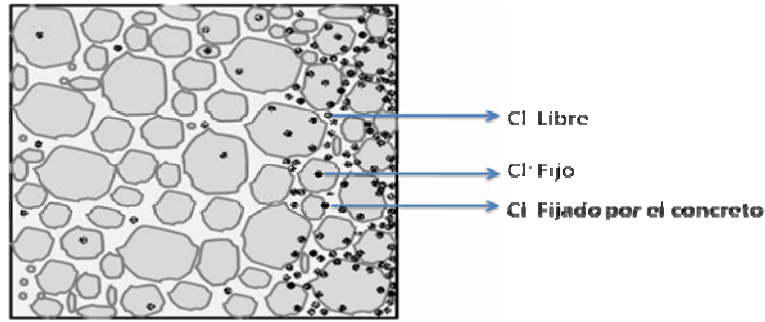


Figura 1. Ion Cl- dentro de una estructura de concreto.

1.5.2. Modelo lineal

Tutti [16] propone un modelo basado en una relación lineal entre el C_b y el C_f válido para concentraciones menores de 20 g/L de C_f .

$$C_b = \alpha \cdot C_f \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial C_f} = \alpha \quad (1.1)$$

Donde α es una constante que depende de la relación agua cemento y $\frac{\partial C_b}{\partial C_f}$ es la capacidad de fijación del concreto.

1.5.3. Modelo de Langmuir [15]

El modelo de Langmuir indica que a altas concentraciones de iones Cl^- libres todos los posibles sitios de absorción están ocupados, por lo que los efectos de fijación en este punto tienden a cero.

$$C_b = \frac{\alpha \cdot C_f}{1 + \beta \cdot C_f} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial C_f} = \frac{\alpha}{(1 + \beta \cdot C_f)^2} \quad (2.1)$$

Donde α y β son constantes sin significado físico que depende de la relación agua cemento.

1.6. CORROSION DEL ACERO DE REFUERZO

Una vez se produzca una ruptura en la capa pasiva, puede iniciar el proceso de corrosión, que será el mismo sin importar que produzca la despasivación, formándose zonas anódicas y catódicas, conectadas por el agua presente en los poros. Las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en el ánodo y en el cátodo respectivamente se presentan a continuación:

- Reacción anódica: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$
- Reacción catódica: $2e^{-} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2(OH)^{-}$

Los dos electrones liberados en la reacción anódica deben ser consumidos necesariamente por la reacción catódica, por lo tanto, para que estas dos reacciones tengan lugar, deben contar con la presencia de agua y oxígeno.

Los iones OH^{-} producidos en la segunda reacción, aumentan la alcalinidad del concreto en la zona catódica, reforzando localmente la capa pasivante. Los iones Fe^{2+} que se liberan del acero en la reacción anódica propician las siguientes reacciones:

- Hidróxido de hierro $Fe^{2+} + 2(OH)^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$
- Óxido férrico $4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$
- Óxido férrico hidratado $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O$

El ion Cl⁻, una vez se destruya parte de la capa pasivante, actúa como catalizador en los procesos de corrosión, formando un producto intermedio de cloruro de hierro:

- Cloruro de hierro $Fe^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow FeCl_2$
- Hidróxido de hierro $FeCl_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl$

El volumen de los productos de las reacciones anteriores es superior al acero que reemplaza, generando tensiones dentro del hormigón que rodea a la armadura llegando a provocar fisuras e incluso el desprendimiento de la estructura de hormigón de la armadura. [5, 10].

2. MODELO MATEMATICO DE DIFUSION

2.1. PLANTEAMIENTO DEL MODELO.

La difusión es el principal mecanismo de transporte del ion Cl^- dentro de una estructura de concreto saturada. Este proceso de difusión es descrito por la primera ley de Fick.

$$J_c = -w \cdot D_c \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (3)$$

Donde la tasa de transferencia J_c de iones Cl^- es proporcional, y en sentido contrario, al gradiente de la concentración $\frac{\partial C_f}{\partial x}$, D_c es el coeficiente de difusión y w es el contenido de humedad del concreto.

Aplicando la ley de la conservación de la materia al Cl^- en un concreto saturado.

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = - \frac{\partial J_c}{\partial x} \quad (4)$$

Donde C_t es la concentración total del Ion Cl^- y t es el tiempo. Reemplazando la ecuación (4) en (3) se obtiene una ecuación que gobierna el transporte por difusión del ion Cl^- en una estructura de concreto saturada (Segunda ley de Fick).

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[w \cdot D_c \frac{\partial C_f}{\partial x} \right] \quad (5)$$

Esta ecuación expresa el cambio de la concentración total del Cl^- en el tiempo $\frac{\partial C_t}{\partial t}$, en función del gradiente de concentración de los iones Cl^- libres $\frac{\partial C_f}{\partial x}$.

La suma total entre los iones Cl⁻ libres (C_f) y los iones Cl⁻ fijos (C_b) es.

$$C_t = C_b + w \cdot C_f \quad (6)$$

Remplazando (6) en (5) se obtiene:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[Dc^* \frac{\partial C_f}{\partial x} \right] \quad (7)$$

Donde:

$$Dc^* = \frac{Dc}{1 + \frac{w}{w} \frac{\partial C_b}{\partial C_f}} \quad (8)$$

La ecuación (7) es una modificación a la segunda ley de Fick, teniendo en cuenta los efectos de la fijación del Cl⁻ libre del concreto. Dc^* es el coeficiente de difusión efectivo, que es menor que el coeficiente de difusión actual Dc . El factor de fijación $\frac{\partial C_b}{\partial C_f}$ se calcula a partir del modelo isoterma de fijación de cloruros.

El coeficiente de difusión actual Dc puede ser calculado a partir de una expresión multifactorial que tenga en cuenta los factores que influyen en la difusión del Cl⁻.

$$D_c = D_{c,0} \cdot F_1(C_f) \cdot F_2(t) \cdot F_3(T) \quad (9)$$

Donde $D_{c,0}$ es el coeficiente de difusión de referencia cuando los demás factores tienen un valor de 1; $F_1(C_f)$ representa los efectos de la concentración del Cl⁻ libre en la difusión; $F_2(t)$ denota la influencia de la edad del concreto y $F_3(T)$ una modificación de Ley de Arrhenius, indica la influencia de la temperatura en los procesos de difusión. [4, 14]

La tabla 4 relaciona los factores de la ecuación 9, con sus respectivas expresiones y la figura 2 representa el sistema de ecuaciones planteado.

Con el fin de resolver la ecuación diferencial parcial (7) del sistema de ecuaciones del modelo de difusión, se utilizó el software FEMLAB 2.3, una herramienta de modelado y simulación de MATLAB 6.5.

Tabla 4. Factores del coeficiente de difusión actual.

FACTOR	ECUACION	DEPENDENCIA
$D_{c,t}$	$\log_{10}(D_{c,t}) = \phi \cdot (a/c) - 13.84$ (10)	Relación agua- cemento
$F_2(t)$	$F_2(t) = \left(\frac{t-t_0}{t}\right)^m$ (11)	Edad del concreto (tiempo)
$F_1(C_f)$	$F_1(C_f) = 1 - k \cdot C_f^D$ (12)	Contenido local de C_f
$F_3(T)$	$F_3(T) = \text{EXP} \left[\frac{E_a}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right] \right]$ (13)	Temperatura

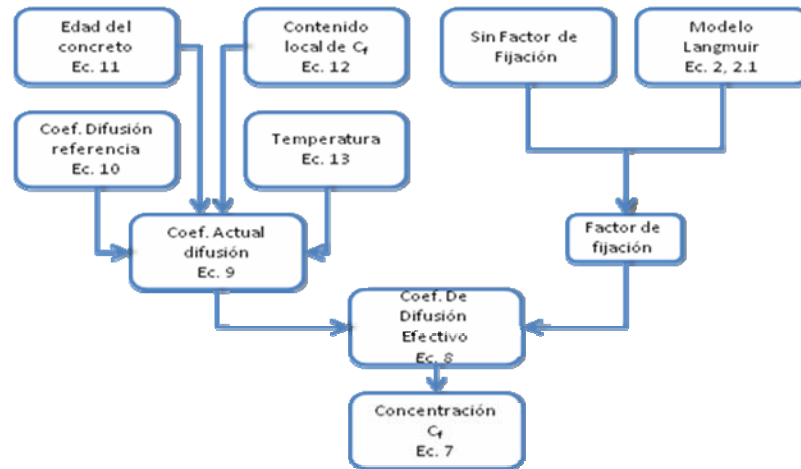


Figura 2: Esquema del sistema de ecuaciones del modelo.

2.2. CONSIDERACIONES DEL MODELO DE SIMULACION

A continuación se nombran las consideraciones más importantes del modelo de difusión planteado en el numeral anterior.

- Concentración superficial de Cl^- constante en todo el tiempo de simulación.
- Difusión, como único mecanismo de transporte.
- Estructura de concreto homogénea y completamente saturada.

Aunque existen diferentes métodos de transporte del ion Cl^- , la difusión es el principal mecanismo de transporte a través de la matriz de concreto. La existencia de un gradiente de concentración es la fuerza impulsora de este proceso.

El transporte de humedad dentro del concreto es un factor que afecta los procesos de penetración del Cl^- . Sin embargo, la falta de modelos numéricos que cuantifiquen estos efectos, evitan la posibilidad de asumir saturación parcial de humedad dentro de la estructura de concreto. [4]

2.3. APLICACIÓN DEL MODELO EN FEMLAB

FEMLAB es una herramienta de modelación y simulación de fenómenos físicos descritos por ecuaciones diferenciales parciales, utilizando el método de elementos finitos. [8] La herramienta “Physics Mode” de FEMLAB, dispone de una aplicación dedicada a los procesos de difusión. La tabla 5 contiene las características seleccionadas del entorno de simulación.

Tabla 5. Principales características de la simulación en FEMLAB.

Physics Mode	Diffusion, Time Dependet
Solution Form	Coefficient
Dimension	2D

“Physics Mode: Diffusion, Time Dependet” carga la librería de difusión de FEMLAB con una aplicación de la segunda ley de Fick. “Solution Form: Coefficient” permite la entrada de datos en forma de coeficientes.

La ecuación diferencial parcial (7) está definida en términos de una dimensión $\frac{\partial C_T}{\partial x}$, es decir, calcula la concentración del Cl⁻ a un valor de profundidad x en un

tiempo dado, la simulación en 2D permite observar el frente de difusión a través de la matriz de concreto, obteniendo los mismos resultados para un mismo valor de profundidad.

Los valores de los parámetros del sistema de ecuaciones del modelo de difusión se describen en el anexo 1, estos valores se introducen en un archivo de ficheros de comando denominado “*constantes.m*” junto con la ecuación (13), ya que se asume que la temperatura es constante en toda la simulación, y la ecuación (10), que solo depende de la relación agua cemento. Este fichero debe ejecutarse en el “*Command Window*” de MATLAB antes de realizar la simulación.

La ecuación (11) es dependiente del tiempo, por lo que se programó una función llamada “*f2.m*” para evaluar esta ecuación en cada paso de la simulación. Este archivo se encuentra en el anexo 2 junto con el archivo “*constantes.m*”.

La función “*f2.m*” se ejecuta desde la opción de FEMLAB “*add/edit Expressions*” donde también se introducen las ecuaciones (9) y (12) y el factor de fijación, ecuación (2.1) o un valor de cero, para la simulación sin estos efectos.

Una vez dibujada la sección longitudinal de la probeta y la varilla de refuerzo, con el fin de observar el frente de difusión del Cl⁻ atreves de la matriz de concreto, se procede a especificar las condiciones en los bordes, es decir, si están aislados o en contacto con un ambiente de Cl⁻.

En la tabla 6, se listan las variables de entrada del modelo de simulación con sus respectivas unidades.

Tabla 6. Variables de entrada del modelo.

	Variables	Unidad
Entrada	Concentración de Cl ⁻ del medio	Kg/m ³
	Relación agua cemento	
	Geometría de la probeta	m
	Densidad concreto	Kg/m ³
	Tiempo de simulación	Años o días
Salida	Perfil Concentración Cl ⁻	Kg/m ³ sln. poro
	Coeficiente de difusión	m ² /(tiempo)
	Tiempo de despasivación	Días - años

A excepción de la geometría de la probeta, que debe dibujarse en “*Draw Mode*” en FEMLAB, los valores de las variables de entrada se especifican en el “*Command Window*” de MATLAB, una vez ejecutado el fichero “*constantes.m*”.

2.4. DETERMINACION DEL TIEMPO DE DESPASIVACION

Una vez el Cl⁻ ha ingresado a la matriz de concreto, empieza acumularse en la superficie de la varilla de refuerzo. El tiempo en que el Cl⁻ alcance la concentración umbral para la despasivación del acero se determina realizando un grafico, concentración contra tiempo, en un punto objetivo localizado en la vecindad de la varilla.

Se programó un fichero llamado “*tdesp*” con el fin de generar un grafico concentración contra tiempo del punto dibujado en la vecindad de la varilla y entregar como resultado el tiempo, ya sea en días o en años, para que se alcance la concentración umbral. Este archivo se encuentra en el anexo 2.

3. VALIDACION DEL MODELO

El modelo de difusión del ion Cl^- propuesto en este trabajo, se validó con un proyecto realizado por el GIC. (Grupo de Investigación en Corrosión) de la Universidad Industrial De Santander y parte de los resultados de un informe realizado por una empresa de inspección en el muelle de la base naval de la bahía de Málaga.

A partir de las variables descritas anteriormente en la tabla 6, se obtuvieron perfiles de concentración de Cl^- libre a diferentes valores de tiempo y el tiempo necesario para que la concentración del Cl^- alcance el valor umbral de despasivación.

3.1. PRIMER CASO DE SIMULACIÓN

La tabla 7 presenta los valores de las variables de entrada para el proyecto de grado realizados en el GIC [7] en el que se prepararon probetas de concreto para el estudio y la determinación del coeficiente de difusión, analizando el porcentaje de cloro libre existente a diferentes profundidades en periodos de tiempo de 30, 45 y 60 días con relaciones agua-cemento de 0.4, 0.5 y 0.6.

Tabla 7. Variables de Entrada del primer caso de simulación.

Variables Entrada	Valor
Concentración de Cl^- del medio	30 Kg/m^3
Relación agua cemento	0.4, 0.5, 0.6
Geometría de la probeta 2D	0.15m – 0.07m
	2106 Kg/m^3
Densidad concreto	2083 Kg/m^3
	2034 Kg/m^3
Tiempo de simulación	30, 45, 60 días

El corte longitudinal de la probeta cilíndrica y el mallado para realizar el método de elementos finitos se observa en el anexo 3, calculando simultáneamente el modelo isoterma de fijación de Langmuir, el modelo Lineal y con factor de fijación igual a cero. Cada geometría consta de 5 puntos ubicados a la misma distancia en que fueron tomadas las muestras en el proyecto original, con el fin de obtener datos de concentración a 5, 15, 25, 35 y 45 centímetros. Únicamente los bordes de la cara superior están expuestos a una solución 3% de sal. Las imágenes de esta prueba se encuentran en el Anexo 4.

Los gráficos 1, 2 y 3 relacionan los resultados obtenidos en la simulación con las mediciones de concentración del ión del Cl⁻ total calculados por el GIC, en periodos de 30, 45 y 60 días, a una relación agua – cemento de 0.4, 05 y 0.6.

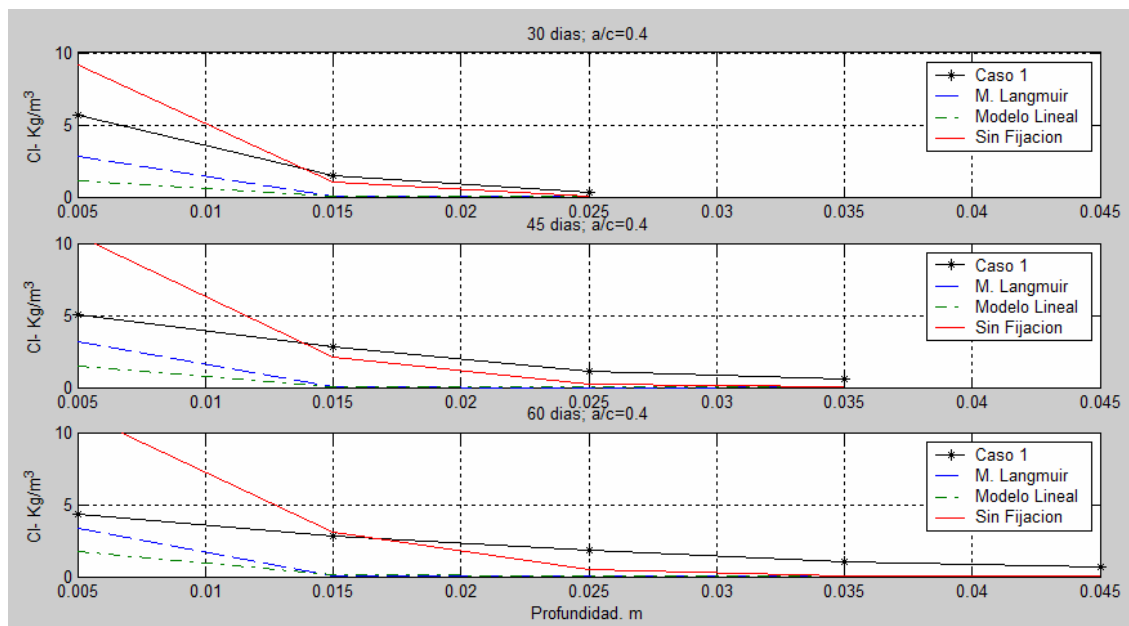


Grafico 1. Primer caso de simulación

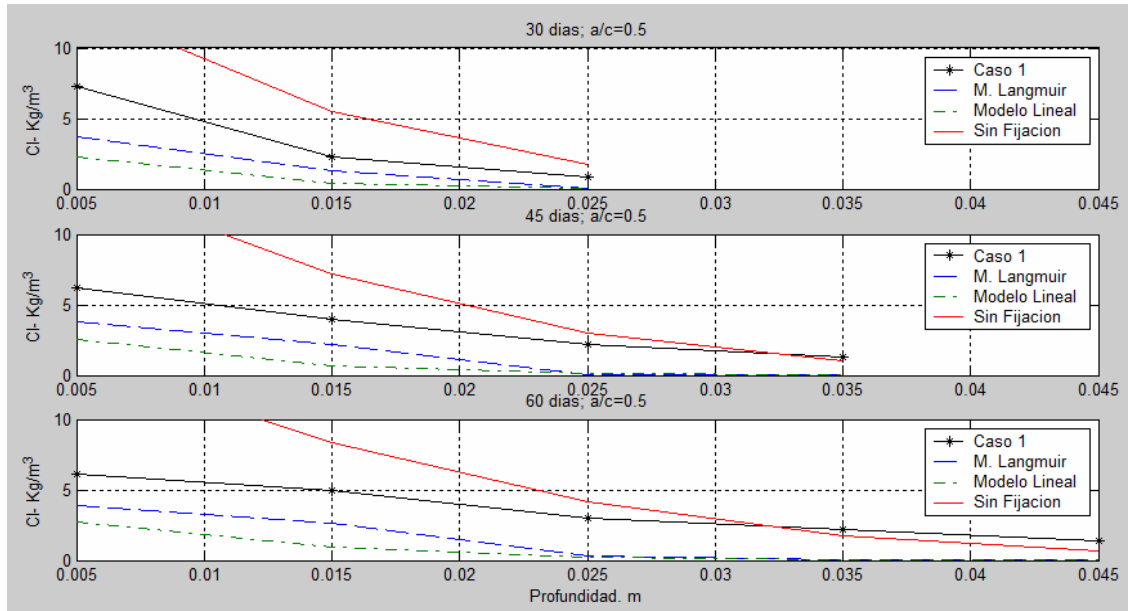


Grafico 2. Primer caso de simulación a 30, 45 y 60 días. Relación $a/c=0.5$

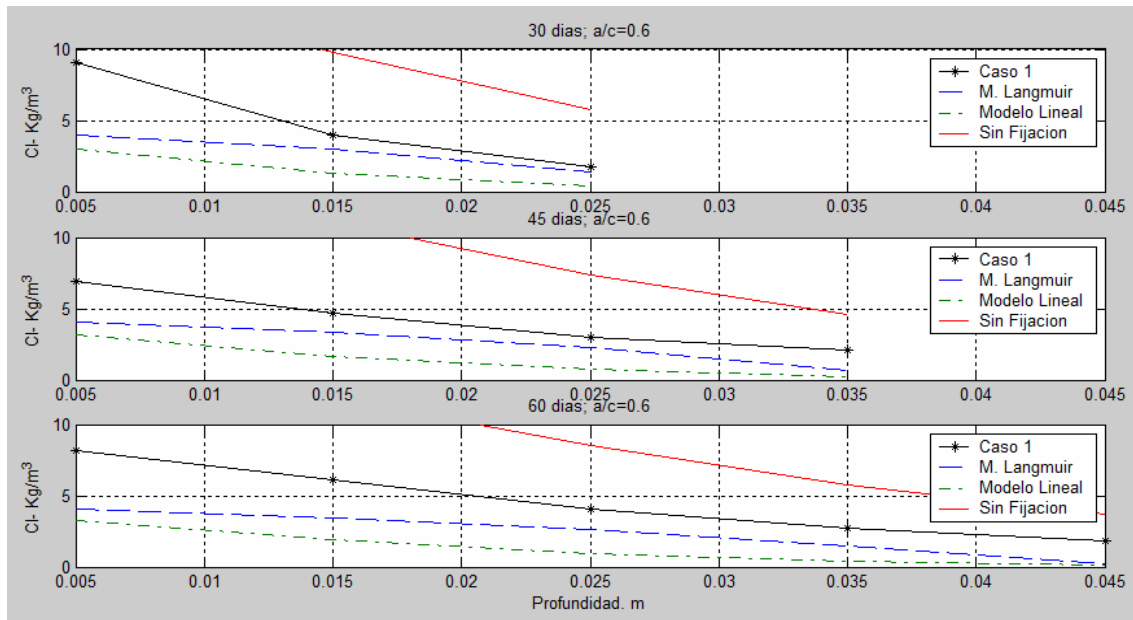


Grafico 3. Primer caso de simulación a 30, 45 y 60 días. Relación $a/c=0.6$

Las consideraciones del modelo de simulación de difusión como único mecanismo de transporte y una estructura de concreto completamente saturada y homogénea se ven reflejadas en los valores de los primeros centímetros de los gráficos anteriores. Ya que el transporte de humedad por la matriz de concreto y la absorción capilar en la superficie tiene mayor influencia en la entrada del Cl^- a la estructura.

A partir de aproximadamente 1.5 centímetros la simulación con efectos de fijación igual a cero adopta un comportamiento similar a los datos registrados por el primer caso, por lo tanto, se podría esperar que el concreto utilizado en las pruebas no tenga una buena capacidad de fijación de Cl^- libres.

3.2. DETERMINACION DE TIEMPOS DE DESPASIVACION.

El valor del nivel umbral de cloruros se fijó en 0.4% en peso de cemento [3]. La cantidad de cemento utilizado en las probetas de concreto fue de 525 Kg/m^3 [7], calculando a continuación el nivel umbral de cloruros para el primer caso de simulación:

$$\frac{0.4 \cdot 525 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}}{100} = 2.1 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

La sección transversal del acero de refuerzo es representada por un círculo a 10cm de profundidad, así como el punto donde se obtienen los datos de concentración en el tiempo. El grafico 4 contiene los resultados de la estimación de los tiempos de despasivación para las tres relaciones de agua cemento. La geometría de esta simulación puede observarse en el anexo 3.

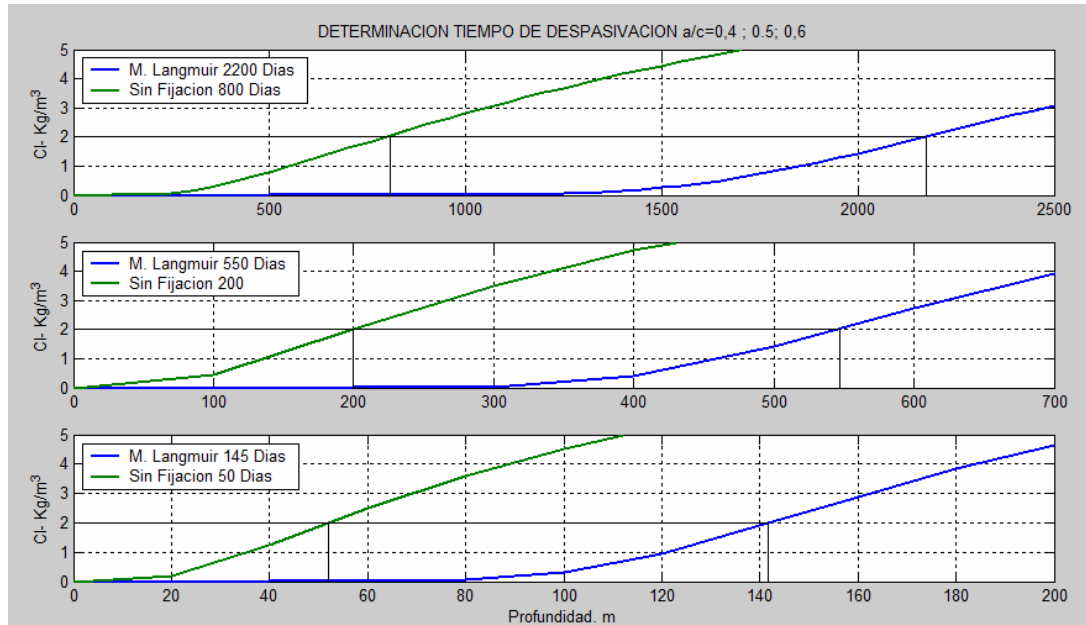


Grafico 4. Tiempos de Despasivación. Primer caso de simulación

Solo se realizó una estimación del tiempo utilizando el modelo de langmuir, ya que con este modelo se presentó mejores resultados en comparación al modelo lineal.

Los tiempos estimados sin utilizar el factor de fijación son considerablemente menores a los estimados con el modelo de Langmuir. Así como los tiempos estimados para las relaciones aumentan al disminuir la relación agua- cemento.

Para el primer caso, la estimación del tiempo debe realizarse con base en el modelo de simulación sin fijación, existiendo una gran probabilidad de despasivación a los 800, 200 y 50 días para las relaciones agua-cemento 0.4, 0.5 y 0.6 respectivamente.

3.3. SEGUNDO CASO DE SIMULACION

Se seleccionaron los resultados obtenidos en la determinación de cloruros de un pilote de soporte del muelle de la bahía de Málaga.

Se desconocen los valores de la geometría de la estructura de concreto, así como la relación agua-cemento. Por lo tanto, se realizó una simulación en una dimensión con relaciones agua- cemento de 0.4, 0.5 y 0.6 con los modelos Lineal y de Langmuir, con el fin de determinar las mejores condiciones de la simulación.

En la tabla 8 se listan los valores de las variables de entrada del segundo caso de simulación y el grafico 5 contiene los resultados obtenidos de la simulación a diferentes condiciones.

Tabla 8. Variables de Entrada del segundo caso de simulación.

Variables Entrada	Valor
Concentración de Cl- del medio	30 Kg/m ³
Relación agua cemento	0.4, 0.5, 0.6
Geometría de la probeta 1D	0.07m
Densidad concreto	2480 Kg/m ³
Edad de la estructura	18 años

Del grafico 5, se puede observar que la relación de agua-cemento de 0.4 es la que más se ajusta al segundo caso, siendo el modelo lineal el que presenta un comportamiento similar después de los 5 centímetros.

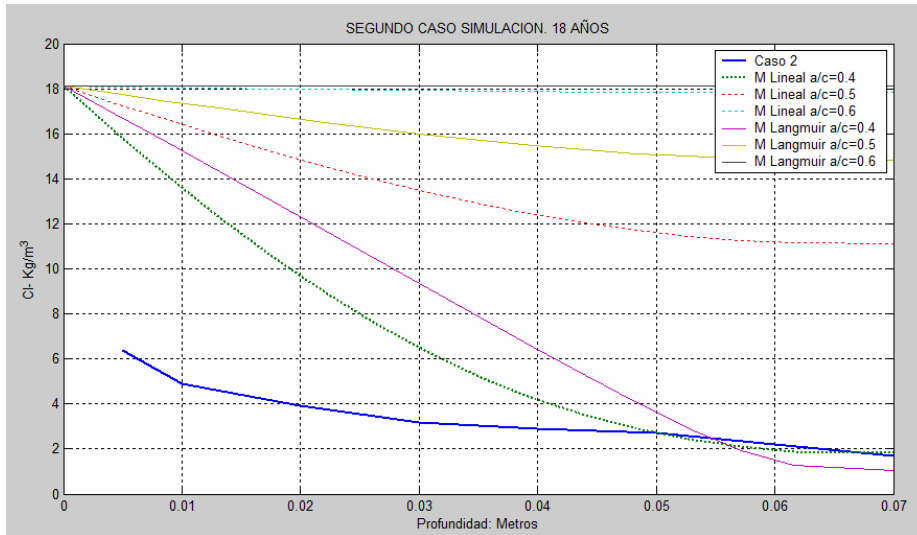


Gráfico 5. Segundo Caso de Simulación.

Considerando que la estructura se encuentra en la costa del océano pacífico, la concentración superficial de Cl^- no es constante debido a los cambios de la marea.

3.4. DETERMINACION DEL TIEMPO DE DESPASIVACION.

A partir de la cantidad de cemento de la estructura de concreto (400 Kg/m^3), valor suministrado por la empresa de inspección, y el valor del nivel umbral de cloruros de 0.4% se determinó la concentración en Kg/m^3 para el umbral.

$$\frac{0.4 \cdot 400 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}}{100} = 1.6 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

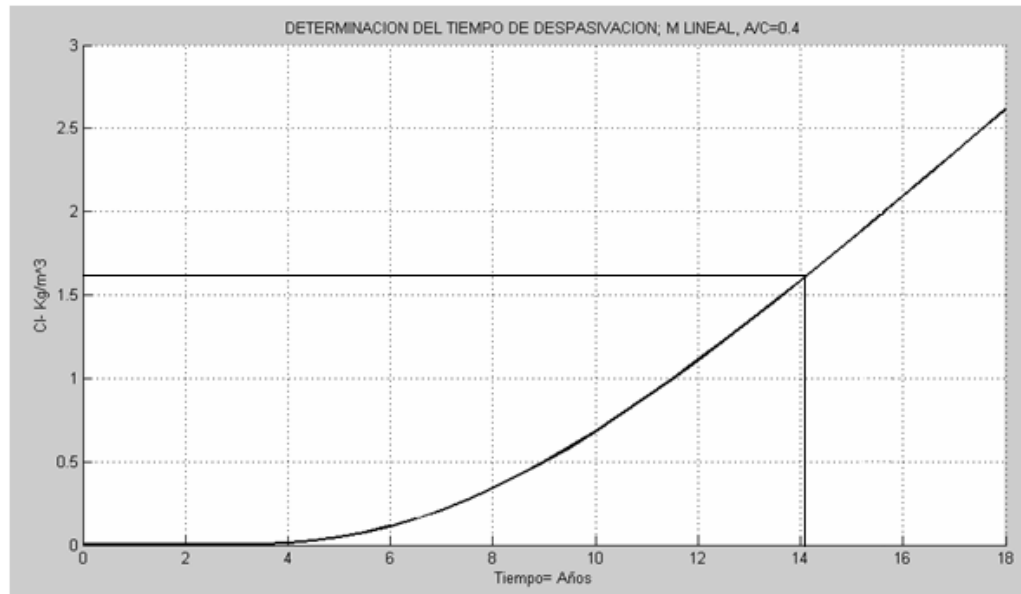


Gráfico 6. Tiempo de Despasivación para el segundo caso.

El tiempo estimado de despasivación calculado por la simulación utilizando el modelo lineal y la relación agua-cemento de 0.4 fue de aproximadamente 14 años, tiempo menor que la edad de la estructura en el momento en que se realizaron las pruebas (18 años).

Cabe anotar que la estructura mostraba una patología de corrosión general y localizada y la empresa de inspección recomendó realizar una rehabilitación.

Los resultados obtenidos en los dos casos de simulación por el modelo planteado en este proyecto son acordes con las simulaciones realizadas por otros estudios de la difusión del ion cloruro en concreto reforzado. [3,4,17,18]

CONCLUSIONES

El modelo planteado permite conocer una estimación del avance del ion Cl^- dentro de una estructura de concreto de una manera rápida y a partir de la relación agua-cemento, densidad del concreto y concentración superficial de Cl^- , convirtiéndolo en una herramienta útil para evaluar el tiempo de vida útil de estructuras de concreto reforzado.

Los resultados obtenidos en los dos casos de simulación, validan el modelo propuesto en este proyecto para profundidades mayores a 1.5 cm. Siempre y cuando se conozcan los valores de las variables de entrada del modelo.

En caso de no conocerse estos valores, el modelo permite la estimación de la relación agua-cemento comparando los resultados de la simulación a diferentes relaciones con los datos de concentración contra profundidad.

El modelo planteado en este proyecto es una herramienta práctica al momento de realizar una evaluación del avance del ion Cl^- a través de una estructura de concreto y para determinar si este ha alcanzado la concentración necesaria para la despasivación del acero de refuerzo o el tiempo aproximado para que esto suceda.

BIBLIOGRAFIA

1. BALTAZAR ZAMORA M.A. Influencia de la condición superficial del acero de refuerzo en la cinética de corrosión en hormigón expuesto en solución de NaCl al 3.5%. Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales. Habana, Cuba, 2006.
2. BROOMFIELD John P. Corrosión of steel in concrete. London and New York. E & FN SPON, 1997. 5-9, 17-18p.
3. BYUNG Hwan Oh. Chloride diffusion and corrosion initiation time of reinforced concrete structures. Proceedings of the International Workshop on Microstructure and Durability to Predict Service Life of Concrete structures -Sapporo, Japan, Feb. 2004.
4. CHEN Dong. Computational framework for durability assessment of reinforced concrete structures under coupled deterioration processes. University Vanderbilt, Tesis Doctoral, 2006. 111, 112p.
5. CORDERO Maricela. Estudio de la vida útil de estructuras de hormigón pretensado frente a corrosión por cloruros. Barcelona, España. Tesis doctoral Universidad Politécnica de Catalunya, 2005. 12-15p.
6. DALZELL J. R. Construcción con bloques de hormigón. Editorial Reverté.
7. Desarrollo metodológico electroquímico de un modelo de predicción de la corrosividad de estructuras de concreto sometidas a los ambientes marinos de las costas del pacífico Colombiano. Grupo de investigación de Corrosión. Universidad Industrial de Santander. 2008
8. FEMLAB, User guide and introduction. Versión 2.3
9. FERREIRA Rui Miguel. Probability based durability analysis of concrete structures in marine environment. Braga, Portugal. University of Minho, 2004. 46-49p.
10. JIMENEZ MONTOYA, P. Hormigón Armado, Editorial Gustavo gili S.A., 1969. tomo 1, 3ª edición. 33p.

11. LARSON T. D. Concretos de Cemento Portland y Asfálticos. McGraw-Hill. 15-17p.
12. PAPADAKIS G. Physicochemical processes and mathematical modeling of concrete chlorination. Chemical Engineering Science, 1996. Vol. 51. No 4. 505-513 p.
13. PÉREZ B. Martín. A study of the effect of chloride binding on service life predictions. Cement and Concrete Research 30. 2000. 1215 – 1223p.
14. PÉREZ B. Martín. Numerical solution of mass transport equation in concrete structures. Computers and structures 79, 2001. 1251-1254p.
15. QIANG Yuan. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review. Construction and Building Materials, Volume 23, Issue 1, January 2009. 1-13p.
16. TUUTTI K. Analysis of pore solution squeezed out of cement and mortar. Nordic Concrete Research, 1982. 1:25. 1–16p.
17. SANTANA LAURA., GONZALEZ MARY Y. Simulación de la difusión de iones cloruro en un elemento de hormigón. Universidad Industrial de Santander. Trabajo de Grado. 2005
18. SHIN C.B., KIM E.K. Modeling of chloride ion ingress in coastal concrete/Cement and Concrete Research, 2002. Vol. 32. 757–762p.

ANEXO 1.

VALORES DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO

PARAMETRO	VALOR	REFERENCIA
E. energía de activación	44600 J/mol – 0.4	[14]
	41800 J/mol – 0.5	
	32000 J/mol – 0.6	
Tref Temperatura de referencia	296 K	[14]
R. Cte gases ideales	8.314 J/mol.K	
k Ecuación 12	8.33	[4]
n Ecuación 12	0.5	[4]
w. Contenido de Humedad concreto	0.08	[4]
a Modelo lineal	0.147	[13]
a Modelo de Langmuir	1.67	[13]
b Modelo de Langmuir	0.21	[13]
tref Tiempo de referencia	1	[14]
m Ecuación 11	0.04 años	[14]
	0.01123 días	

ANEXO 2.

- FICHERO CONSTANTES.M

```
clc
%Relación Agua Cemento
wcr=input('Relación Agua Cemento: ');
%Densidad del concreto
ro=input('Densidad del Concreto Kg/m^3: ');
Concentracion solución acuosa de NaCl, Kg/m^3
cn=input('Concentración Sal en el medio Kg/m^3: ');
cc=cn*(35/58); %Kg Cl/m^3 concreto
% Energia de Activacion

if wcr==0.4
    e=44600; %J/(mol) 0.5
elseif wcr==0.5
    e=41800;
elseif wcr==0.6
    e=32000;
end

%Constantes Gases Ideales
r=8.314; %J/(mol.K)
%Temperatura de referencia
tref=296; %K
%TEmperatura del Concreto
tcon=320; %K
%F4
f4=exp(e/r*(1/tref-1/tcon));
%Coeficiente de difusion de referencia
```

```

clo=(10^(6*wcr-13.84))*(60*60*24);      %m^2/dia
%clo=(10^(6*wcr-13.84))*(60*60*24*365);  %m^2/año
%Constantes de f(1)
k=8.333;
n=0.5;
%Humedad del concreto m^3 humedad/m^3 concreto
w=0.08;
%Modelo Langmuir
a=0.767;
b=0.21;
%modelo lineal
al=0.147;

```

- FICHERO F2.M

```

function [a]=f2(t)
%m=0.04; % años
%m=0.192; % meses
m=0.01123; %dias
a=(1/(t+0.0001))^m;

```

- FICHERO TDESP.M

```

bb=sol.u;
t=sol.tlist;
[to,tf]=size(t);
ca1=0;
for i=1:tf
    ca1(1,i)=bb(6,i);

    if ca1(1,i)>=2
        if ca1(1,i)<=2.15

```

```

        plot([t(1,i),t(1,i)],[ca1(1,i),0],'k');
        tt=num2str(t(1,i));
    end
end
ca1(2,i)=bb(15,i);
if ca1(2,i)>=2
    if ca1(2,i)<=2.15
        plot([t(1,i),t(1,i)],[ca1(2,i),0],'k');
        hold on
        tt1=num2str(t(1,i));
    end
end
ca1(3,i)=t(1,i)
end
cas3=ca1;
plot(t,ca1(1,:),t,ca1(2,:))

title('Tiempo de Despasivacion. a/c=0.4')
ylabel('Cl- Kg/m^3')
xlabel('Tiempo Dias')
grid;

```

ANEXO 3.

Para cada figura, la primera geometría corresponde al modelo de Langmuir, la segunda al modelo lineal y la tercera a la simulación con factor de fijación cero.

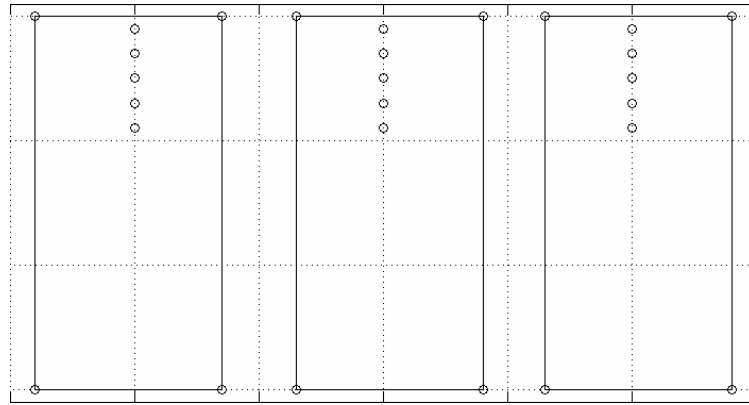


Figura 1. Geometría del primer caso de simulación.

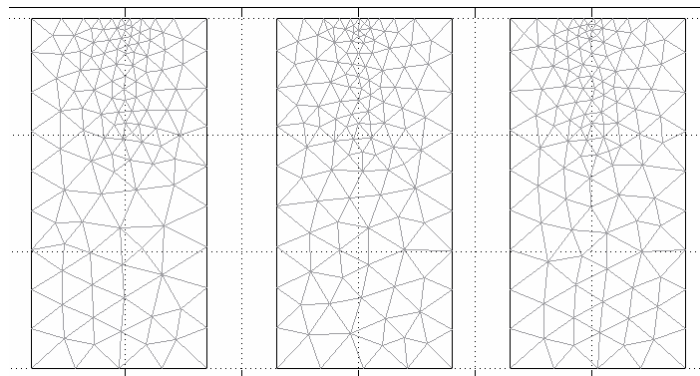


Figura 2. Mallado de las geometrías del primer caso de simulación

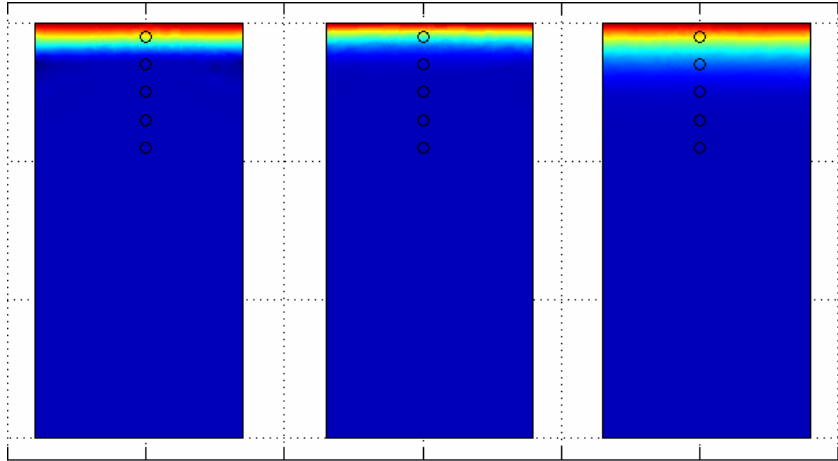


Figura 3. Perfiles de concentración Relación $a/c=0.4$, 60 Días.

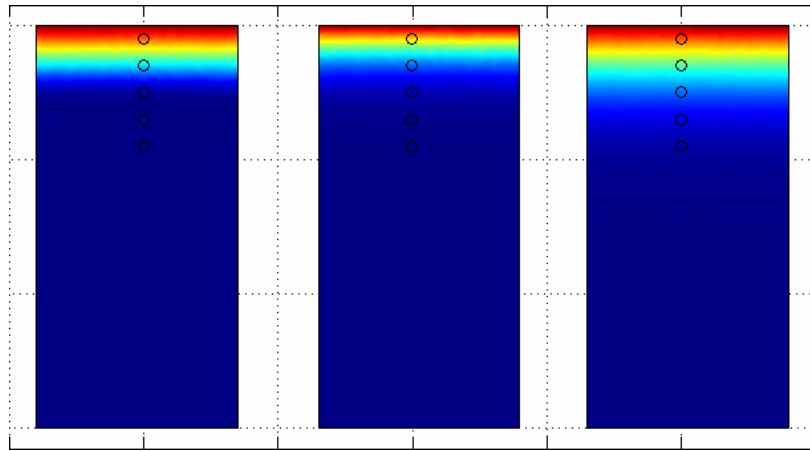


Figura 4. Perfiles de concentración Relación $a/c=0.5$, 60 Días.

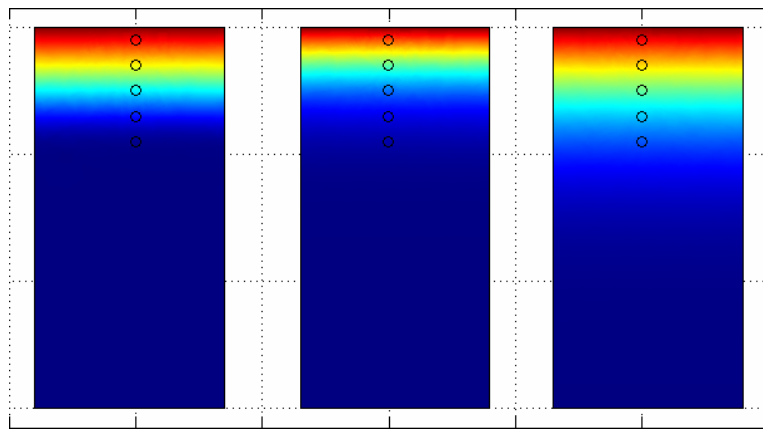


Figura 5. Perfiles de concentración Relación $a/c=0.6$, 60 Días.

Las figuras 6, 7 y 8, representan los perfiles de concentración para la determinación del tiempo de despasivación del primer caso de simulación. En cada figura la primera geometría representa la simulación con el modelo de Langmuir y la segunda con efectos de fijación igual a cero.

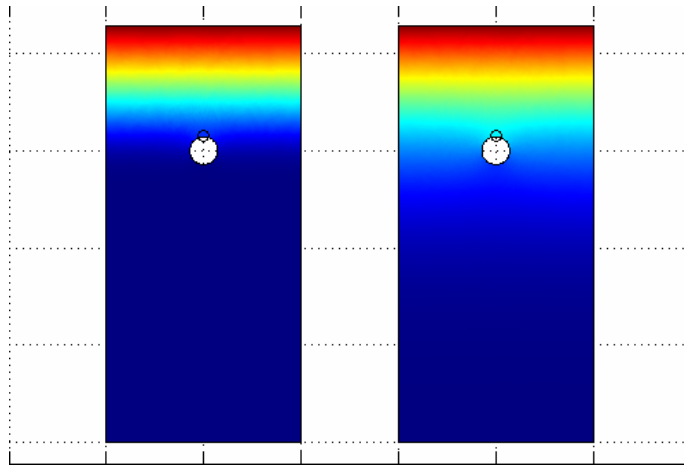


Figura 6. Perfil de concentración. Relación $a/c=0.4$. Tiempo: 2500 días

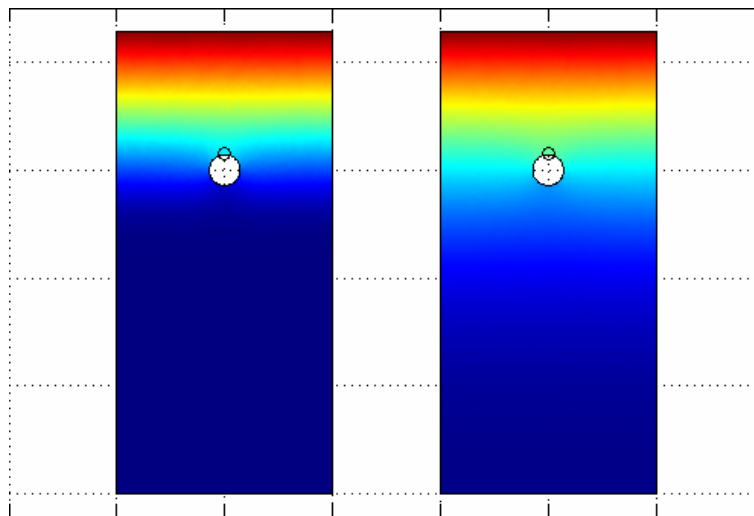


Figura 6. Perfil de concentración. Relación $a/c=0.5$. Tiempo: 700 días

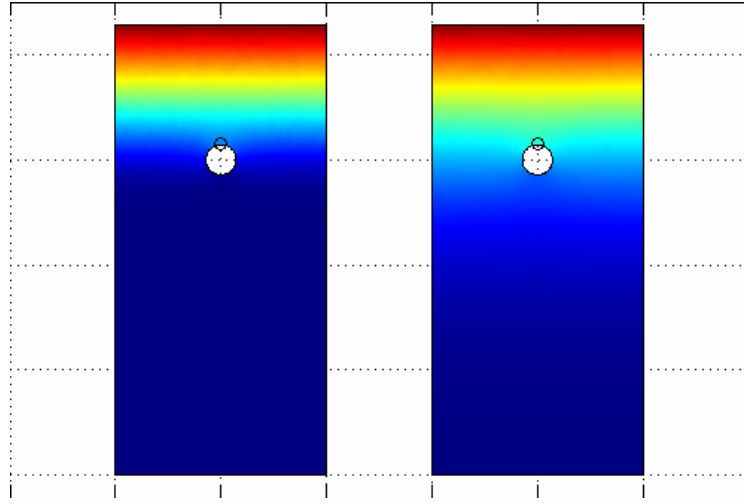


Figura 6. Perfil de concentración. Relación $a/c=0.4$. Tiempo: 200 días

ANEXO 4.

Fotografías del proyecto de determinación del cloruros realizado por el GIC.



Figura 1. Probetas de concreto sumergidas en una solución salina del 3%



a



b

Figura 2. Extracción de muestras a diferentes profundidades