

**MODELADO DE LA DIFUSIÓN DE CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE
CONCRETO REFORZADO EXPUESTAS EN CONDICIONES MARINAS**

ELKIN FERNANDO MEJÍA CHAPARRO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2010

**MODELADO DE LA DIFUSIÓN DE CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE
CONCRETO REFORZADO EXPUESTAS EN CONDICIONES MARINAS**

ELKIN FERNANDO MEJÍA CHAPARRO
Ingeniero Metalúrgico, Investigador

Tesis Para Optar Al Título De Magister En Ingeniería De Materiales

Director
Ph.D, DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA

2010

*A Dios por ser mi guía y mi fortaleza.
A mis padres por su apoyo incondicional. A mis hermanos.
A María Juliana, mi esposa, por creer en mí inclusive
cuando yo mismo no lo hacía y por alentarme cada momento a continuar.
A mi hijo Santiago, el más hermoso y espectacular compañero
y cómplice que el Todopoderoso me ha enviado.*

ELKIN FERNANDO MEJÍA CHAPARRO

AGRADECIMIENTOS

Al ingeniero Darío Yesid Peña Ballesteros, a quien considero mi amigo, por haberme dirigido y aconsejado durante el tiempo de desarrollo de esta investigación y por la paciencia que tuvo durante la misma.

A Colciencias y a la Armada Nacional por la financiación aportada y por el apoyo dado.

Al señor Capitán de Navío (r) Carlos Alberto Torres Torres porque gracias a su gestión se pudo plantear y desarrollar éste estudio.

Al Ingeniero Carlos Arcila, de Sika, por compartir conmigo su vasta experiencia y la información pertinente para iniciar la investigación.

Al Ingeniero Custodio Vázquez, Profesor de la UIS, en quien siempre encontré una fuente de consejos y palabras de apoyo.

Al Ingeniero Hugo Estupiñán, asesor del proyecto, por las recomendaciones y excelentes aportes dados en éste proyecto.

A los ingenieros Willian Sotelo y Edwin Macabeo por la invaluable ayuda prestada.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y a la Coordinación de la Maestría en Ingeniería de Materiales de la UIS por la ayuda prestada y las facilidades dadas al autor de ésta investigación.

A Marcelita y a Dalgy, por convertirse en mis ángeles de la guarda.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS DEL PROYECTO	3
1. PLANTEAMIENTO TEÓRICO DEL PROBLEMA	4
1.1 CONCRETO REFORZADO	4
1.1.1 Composición Del Concreto	5
1.1.2 Deterioro Del Concreto Reforzado	7
1.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	13
1.2.1 Resistencia A La Polarización Lineal (Lpr)	13
1.2.2 Potencial De Media Celda (Hcp)	14
1.2.3 Pulso Galvanostático	14
1.2.4 Extrapolación De Tafel	17
1.2.5 Espectroscopía De Impedancia Electroquímica (Eis) ¹⁶	18
1.2.5.1 Gráfico De Nyquist	23
1.2.5.2 Gráfico De Bode:	23
1.3 MODELOS PROPUESTOS	24
2. METODOLOGÍA	35
2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	35
2.2 TOMA DE MUESTRAS DE CAMPO	35
2.3 FABRICACIÓN DE PROBETAS	36
2.3.1 Caracterización Del Material.	36
2.3.1.1 Cemento.	37
2.3.1.2 Agua.	37
2.3.1.3 Agregados	38
2.3.1.4 Agregado Mineral	38

2.3.2	Diseño De Mezclas De Concreto.	38
2.3.3	Nomenclatura.	39
2.3.4	Pruebas De Resistencia Mecánica.	39
2.3.5	Corte Y Pintura De Las Probetas.	40
2.3.6	Preparación De Electroodos.	41
2.4	ENSAYOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	42
2.4.1	Ensayo De Difusión Natural	42
2.4.2	Ensayo Rápido De Permeabilidad Del Ión Cloruro (Rcpt)	43
2.4.3	Ensayo De Migración Acelerada De Cloruros (Acmt)	45
2.4.4	Ensayos Electroquímicos	46
2.4.4.1	Medidas De Potencial De Circuito Abierto	47
2.4.4.2	Medidas De Espectroscopia De Impedancia	48
2.5	ESTABLECIMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO	48
2.6	SIMULACIÓN DEL FENÓMENO DE DIFUSIÓN	51
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
3.1	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	52
3.2	DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	53
3.2.1	Coeficiente De Difusión Del Cloruro A Partir De Los Perfiles De Concentración.	53
3.2.2	Coeficiente De Difusión Del Cloruro A Partir Del Método De Colorimetría.	57
3.2.3	Coeficiente De Difusión Del Cloruro A Partir De La Espectroscopía De Impedancia Electroquímica (Eis)	59
3.3	PERFILES DE CONCENTRACIÓN IN SITU	64
3.4	VALIDACIÓN DEL MODELO	65
3.4.1	Zona De Marea	67
3.4.2	Zona Sumergida	68
	CONCLUSIONES	70
	BIBLIOGRAFÍA	72

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura No. 1: Desprendimiento Del Concreto En Un Puente Ocasionado Por Carbonatación.	9
Figura No. 2: Esquema Corrosión En Presencia De Cloruros.	11
Figura No. 3: Mecanismo Del Proceso De Corrosión Y Su Efecto Sobre La Matriz Cementicia	12
Figura. 4. Esquema De Cálculo Para La Determinación De La Constante De Tiempo Desde El Decaimiento Del Potencial.	16
Figura 5. Curva De Extrapolación De Tafel.	17
Figura 6. Circuito Equivalente	19
Figura 7. Arreglo En Serie De Resistencia (R_s) Y Pseudo Capacitancia (C_s)	20
Figura 8. Gráfico De Nyquist	23
Figura 9. Gráfico De Bode	24
Figura No. 10: Modelo Simplificado De Tuuti Sobre Vida Útil Respecto De La Corrosión.	25
Figura No. 11: Modelo Modificado De Tiempo De Servicio.	26
Figura 12: Perfil De Ingreso De Cloruros En Dos Dimensiones.	28
Figura No. 13: Dependencia Del Coeficiente De Difusión Con El Tiempo.	31
Figura 14: Dependencia Del Contenido Superficial De Cloruros Con El Tiempo. Comparación Entre Un Modelo Lineal, De Raíz Cuadrada Y El Propuesto Por Los Investigadores.	32
Figura No. 15: Perfiles De Cloruros En Un Concreto De Cemento Portland Con Relación A/C = 0,3 Medidos Y Predichos	33
Figura No. 16: Dimensiones Probeta De Concreto (En Mm.)	37
Figura 17. Maquina Universal De Ensayos	40
Figura 18. Estanque Para Inmersión De Probetas	42
Figura 19. Extracción De Muestras	44

Figura 20. Montaje Experimental Para Rcpt	45
Figura 21. Montaje Para El Acondicionamiento De Las Probetas	46
Figura 22. Esquema De La Celda Para Ensayos Electroquímicos.	47
Figura 23. Montaje De La Celda Electroquímica En El Laboratorio.	48
Figura 24. Resistencia Mecánica	52
Figura No. 25. Perfiles De Concentración A 30 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	54
Figura No. 26. Linealización Del Perfil De Concentración A 30 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	55
Figura No. 27. Ajuste A La Función Exponencial A Los 30 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	55
Figura No. 28. Ajuste A La Función Error A Los 30 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	56
Figura No. 29. Diagrama De Nyquist Experimental Y Simulado De La Probeta Testigo Expuesta Durante 63 Días	60
Figura No. 30. Circuito Eléctrico Equivalente Para La Simulación De La Probeta Testigo Expuesta Durante 63 Días	61
Figura No. 31. Concentración De Cloruros De Una Estructura Expuesta Durante 4 Años A Condiciones Marinas	64
3.4 Validación Del Modelo	65
Figura No. 32. Pilote De La Rampa Submarina A) Ubicación Refuerzos, B) Zonas Estudiadas	66
Figura No. 33. Mallado Del Pilote.	66
Figura No. 34. Simulación Perfil De Cloruros, Zona De Marea, A Diferentes Tiempos De Exposición Para $A/C=0.6$ A) Blanco B) Con Microsílice	67
Figura No. 35. Simulación Concentración De Cloruros, Zona Sumergida, A Diferentes Tiempos De Exposición Para $A/C=0,6$ A) Blanco B) Con Microsílice	69
Figura No. 36. Perfiles De Concentración A 45 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	85

Figura No. 37. Perfiles De Concentración A 60 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	85
Figura No. 38. Linealización Del Perfil De Concentración A 45 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	86
Figura No. 39. Linealización Del Perfil De Concentración A 60 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	87
Figura No. 40. Ajuste A La Función Exponencial A 45 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	88
Figura No. 41. Ajuste A La Función Exponencial A 60 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	89
Figura No. 42. Ajuste A La Función Error A 45 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	89
Figura No. 43. Ajuste A La Función Error A 60 Días A) Blanco, B) Con Microsílice	90
Figura No. 44. Circuito Eléctrico Equivalente Para Las Probetas De La Tabla No. 19.	92
Figura No. 45. Circuito Eléctrico Equivalente Para Las Probetas De La Tabla No. 20.	93
Figura No. 46. Simulación Probeta B4 Zona De Marea.	95
Figura No. 47. Simulación Probeta B5 Zona De Marea.	95
Figura No. 48. Simulación Probeta M4 Zona De Marea.	96
Figura No. 49. Simulación Probeta M5 Zona De Marea.	96
Figura No. 50. Simulación Probeta B4 Zona Sumergida.	97
Figura No. 51. Simulación Probeta B5 Zona Sumergida.	97
Figura No. 52. Simulación Probeta M4 Zona Sumergida.	98
Figura No. 53. Simulación Probeta M5 Zona Sumergida.	98

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Componentes Fundamentales Del Cemento Portland.	5
Tabla 2. Composición Química Del Cemento Portland.	6
Tabla 3. Criterio De Velocidad De Corrosión	14
Tabla 4. Composición Química Del Cemento Portland Tipo I.	37
Tabla 5. Composición De La Microsilice.	38
Tabla No. 6. Nomenclatura De Los Especímenes.	39
Tabla No. 7. Resultados Ensayo De Compresión	40
Tabla No. 8. Factores Del Coeficiente De Difusión Actual.	51
Tabla No. 9. Coeficientes De Difusión Para Concretos A 30 Días De Inmersión	57
Tabla No. 10. Profundidad Del Cloruro En El Concreto Medida A Diferentes Tiempos (Difusión)	57
Tabla No. 11. Profundidad Del Cloruro En El Concreto A Partir De Acmt	58
Tabla No. 12. Coeficientes De Difusión	58
Tabla No. 13. Coeficientes De Difusión A Partir Del Coeficiente De Difusión De Warburg $D_{wi} \times 10^{-12} (M^2 \cdot S^{-1})$	62
Tabla 14. Propiedades Del Agregado	83
Tabla 15. Análisis Granulométrico Del Agregado Fino	83
Tabla 16. Análisis Granulométrico Para Agregado Grueso	84
Tabla No. 17. Resultados De Coeficiente De Difusión Del Ion Cloruro A 45 Días	90
Tabla No. 18. Resultados De Coeficiente Del Ion Cloruro A 60 Días	91
Tabla No. 19. Relación De Probetas Con El Circuito Eléctrico Equivalente De La Figura No. 44.	92
Tabla No. 20. Relación De Probetas Con El Circuito Eléctrico Equivalente De La Figura No. 45.	93

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. "Caracterización Agua De Mar De Bahía Málaga"	80
Anexo B. "Caracterización Cemento"	81
Anexo C. "Caracterización Del Agua"	82
Anexo D. "Caracterización De Los Agregados"	83
Anexo E. "Perfiles De Concentración Del Ión Cloruro"	85
Anexo F. "Determinación Del Coeficiente De Difusión A Partir De Los Perfiles De Concentración"	86
Anexo G. "Circuitos Eléctricos Equivalentes"	92
Anexo H. "Simulación Mezclas De Concreto Zona De Marea"	95
Anexo I. "Simulación Mezclas De Concreto Zona Sumergida"	97

RESUMEN

TITULO: MODELADO DE LA DIFUSIÓN DE CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO REFORZADO EXPUESTAS EN CONDICIONES MARINAS*

AUTOR: Elkin Fernando Mejía Chaparro**

PALABRAS CLAVES: Difusión, ion cloruro, concreto.

RESUMEN:

Basándose en el mecanismo de transporte del ión cloruro y partiendo de la segunda ley de Fick, se realizó la simulación del proceso de difusión del ión cloruro en el concreto reforzado. El modelo elegido toma en cuenta la difusión del cloruro y su dependencia con la relación agua-cemento (a/c), tiempo de exposición y concentración de cloruros en el agua de mar. El diseño de experimentos fue realizado para verificar la veracidad del modelo utilizado en el presente estudio. Varias mezclas de concreto fueron sumergidas en solución salina del 3% de cloruros (p/v) por un tiempo que varió desde 30 días hasta 213 días, se midieron los perfiles de cloruros y se compararon con los perfiles predichos por el modelo. Se utilizaron técnicas de difusión natural y técnicas electroquímicas (EIS) para determinar los coeficientes de difusión del ión cloruro en las diferentes mezclas de concreto. Se estudió también la contribución que el coeficiente de difusión de Warburg tiene sobre el coeficiente de difusión. El proyecto se valió del paquete competo de las herramientas del programa ZView para simular el comportamiento de las probetas estudiadas. Adicionalmente, fueron tomadas medidas de campo. La comparación entre los datos logrados en el laboratorio y de campo con los alcanzados en el presente estudio, confirman que el modelo escogido puede ser usado para predecir la penetración del ión cloruro en estructuras de concreto reforzado bajo ambientes marinos. Además, estos resultados pueden ser usados para realizar una evaluación real de durabilidad de una estructura de concreto reforzado.

* Tesis de Maestría

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: MODELING OF CHLORIDE DIFFUSION IN REINFORCED CONCRETE STRUCTURES EXPOSED IN MARINE CONDITIONS*

AUTHOR: MEJÍA CHAPARRO, Elkin Fernando**

KEY WORDS: Diffusion, Chloride ion, concrete.

ABSTRACT:

On the basis of the transport mechanism of chloride ion and Fick's second law, a modeling of chloride ion diffusion process into reinforced concrete has been developed. The chosen model includes the diffusion of chloride and its dependences on water-cement ratio (w/c), age and chloride concentration in sea water. The experimental program has been set up to verify the model accuracy. Several concrete specimens were immersed in 3% chloride solutions for 30 days to 213 days, the chloride profiles of the specimens were measured and compared to the predicted chloride profiles. Natural diffusion techniques and electrochemical techniques were used to determine chloride ion diffusion coefficients in the different concrete mixtures. It was also studied the contribution of the Warburg Diffusion Coefficient into the diffusion coefficient. This project used ZView complete packet tools software to simulate the behavior of tested concrete mixtures. In addition, field measurements have been also conducted. The comparison of the laboratory and field data with the present study confirms that the chosen model can be realistically used to predict the penetration of chloride ions into reinforced concrete structures under sea environments. Further, these results may be efficiently used for the realistic assessment for durability of concrete structures.

* Master Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha visto un aumento, desde el punto de vista ingenieril, en el interés por el comportamiento de las estructuras de concreto reforzado expuestas en condiciones de salinidad o en ambientes marinos, su durabilidad y su tiempo de vida útil, generado por los altos costos y el grado de incertidumbre que implica la reparación y reconstrucción de las mismas. El concreto reforzado es el material por excelencia usado en construcciones civiles (puentes, muelles, plataformas petroleras de extracción, astilleros, etc.) debido a su gran resistencia y a su poca mantenimiento. La experiencia ha demostrado que el más importante mecanismo de deterioro de las estructuras de concreto reforzado es la corrosión del refuerzo y dentro de éste, la corrosión debido a la presencia de los cloruros es lo que más causa detrimento de la estructura de soporte ^(1,2 3). La incidencia del deterioro del concreto es relativamente más baja.

La corrosión del acero en el concreto se presenta por la falta de uniformidad en el mismo (diferentes aceros, soldaduras, sitios activos sobre la superficie del metal), así como también, por las heterogeneidades en el medio químico o físico (concreto) que lo circunda. Pero, aunque la potencialidad para la corrosión pueda existir motivada por la desigualdad del acero en el concreto, ésta se previene normalmente debido a la formación de una película “pasivante” de óxido de hierro que provee la alta alcalinidad del concreto que rodea al acero. Si, por el contrario, las condiciones de servicio cambian y el concreto se altera, o a través de él penetran sustancias agresivas, ésta película se agrieta y la corrosión del refuerzo metálico se inicia, lo cual trae como consecuencia la disminución del área del

¹ R. VEDALAKSHMI A.E., R. RENUGA Devi E., BOSCO Emmanuel, Determination of Diffusion Coefficient of Chloride in Concrete: an Electrochemical Impedance Spectroscopic Approach. Materials and Structures. DOI 10.1617/s11527-007-9330-1, 2008.

²BENTUR A., DIAMOND S. Steel Corrosion in Concrete: Fundamental and Civil Engineering Practice. 1997.

³ACI 222R-96 Corrosion of Metals in Concrete.

acero, la pigmentación o delaminación del concreto debido a la presión ejercida por el óxido de hierro y la disminución o pérdida de la adherencia entre el concreto y el acero de refuerzo. Lo anterior da como resultado la reducción en la seguridad que ofrece la estructura y del tiempo de vida útil de la misma.

Los iones de cloruro son los principales agentes capaces de destruir la capa pasiva natural del acero de refuerzo en condiciones de alcalinidad como las que se encuentran en el concreto. El tiempo requerido para que los iones de cloruro difundan a través de la capa de concreto hasta el acero en cantidades suficientes como para romper su pasividad depende principalmente de la permeabilidad del concreto ⁽⁴⁾. Esta propiedad es función, entre otras cosas, de la difusión, la cual es asumida como el fenómeno básico para que ingrese el cloruro a través del concreto siempre y cuando el concreto esté humedecido⁽⁴⁾. Es necesario establecer la capacidad de difusión que tienen los iones cloruros en un determinado concreto para poder predecir el comportamiento de este tipo de estructuras expuestas a ambientes marinos.

En este trabajo se considera importante hallar los coeficientes de difusión de las mezclas de concreto que van a ser estudiadas usando los métodos de difusión natural y el método de difusión forzada. En el método de difusión natural se utilizarán las técnicas electroquímicas que más se han usado en investigaciones previas y se hará énfasis en el método de Espectroscopia de Impedancia ya que ha demostrado ser la técnica más confiable para monitorear el proceso de corrosión en el concreto reforzado. Una vez se tenga esta información, se modelará y simulará la difusión de los cloruros en las mixturas de concreto objeto de estudio y se obtendrá un instrumento de gran utilidad que permitirá predecir el comportamiento de éstos en una determinada mezcla cementicia.

⁴ ERDOGDU S. et al. Determination of Chloride Diffusion Coefficient of Concrete Using Open-Circuit Potential Measurements. Cement and Concrete Research 34, 2004, 603-609.

OBJETIVOS DEL PROYECTO

OBJETIVO GENERAL

Validar un modelo matemático predictivo de la difusión de los cloruros en estructuras de concreto reforzado expuestas a los ambientes marinos de la Costa del Pacífico Colombiano mediante la simulación por el Método de Elementos de Frontera y el análisis fenomenológico aplicando técnicas electroquímicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el coeficiente de difusión en estructuras de concreto bajo condiciones aireadas y desaireadas (efecto de la marea) mediante el uso de probetas diseñadas para tal fin.
- Seleccionar un modelo, usando Elementos de Frontera, que prediga la difusión de los cloruros en el concreto.
- Validar, por medio de los datos obtenidos en campo y de los resultados logrados en el laboratorio a través de las técnicas electroquímicas, el modelo predictivo elegido.

1. PLANTEAMIENTO TEÓRICO DEL PROBLEMA

1.1 CONCRETO REFORZADO

Debido a su capacidad de respuesta ante grandes solicitudes, el concreto reforzado es el material de construcción más importante, aún por encima del acero. Sin embargo, y como resultado de una elevada cantidad de investigaciones al respecto, se ha llegado a la conclusión que las estructuras fabricadas con dicho material no tienen una duración ilimitada y, por el contrario, se deterioran a través del tiempo en un mayor o menor grado dependiendo de las condiciones a las que estén expuestas⁽⁷⁾.

El concreto reforzado no es otra cosa que una matriz cementicia en cuyo interior se encuentran una o varias varillas de acero. En éste tipo de elementos, el acero absorbe los esfuerzos de tensión y el concreto absorbe los de compresión, con lo cual se garantizan construcciones durables y resistentes, claro está, siempre y cuando se observen cuidados en el diseño de la estructura, en la preparación de la mezcla de concreto, en el manejo del acero de refuerzo y en la construcción del elemento.

Al diseñar la estructura de concreto reforzado, no solo se deben tener en cuenta los esfuerzos a los que se va a exponer sino los factores o agentes que pueden atacarla o afectar la integridad de sus propiedades fisicoquímicas, lo cual perturbaría la resistencia, funcionalidad y durabilidad del elemento en construcción. Algunos de estos agentes nocivos penetran en el concreto desde el

⁷ GONZÁLEZ S. Mary Y., SANTANA S. Laura C., Simulación de la Difusión de los Iones Cloruro en un Elemento de Hormigón, UIS, 2007.

exterior a través de poros interconectados y otros se hacen presentes debido a errores de procedimiento, como el uso de agua no potable.

El concreto debe ser compacto, homogéneo, resistente y poco poroso ya que debe servir como una barrera que aisle y proteja al acero de refuerzo del medio ambiente y, por otro lado, debe brindarle a éste un óxido protector durable por medio del líquido alcalino encerrado en los poros de la matriz cementicia. Cuando la capa pasiva que cubre el acero de refuerzo se rompe, comienza el proceso de corrosión y deterioro del mismo.

1.1.1 Composición del concreto

El concreto puede definirse como una mixtura heterogénea entre un material aglutinante (cemento Portland), un material de relleno, agua, aditivos y aire, la cual al endurecerse forman un bloque artificial capaz de resistir esfuerzos de compresión.

El cemento más comúnmente utilizado, Portland, está constituido por cuatro componentes fundamentales que se muestran en la tabla No.1 y cuya composición química se describe en la tabla No. 2⁽⁸⁾.

Tabla 1. Componentes fundamentales del cemento Portland.

COMPONENTES	FORMULA QUIMICA	ABREVIATURA
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fuente: SÁNCHEZ D. Tecnología del Concreto y el Mortero, 1996

⁸ Sánchez D., Tecnología del Concreto y el Mortero, 1996

Tabla 2. Composición Química del cemento Portland.

COMPUESTO	SÍMBOLO QUÍMICO	LÍMITE APROXIMADO
Cal	CaO	60 – 67
Sílice	SiO ₃	17 – 25
Alúmina	Al ₂ O ₃	3 – 8
Óxido de Hierro	Fe ₂ O ₃	0,5 – 6
Óxido de Magnesio	MgO	0,1 – 7
Alcalis		0,1 – 1,3
Anhídrido Sulfúrico	SO ₃	1 – 3,5

Fuente: SÁNCHEZ D. Tecnología del Concreto y el Mortero, 1996

Los silicatos de calcio ocupan el 80% de masa en el concreto y son los encargados, al reaccionar con el agua de mezclado, de generar las reacciones químicas que le otorgan la resistencia al concreto. La primera reacción que ocurre cuando se mezclan cemento y agua es la hidratación del aluminato tricálcico (C₃A). Químicamente, el C₃A, el yeso y el agua reaccionan y forman una capa protectora de sulfoaluminato de calcio hidratado (estringita) sobre las superficies de C₃A que permanezcan expuestas. La hidratación del C₃A se reactiva a medida que comienza el principio de fraguado, consumiendo el sulfato y formando más estringita. Al incrementarse el contenido de C₃A, se disminuye el contenido de cloruros solubles en el agua⁽⁹⁾, los cuales afectarán directamente al acero de refuerzo. Los silicatos y aluminatos se transforman en un gel llamado silicato de calcio hidratado (C-S-H), el cual es insoluble y ocupa el 70% en peso del material sólido final. El hidróxido de calcio soluble representa el 20% y el 10% restante es constituido por diversos productos que dependen de la composición inicial del cemento.

El concreto hidratado es una mezcla heterogénea donde se observan dos fases: una matriz endurecida constituida por el gel C-S-H, la cual contiene el hidróxido de calcio (que protegerá al acero), y la otra fase, formada por hidratos de aluminatos

⁹ YUAN Qiang et al. Chloride Binding in Cement-Based Materials Subjected to External Chloride Environment – A Review, Construction and Building Material, 23, 2009, 1-13.

y ferritas, compuesto por un elevado número de poros y capilares donde se encuentra la fase líquida saturada en hidróxidos que constituye una solución intersticial. El hidróxido de calcio, le da el alto grado de alcalinidad al concreto con un pH mayor a 12 y éste sigue aumentando después de algunas semanas debido a la disolución de óxidos de Na_2O , K_2O y sales alcalinas como Na_2SO_4 y K_2SO_4 . La estructura porosa mencionada anteriormente, permite la entrada de iones agresivos que disminuyen el pH y, con ayuda del agua y el oxígeno, generan un proceso de deterioro en el concreto y en el acero de refuerzo.

1.1.2 Deterioro del concreto reforzado

La integridad de una estructura de concreto reforzado depende tanto de la calidad de sus componentes como de su dosificación, para lograr las propiedades óptimas que garanticen un extenso período de vida útil. Los mecanismos de deterioro que afectan el concreto se pueden clasificar en mecanismos directos y mecanismos indirectos.

El deterioro directo se puede definir como aquel que afecta al concreto y a sus agregados al ser expuestos a sustancias agresivas, las cuales perturban la matriz cementicia y generan la abrasión de la misma. El deterioro indirecto ocurre cuando el concreto da muestras de grietas y deslaminación debido al aumento en el volumen del acero de refuerzo corroído. En este último caso, la matriz cementicia no es afectada directamente por las sustancias agresivas que la penetran.

Dentro de los mecanismos de deterioro directo del concreto se pueden mencionar:

- Ataque de sulfatos.
- Ataque de ácidos.
- Deterioro por presencia de sales.

- Deterioro por reacción Álcali-Agregado.
- Congelamiento y descongelamiento del concreto.

Los mecanismos de deterioro indirecto son:

- Corrosión del refuerzo.
- Difusión de Cloruros.
- Carbonatación.

Como se había explicado antes, la barrera de protección que le brinda la matriz cementicia a la barra de acero se refuerza por la alcalinidad del pH que se alcanza después de las reacciones de hidratación del cemento, las cuales pasivan el elemento metálico y lo protegen químicamente. La interacción con el medio ambiente y la entrada de agentes agresivos producen una disminución en dicha protección, lo cual acelera el proceso de detrimento de los elementos de concreto reforzado. El deterioro de dichos elementos presentan dos componentes: el menoscabo del concreto y la corrosión del acero de refuerzo.

La integridad del concreto puede verse comprometida cuando éste es atacado por sulfatos, sustancias ácidas, sales y carbonatos, los cuales llevan directamente al desprendimiento del material pétreo por desgaste mecánico. Este desgaste genera agrietamiento del concreto, lo cual permite la entrada de más agentes agresivos que continúan el ataque a la estructura. La figura No. 1 muestra los daños ocasionados por el efecto de la carbonatación en la base de un puente.

Ahora bien, aunque el acero de refuerzo es afectado directamente por el ingreso de los iones cloruros e indirectamente por la acción de los carbonatos, los cuales afectan el pH de los alrededores del refuerzo como se había explicado anteriormente, es la corrosión del acero la causa más importante de deterioro indirecto que tienen las estructuras de concreto reforzado. Esta corrosión causa

agrietamiento y pérdida de material al expandirse el metal en el interior de la matriz cementicia.

Figura No. 1: Desprendimiento del concreto en un puente ocasionado por carbonatación.



Fuente: Gaal M.G.C., Prediction of Deterioration of Concrete Bridges, Delft Technical University, 2004.

Los productos de corrosión que pueden formarse dependen de la temperatura, presión, nivel de alcalinidad y disponibilidad de oxígeno¹⁰. Para los productos de corrosión más comúnmente observados, el volumen varía desde un 100%, en el caso del óxido de hierro hasta un 300%, para el hidróxido de hierro.

Para que la corrosión del refuerzo se pueda dar y se mantenga debe haber una reducción en la alcalinidad del concreto por lixiviación con agua o por acción de sustancias ácidas, y debe existir un proceso electroquímico que involucra al ión cloruro y al oxígeno.

¹⁰ GAAL M.G.C., Prediction of Deterioration of Concrete Bridges, Delft Technical University, 2004.

La corrosión del acero de refuerzo se origina por la presencia de oxígeno y humedad en sus proximidades. Si la estructura de concreto reforzado se pudiera aislar del contacto con el oxígeno, la humedad y los cambios de temperatura, sería termodinámicamente imposible que se generara el proceso de corrosión. Tan solo un aumento en la temperatura igual a 10°C es capaz de duplicar la velocidad de corrosión y una variación en la humedad relativa entre el 75% y 90% acelera la difusión de los cloruros en el concreto, afectando la integridad del refuerzo metálico e iniciando la corrosión.

Cuando los iones cloruros del medio ambiente penetran en el concreto a través de los canales de poros interconectados, algunos de ellos son capturados por el C₃A para formar el cloroaluminato cálcico $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, llamado comúnmente Sal de Friedel y conocido como cloruro ligado. Los cloruros ligados son de suma importancia en el estudio del tiempo de servicio de las estructuras de concreto por tres razones⁹:

- a) Reducen la concentración de cloruros libres en la vecindad del acero de refuerzo, lo cual disminuye la posibilidad de corroerse.
- b) Remueven el cloruro del flujo de difusión, retardando de esta forma la penetración de estos iones hasta el acero.
- c) Ayudan a la formación de un mayor número de sales de Friedel, las cuales conforman estructuras menos porosas y dificultan el transporte de los iones cloruro.

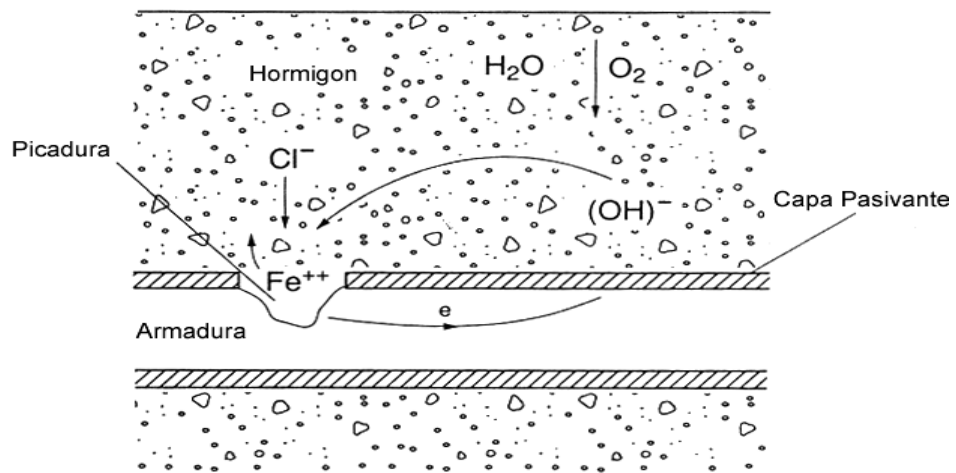
Los cloruros que quedan sin combinar son los llamados cloruros libres y van a ser los encargados de afectar directamente la estructura metálica del concreto reforzado y causar su deterioro.

Una vez los cloruros libres ataquen la armadura, la corrosión tendrá lugar y se hará manifiesta en alguna de las siguientes formas¹¹:

- a) En el acero, con una disminución de su diámetro inicial y, por lo tanto, de sus propiedades mecánicas.
- b) En el concreto, debido a los productos de corrosión, causando fisuración y desprendimiento de material.
- c) En la adherencia acero/concreto.

La acción de los cloruros produce una corrosión por picadura debido a que la capa pasivante que protege al acero es destruida sólo en pequeñas áreas, las cuales se convierten en zonas anódicas, mientras que dicha capa actúa como el cátodo en la reacción. En la Figura No. 2 se muestra esquemáticamente el mecanismo de corrosión en presencia de cloruros, y en la Figura No. 3, se observa el efecto sobre la matriz cementicia de los productos de corrosión.

Figura No. 2: Esquema corrosión en presencia de cloruros.

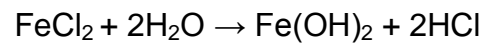


Fuente: CORDELO Mariela, Estudio de la Vida Útil de Estructuras de Hormigón Pretensado frente a Corrosión por Cloruros, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005

¹¹ CYTED, Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado. Brasil, 1997.

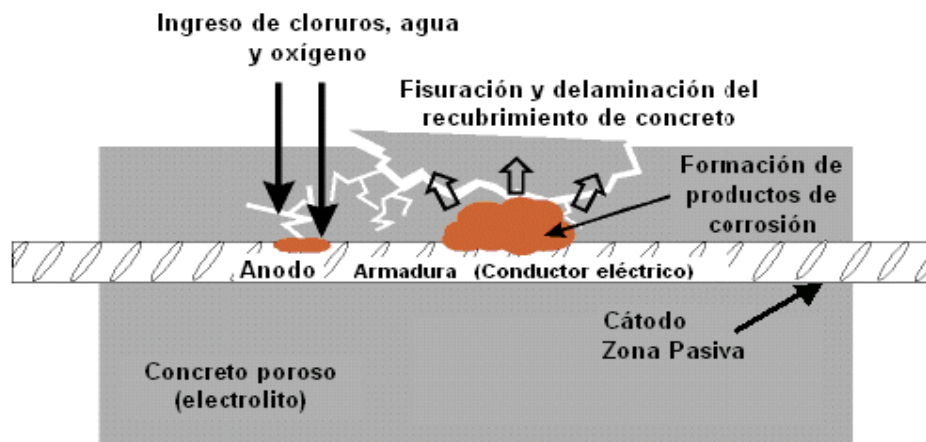
Dado que en la zona anódica es donde ocurre la corrosión, el acero de refuerzo disminuye aquí su sección.

Las reacciones que ocurren en presencia de los iones cloruros son las siguientes:



De las anteriores reacciones se puede observar que el ión cloruro no se consume sino que sirve de catalizador y queda libre para seguir afectando la capa pasivante del refuerzo metálico.

Figura No. 3: Mecanismo del proceso de corrosión y su efecto sobre la matriz cementicia



Fuente: GONZÁLEZ S. Mary, SANTANA SALAZAR Laura. Simulación de la Difusión de Iones Cloruro en un Elemento de Hormigón. UIS, 2005

Pareciera ser que la solución fuera a incrementar el contenido de C_3A en el cemento, pero si éste se eleva demasiado, hace al concreto susceptible a la

acción de sulfatos, los cuales disuelven o descomponen el cloroaluminato cálcico liberando los cloruros ligados y aumentando el riesgo de corrosión.

1.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Debido al carácter de ser una prueba no destructiva, las técnicas electroquímicas para estimar el estado de corrosión de la varilla metálica del concreto reforzado han cobrado gran relevancia en la actualidad. La rapidez de la medición y la sensibilidad son algunas de las ventajas que presentan dichas técnicas. Entre las más utilizadas se encuentran:

1.2.1 Resistencia a la polarización lineal (LPR)

Este método se basa en la aplicación de un nivel fijado de corriente, seguido de un monitoreo en el potencial (método galvanostático) o una aplicación de un potencial específico, seguido de un monitoreo de la corriente (método potencioestático). En cualquiera de los dos casos, el cambio en el potencial se debe mantener como máximo alrededor de $\pm 25 \text{ mV}^{12}$.

Usando ésta técnica se puede calcular la tasa de corrosión pero se debe calcular primero la I_{corr} con la ecuación (1):

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

En donde R_p es la resistencia a la polarización, en $\text{K}\Omega\text{cm}^2$, β_a y β_c son constantes que pueden ser obtenidas de las gráficas de Tafel.

¹²POUR-GAZ M., BURKAN ISGOR O, The Effect of the Temperature on the Corrosion of Steel in Concrete. Part I: Simulated Polarization Resistance Tests and Model Development, Corrosion Science, 2008.

Para simplificar los cálculos, algunos investigadores utilizan la ecuación (2) con un valor constante de B igual a 26 mV.

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

1.2.2 Potencial de media celda (HCP)

Es la técnica más simple y de más fácil manejo. Las medidas de potencial informan sobre la probabilidad de corrosión en el acero de refuerzo del concreto. Una referencia de las condiciones y riesgos asociada a valores de potencial tomadas mediante un electrodo de Calomel, de acuerdo a la norma ASTM C-876-9, se muestra en la Tabla No. 3¹³.

Tabla 3. Criterio de velocidad de corrosión

Ecor vs ECS (mV)	Probabilidad de corrosión
> -120	10 % que se presente
-120 a -270 mV	zona incierta
<-270 mV	90% que se presente

Fuente: ASTM C 876-91, Standard Test Method for Half-Cell Potential for Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.

1.2.3 Pulso galvanostático¹⁴

Para el estudio de la interfase concreto-acero, tomando como antecedentes la formación de macro celdas a causa de la coexistencia de zonas pasivas y activas en la barra de refuerzo durante el proceso de corrosión, es propuesta la celda de Randles (modelo de circuito eléctrico equivalente a la celda electroquímica

¹³ASTM C 876-91, Standard Test Method for Half-Cell Potential for Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.

¹⁴ GONZALEZ, J. A.; COBO, A.; GONZÁLEZ, M. N. & FELIU, S. On-site Determination of Corrosion Rate in Reinforced Concrete Structures by Use of Galvanostatic Pulses. Corrosion Science Vol. 43, 2001; pp. 611-625.

presente en la interfase en mención) como la base de la técnica de pulso galvanostático en la toma de los parámetros electroquímicos.

Bajo condiciones galvanostáticas, y tomando en cuenta lo arriba anotado, el potencial de respuesta de un sistema para un paso de corriente ΔI está dado por:

$$\eta_T = \Delta IR + \Delta IR_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right) \right) \quad (3)$$

En donde η_T es el cambio total en el potencial del electrodo de trabajo, ΔIR es la

Una vez la corriente es interrumpida, la carga adquirida por la doble capa es usada gradualmente en la reacción de corrosión. Si no se aplica nuevamente una corriente, entonces el potencial decae exponencialmente con el tiempo de acuerdo a la ecuación No. 4:

$$\frac{\eta_t}{\eta_{max}} = \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right) \quad (4)$$

En donde η_{max} es la polarización máxima para el tiempo cuando la corriente es interrumpida en el concreto entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE). η_t es la polarización para un tiempo t desde la interrupción de corriente. Analizando la ecuación (4) se puede extraer el valor de CR_p midiendo directamente la polarización de la pila para el proceso de corrosión. De esta ecuación se puede sacar CR_p es la constante de tiempo simbolizada como (τ) para el proceso de corrosión.

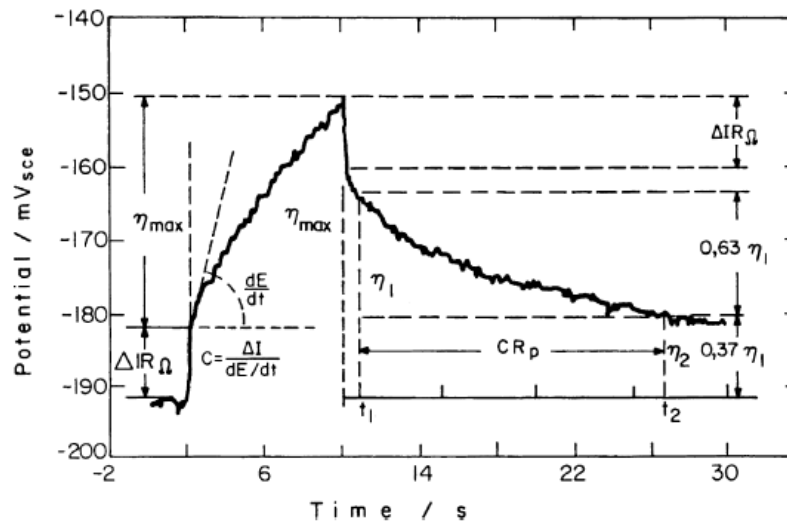
$$\frac{\eta_{t1}}{\eta_{t2}} = \exp\left(-\frac{\Delta t}{CR_p}\right) \quad (5)$$

Y para $\Delta t = CR_p$ entonces:

$$\frac{\eta_{t1}}{\eta_{t2}} = e^{-1} = 0,37 \quad (6)$$

De esta forma, puede ser determinada la constante de tiempo para el proceso de corrosión, $\tau = CR_p$, directamente midiendo el intervalo de tiempo necesario para que η_T caiga al 37% de su valor inicial ($0.37\eta_T$) o para el 63% de haber ocurrido la caída.

Figura. 4. Esquema de cálculo para la determinación de la constante de tiempo desde el decaimiento del potencial.



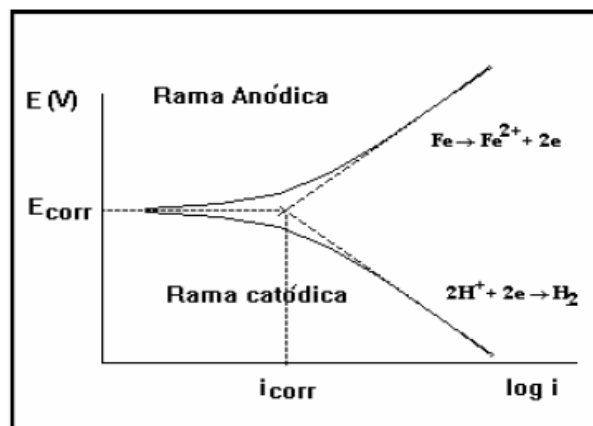
Fuente: GONZALEZ, J. A.; COBO, A.; GONZÁLEZ, M. N. & FELIU, S. On-site Determination of Corrosion Rate in Reinforced Concrete Structures by Use of Galvanostatic Pulses. Corrosion Science Vol. 43, 2001; pp. 611-625

1.2.4 Extrapolación de Tafel¹⁵

Es una extrapolación de alto campo en la que se aplica sobrepotenciales de 250 a 300 mV, tanto en sentido anódico como catódico. La figura No. 5 muestra una curva de polarización de Tafel con la extrapolación al potencial de corrosión.

Extrapolando en esta gráfica las zonas catódica y anódica en el potencial de corrosión, se puede hallar i_{corr} . De éste esquema se puede calcular la pendiente de Tafel, con la cual se puede calcular la velocidad de corrosión utilizando R_p .

Figura 5. Curva de extrapolación de Tafel.



Fuente: GENESCÁ J., Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Determinación de la Velocidad de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UNAM, 2007.

En sistemas pasivos, esta técnica no es muy útil puesto que la rama anódica tiende a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se aumenta el potencial, haciendo imposible su extrapolación.

¹⁵GENESCÁ J., Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Determinación de la Velocidad de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UNAM, 2007.

1.2.5 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)¹⁶

Es una técnica de corriente alterna que permite abarcar un amplio rango de frecuencia (desde MHz hasta μ Hz). Se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y se determina la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico procesa las mediciones de Potencial-Tiempo y Corriente-Tiempo dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIS, los espectros de impedancia suelen ser analizados mediante sistemas de circuitos eléctricos compuestos por resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), combinados de tal manera que reproduzcan dichos espectros medidos. Estos circuitos eléctricos son conocidos como “circuitos eléctricos equivalentes”.

En circuitos de corriente alterna (CA) la impedancia es un término que define la resistencia (R). En un circuito de corriente directa (CD), la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm:

$$R = V/I \quad (7)$$

¹⁶MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R., Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, 2008.

Para la corriente alterna

$$Z=V(w)/I(w) \quad (8)$$

En donde Z es la impedancia del circuito, $V(w)$ es el potencial en función de la frecuencia e $I(w)$ es la corriente en función de la frecuencia. Cuando se aplica un voltaje en un sistema de CA se obtiene una respuesta en términos de corriente de acuerdo a:

$$V=V_{\max} \text{ sen } wt \quad (9)$$

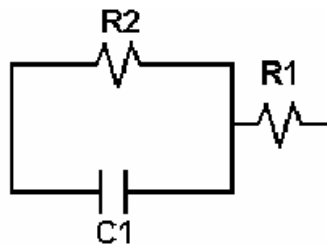
$$I=I_{\max} \text{ sen } (wt+\theta) \quad (10)$$

Donde θ es el ángulo de fase, el cual es requerido para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias.

A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de (CA) depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz Hz o en número de ciclos por segundo s^{-1} .

La gráfica No. 6 representa el circuito eléctrico equivalente de la interfase electrificada.

Figura 6. Circuito equivalente



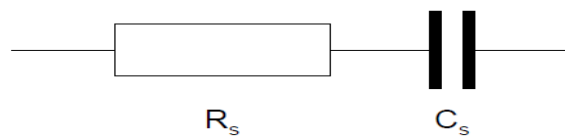
Fuente: MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R., Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, 2008.

La corriente circulará por los elementos que presenten menor resistencia y que originen una caída de potencial más baja. Si la corriente circula por R_2 , se presentará un sistema resistivo y por lo tanto la interfase estará activa, es decir, su resistencia a la transferencia de carga será pequeña, permitiendo el paso de corriente. Cuando R_2 adquiere valores elevados, la corriente circulará por el capacitor, dando origen a la llamada corriente capacitiva, en la cual se tiene acumulación de carga en ambos lados del capacitor pero no existe una transferencia de carga en las vecindades del electrodo de trabajo (WE). En este caso, se habla de una interfase pasiva, en consecuencia, de baja velocidad de corrosión.

Cuando la señal alterna se aplica, en primera instancia, se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Como la corriente neta que circula en un sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos ciclos.

Considerando que la impedancia puede ser representada como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor de acuerdo con la figura No. 7:

Figura 7. Arreglo en serie de resistencia (R_s) y pseudo capacitancia (C_s)



Fuente: MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R., Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, 2008.

Se puede demostrar que:

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (11)$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma \omega^{1/2}} \quad (12)$$

En donde R_{ct} es la “resistencia a la transferencia de carga” y C_s es una pseudo capacitancia. Como en las proximidades del potencial de equilibrio (E_e), la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal, se puede demostrar que para una difusión hacia una superficie plana:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (13)$$

y

$$\sigma = \frac{RT}{2^{1/2}n^2F^2AD^{1/2}} \left(\frac{1}{C_O} + \frac{1}{C_R} \right) \quad (14)$$

En donde A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión para las especies en solución, C_O es la concentración de la especie que se oxida, C_R es la concentración de la especie que se reduce. De esta forma, R_{ct} es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio (I_0) y por lo tanto por las velocidades de reacción de oxidación y reducción. Por otra parte, σ está relacionado por los parámetros difusionales del sistema.

Es posible demostrar que:

$$R_s - \frac{1}{\omega C_s} = R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (15)$$

De ésta forma, R_s Vs $\frac{1}{\omega^{1/2}}$, para el sistema en cuestión, debe dar como resultado una línea recta de pendiente σ y ordenada al origen igual R_{ct} , a partir de la cual I_0 puede ser estimada.

La impedancia total del sistema (Z), estará dada por:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}} \quad (16)$$

La anterior ecuación es la suma de dos términos. Un primer término resistivo simple, el cual se hace pequeño cuando I_o es grande y un segundo término que se puede considerar como una resistencia dependiente de la frecuencia. Este último término se conoce con el nombre de “Impedancia de Warburg” (Z_w). Cuando R_{ct} se acerca a cero, entonces, la impedancia total del sistema es igual a Z_w . El valor de Z_w estará dada por:

$$|Z_w| = \sigma \left(\frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Debido a que tanto el componente real como el imaginario de Z_w son iguales, ésta impedancia se caracteriza por tener un ángulo de fase de 45° , independiente de la frecuencia.

La magnitud relativa de R_{ct} y Z_w a una determinada frecuencia es una medida del balance entre el control por transferencia de carga y el control por difusión del proceso electroquímico. Si el valor de I_o es muy grande entonces $R_{ct} \rightarrow 0$ y será muy difícil de medir, de tal forma que solo se observará la impedancia de Warburg. Por otra parte, una reacción electroquímica lenta tendrá un alto valor de R_{ct} asociado (difícil de medir) y será el término dominante.

Todos los electrodos tienen una capacitancia que es independiente de las reacciones faradáicas y que contribuyen con una pseudo capacitancia a la impedancia total del sistema. Esta es conocida como “Capacitancia de la doble capa” (C_{dl}).

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se reportan de dos formas por los equipos:

- Módulo de impedancia $|Z|$ y ángulo de fase φ .

- Componente real de la impedancia total $|Z'|$ y componente imaginaria de la impedancia total $|Z''|$.

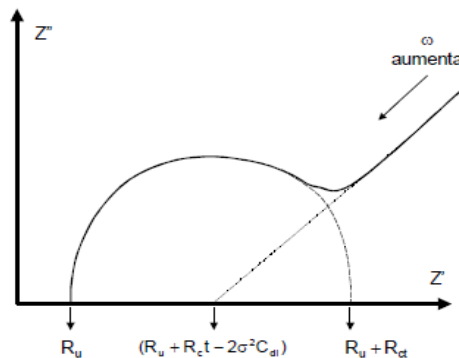
Estos dos métodos de describir los datos de la impedancia son la base de los gráficos de Bode y Nyquist.

1.2.5.1 Gráfico de Nyquist: Es el resultante de graficar $-Z''$ Vs Z' como se puede apreciar en la gráfica No.8.

1.2.5.2 Gráfico de Bode: Son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y existen diversas variantes. Los gráficos de Bode más comúnmente usados son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) Vs logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- Angulo de fase (φ) Vs logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

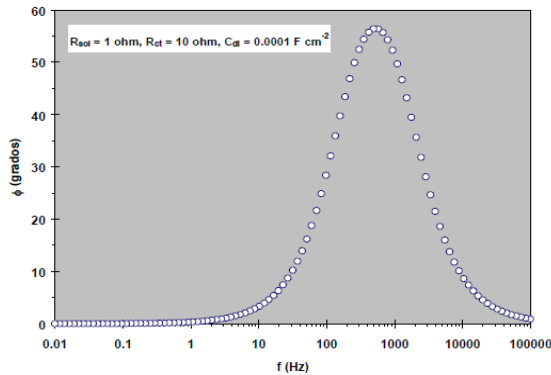
Figura 8. Gráfico de Nyquist



Fuente: MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R., Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, 2008.

A diferencia de los gráficos de Nyquist, los de Bode contienen toda la información del ensayo EIS debido a que muestran claramente las frecuencias utilizadas.

Figura 9. Gráfico de Bode



Fuente: MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R., Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, 2008.

Debido a la importancia y relevancia de las estructuras de concreto reforzado, se han venido desarrollando una serie de modelos predictivos de durabilidad que relacionan el deterioro por corrosión de la armadura metálica del concreto en función del tiempo.

1.3 MODELOS PROPUESTOS

En 1982, Tuutti K., propuso un modelo de durabilidad de las estructuras de concreto reforzado en donde se relaciona el deterioro del refuerzo metálico en función del tiempo. En éste modelo, Tuutti, estipula dos períodos: T_1 y T_2 .

$$T_{UV} = T_1 + T_2 \quad (18)$$

En donde:

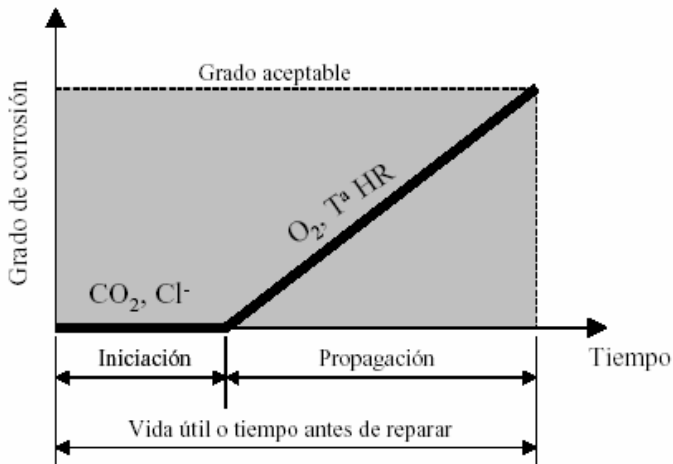
T_1 : Período de iniciación de la corrosión. Lapso de tiempo en que demora el ión cloruro en atravesar el recubrimiento, alcanzar la armadura y producir su despasivación.

T₂: Período de propagación de la corrosión. Es la etapa en la que hay pérdida de la capa pasiva y se manifiesta externamente la corrosión (daños, agrietamientos, manchas, deslaminación del concreto)

En la figura No. 10 se muestra el modelo conceptual propuesto por Tuuti para predecir el tiempo de servicio de una estructura de concreto reforzado.

Weyers (1998)¹⁷ reportó que no todos los productos de corrosión contribuyen a presionar la matriz cementicia, algunos de ellos llenan los vacíos y los poros que rodean la barra de acero de refuerzo y algunos migran lejos de la interfase concreto-acero a través de los poros. Weyers concluyó que hay una zona porosa alrededor de la barra de acero causada por la transición desde la pasta de concreto hasta el refuerzo, de bolsas de aire atrapadas y espacios capilares en la pasta de concreto dentro de los cuales difunden los productos de corrosión.

Figura No. 10: Modelo simplificado de Tuuti sobre vida útil respecto de la corrosión.



Fuente: ANDRADE C. Andrade, Manual de Inspección de Obras Dañadas por Corrosión de Armaduras, 1998.

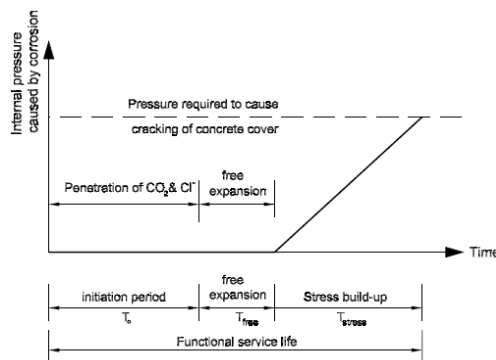
¹⁷ WEYERS R.E. Service Life Model for Concrete Structures in Chloride Laden Environments. ACI Mater J 1998, 445-453

La figura No. 11 muestra un modelo modificado de tiempo de servicio en el cual el Tiempo de Propagación T_2 se divide en dos períodos. El primero es el período de expansión libre T_{free} , el cual corresponde al tiempo requerido para que los productos de corrosión llenen la zona porosa alrededor de la barra de refuerzo corroída. El segundo período abarca el momento en el cual la fuerza de expansión crece, T_{stress} , como producto de corrosión, habiendo llenado la zona porosa, y ejerce una presión expansiva en el concreto circundante. El modelo asume que la presión aumenta linealmente con el aumento en el volumen de los productos de corrosión hasta que la resistencia a la tracción interna sobrepasa el esfuerzo a la tracción del concreto, lo cual se manifiesta con la ruptura de la cubierta de concreto¹⁸.

La difusión del ión cloruro puede ser explicada por medio de modelos de transporte, y éstos, por medio de la segunda ley de Fick. La ecuación general de la difusión puede ser escrita como:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial X^2} \quad (19)$$

Figura No. 11: Modelo Modificado de Tiempo de Servicio.



Fuente: TAMER El Maaddawy et al. A Model for Prediction of Time from Corrosion Initiation to Corrosion Cracking, Cement & Concrete Composites, 2007, 168-175.

¹⁸TAMER El Maaddawy et al. A model for Prediction of Time from Corrosion Initiation to Corrosion Cracking, Cement and Concrete Composites, 2007, 168-175.

En donde C es el contenido de cloruro en el concreto, D es el coeficiente de difusión del cloruro y t es el tiempo de exposición. Con esta fórmula se puede calcular el Coeficiente Efectivo de Difusión de Cloruros, D_{EF} , a una profundidad determinada en un tiempo definido¹⁹.

Algunas otras investigaciones se han realizado considerando el fenómeno de la difusión en un estado estacionario o cuasi-estacionario, utilizando la primera ley de Fick y hallando el valor de D . Pero en general, los investigadores prefieren considerar el flujo de iones como un fenómeno no estacionario y partir de una distribución inicial de concentración, $C(x,y)$, para $t=0$. En estas condiciones, la distribución de concentración se mide en un tiempo conocido t y, utilizando una de las soluciones a la segunda ley de Fick, se puede trazar una curva Concentración de Iones Vs. Distancia en función de una variable Dt .

Una de las soluciones propuestas para la segunda ley de Fick es la siguiente:

$$C(x,t) = C_o \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_{ef} \cdot t}} \right) \right] \quad (20)$$

Donde $C(x,t)$ es la concentración a una profundidad (X) y un tiempo (t), C_o es la concentración de cloruros en la superficie, D_{ef} es el coeficiente de difusión y erf es la función de error.

En 1972 Colleparti¹⁰ y colaboradores hallaron un modelo de difusión en donde se consideraba el coeficiente de difusión y la concentración de cloruros en la superficie del concreto como constantes. Dicho modelo (ecuación No. 21) explicaba de una manera bastante acertada el comportamiento de la penetración uniaxial de dichos iones en el concreto.

¹⁹ CRANK J. The Mathematics of Diffusion, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, U.K., 11-13.

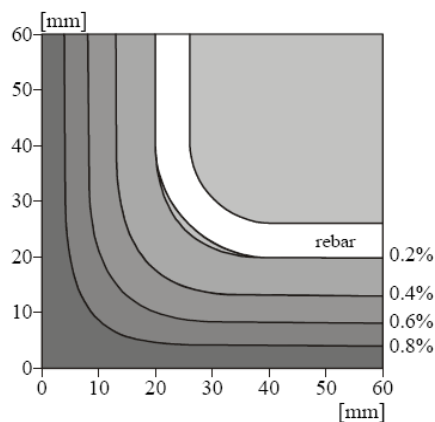
$$C(x,t) = C_o + [(C_s - C_o) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_{ef}t}}\right)] \quad (21)$$

Donde C_o es la concentración inicial de cloruros, C_s es la concentración de cloruros en la superficie del concreto y erfc es la conjugada de la función error. En la gráfica No. 12 se muestra la distribución de los cloruros en dos dimensiones.

En 1987 M.D.A Thomas y P.B Bamforth²⁰ realizaron un estudio con bloques de concreto reforzado que fueron expuestos a ambiente marino en una zona de marea en el sureste de la costa de Inglaterra. De este estudio se evidenció la disminución en el D_{EF} con la adición de puzolanas (escoria y ceniza volante) en el concreto.

Los investigadores P.S. Mangat y B.T. Molloy (1994)²¹, determinaron que la dependencia del Coeficiente de Difusión de los Cloruros presentaba un comportamiento exponencial y propusieron la ecuación (22):

Figura 12: Perfil de Ingreso de Cloruros en Dos Dimensiones.



Fuente: Gaal M.G.C., Prediction of Deterioration of Concrete Bridges, Delft Technical University, 2004.

²⁰ THOMAS M.D.A, BAMFORTH P.B, Modeling Chloride Diffusion in Concrete Effect of Fly Ash and Slag, Journal Cement and Concrete Research, 1987.

²¹MANGAT P.S., MOLLOY B.T., Prediction of Long-Term Chloride Concentration in Concrete, Mat. Struct. 27 1994, 338– 346.

$$D(t) = D_{ref} (t_{ref}/t)^n \quad (22)$$

En donde $D(t)$ es el coeficiente de difusión en el tiempo t , D_{ref} es el coeficiente de difusión en el tiempo de referencia t_{ref} (usualmente 28 días), t es el tiempo de exposición y n es un coeficiente de envejecimiento.

En 1995 P.B. Bamforth²², determinó rangos para los valores de C_s (concentración de cloruros en la superficie) para el diseño por durabilidad de concreto reforzado con o sin adición de puzolanas en ambientes marinos. Estos valores se usan en la ec. (20). Fue hasta 1996 cuando Maage y Helland²³ retomaron el trabajo hecho por Mangat y desarrollaron un modelo completo en donde se consideraba la influencia del tiempo en el coeficiente de difusión. Dicho modelo está plasmado en la ecuación No. 23:

$$C(x,t) = C_o + [(C_s - C_o) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{ref} \left(\frac{t_o}{t}\right)^n * t}} \right)] \quad (23)$$

En donde D_{ref} es el coeficiente de difusión de referencia asociado con t_o , t_o es el período de referencia, t es el tiempo de exposición y n es el coeficiente de envejecimiento ($0 < n < 1$).

Gaal y Visser¹⁰ (2002) desarrollaron un modelo en el que se consideraba la completa dependencia del coeficiente de difusión con el tiempo. Este logro se obtuvo luego de integrar la ecuación No. 22, lo cual dio como resultado la ecuación No. 24:

²² BAMFORTH P.B, PRICE W.F. Factors Influencing Chloride Ingress into Marine Structures. In: Dhir RK, Jones MR Editors. Concrete 2000, 1995. p. 1105–18.

²³ MAAGE M., HELLAND S., Service Life Prediction of Existing Concrete Structures Exposed to Marine Environment In: ACI Materials Journal, Vol. 93, No. 6, 602-608.

$$D(t) = \frac{D_{ref}}{1-n} \left(\frac{t_0}{t}\right)^n * t \quad (24)$$

De tal forma que el perfil de penetración de los cloruros en el concreto se puede expresar como (25):

$$C(x,t) = C_o + [(C_s - C_o) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4 * \left(\frac{D_{ref}}{1-n}\right) \left(\frac{t_0}{t}\right)^n * t}} \right)] \quad (25)$$

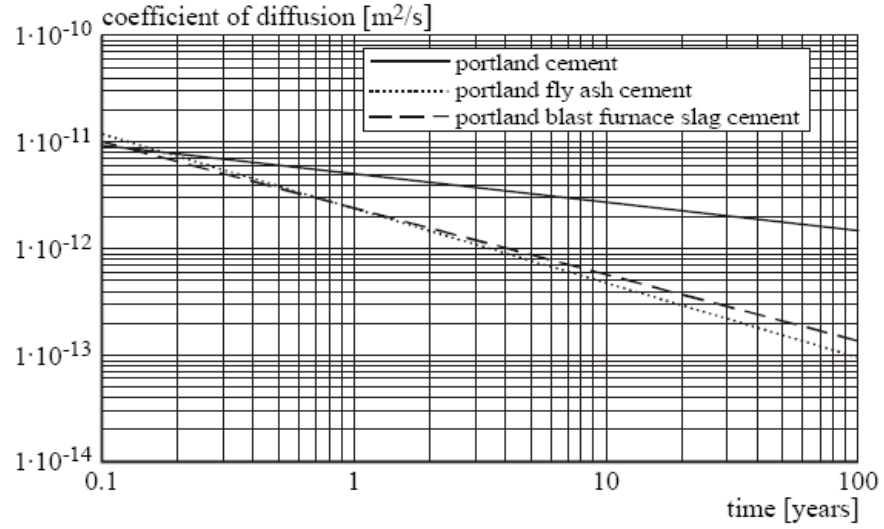
La dependencia del coeficiente de difusión con el tiempo se muestra en la figura No. 13.

Ha-Wong Son y colaboradores (2006)²⁴ estudiaron los cambios en el Coeficiente de Difusión Aparente, $D(t)$, y en el contenido de cloruros en la superficie, C_s , con el tiempo en estructuras expuestas a condiciones de costa. Ellos determinaron que $D(t)$ para un concreto decrece con el tiempo debido a la hidratación subsecuente de la matriz de cemento y encontraron empíricamente una ecuación en donde C_s también varía con el tiempo cuando es expuesta a zonas de marea o salpicadura:

$$C_s(t) = C_o + \alpha \ln(t) \quad (26)$$

²⁴ HA-WON Song, CHANG-HONG Lee, KI YONG Ann, Factors Influencing Chloride Transport in Concrete Structures Exposed to Marine Environments, Cement & Concrete Composites 30, 2008, 113–121

Figura No. 13: Dependencia del Coeficiente de Difusión con el Tiempo.



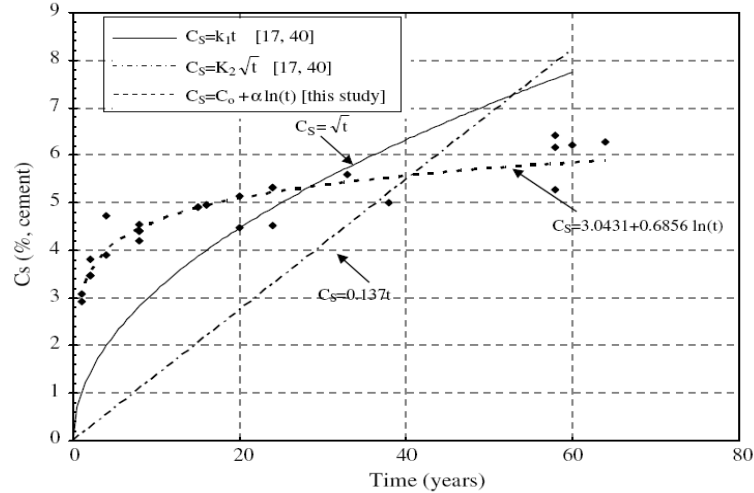
Fuente: GAALI M.G.C., Prediction of Deterioration of Concrete Bridges, Delft Technical University, 2004.

En donde C_s es la concentración de cloruros en la superficie, C_o es el contenido de cloruros en la superficie del concreto en un tiempo estándar de un año o 28 días ($\%/m^3$) y α es una constante.

A raíz de esto, modificaron y refinaron el modelo de la solución a la segunda ley de Fick, ecuación (20), quedando de la siguiente manera:

$$C(x,t) = C_o + [\alpha L n(t) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4 * \left(\frac{D_{ref}}{1-n} \right) \left(\frac{t_0}{t} \right)^n * t}} \right)] \quad (27)$$

Figura 14: Dependencia del Contenido Superficial de Cloruros con el tiempo. Comparación entre un modelo lineal, de raíz cuadrada y el propuesto por los investigadores.



Fuente: HA-WON Song, CHANG-HONG Lee, KI YONG Ann, Factors Influencing Chloride Transport in Concrete Structures Exposed to Marine Environments, Cement & Concrete Composites 30, 2008

La figura No. 14 esquematiza la dependencia del contenido superficial de cloruros con el tiempo. Se puede observar la mayor concordancia entre el modelo propuesto por los investigadores y los datos obtenidos en campo.

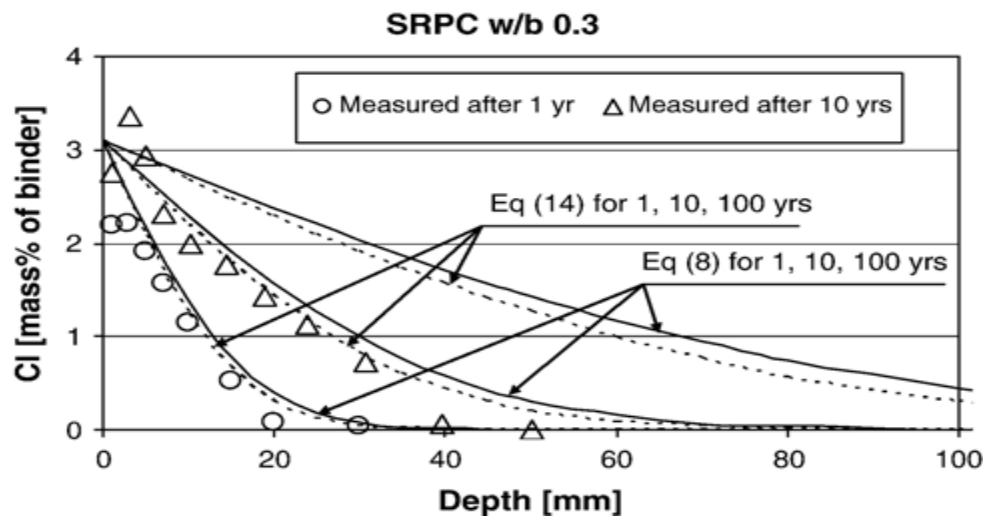
Más recientemente, Tang Luping y Joost Gulikers²⁵ (2007), determinaron un modelo simplificado que puede predecir a largo plazo, y sin errores matemáticos significativos, la difusión de los cloruros en el concreto, especialmente si se toma en cuenta que no hay certeza sobre el efecto a largo plazo que pueda ejercer la dependencia del coeficiente de difusión con el tiempo. Se incurriría en errores significativos si se toma dicho modelo (ecuación No. 28) para obtener coeficientes de difusión aparentes en estructuras con un corto tiempo de exposición a condiciones agresivas.

²⁵LUPING Tang, GULIKERS Joost, On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete, Cement and Concrete Research, 37, 2007, 589–595.

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \operatorname{erf} \left[\left(\frac{X}{\sqrt{2 * \left(\frac{D_{\text{ref}}}{1-n} \right) \left(\frac{t_0}{t} \right)^n * t}} \right) \right] \quad (28)$$

En donde C es la concentración del cloruro disuelto (o libre) en la solución poro dentro del concreto y C_s es la concentración en la superficie.

Figura No. 15: Perfiles de cloruros en un concreto de cemento Portland con relación a/c = 0,3 medidos y predichos



Fuente: LUPING Tang, GULIKERS Joost, On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete

En figura No. 15 se compara el comportamiento de las ecuaciones obtenidas por Luppung y Joost con datos medidos en el campo y se puede concluir que las mismas se pueden utilizar para predecir el comportamiento del concreto en presencia de cloruros aún para tiempos extremadamente largos.

Se ha observado que para una determinada capacidad de unión de cloruros, la porosidad total es el factor más influyente en resistencia a la difusión de los iones cloruros.²⁶

En la construcción de estructuras de concreto reforzado se han realizado numerosas investigaciones que buscan prolongar su tiempo de vida útil y aumentar su resistencia al paso de los iones cloruros. Dentro de los métodos disponibles se encuentra la adición de inhibidores de la corrosión, los cuales se presentan como una opción para prevenir o detener la corrosión inducida por los cloruros. Estos inhibidores pueden actuar ya sea en el período de iniciación (aumentando el umbral de cloruros o reduciendo la velocidad de penetración del cloruro) o en el período de propagación, reduciendo la velocidad de corrosión.²⁷

El coeficiente de difusión de cloruros es un indicador de la capacidad que tiene cualquier tipo de concreto de resistir la penetración del cloruro y es utilizada para predecir el tiempo de vida útil de las estructuras de concreto reforzado²⁸. Los métodos experimentales para determinar los coeficientes de difusión son, en algunos casos, de larga duración y, en otros requerir de equipos especiales.

²⁶ LOSER R., LOTHENBACH B., LEEMANN A., TUCHSCHMID M., Chloride Resistance of Concrete and its Binding Capacity – Comparison Between Experimental Results and Thermodynamic Modeling, *Cement & Concrete Composites*, 32 (2010), 34-42.

²⁷ ORMELLESE M., LAZZARI L., GOIDANICH S., A Study of Organic Substances as Inhibitors for Chloride-Induced Corrosion in Concrete, *Corrosion Science*, 51, 2009, 2959-2968

²⁸ LIZARAZO-MARRIAGA J., CLAISSE P., Determination of the Chloride Concrete Diffusion Coefficient Based on an Electrochemical Test and Optimization Model, *Materials Chemistry and Physics*, 117, 2009, 536-543

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología que se siguió en el desarrollo de la investigación, la cual contó con las fases enumeradas a continuación:

2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una revisión del estado del arte haciendo énfasis en los conceptos, principios y mecanismos que explicaran la difusión de los iones cloruro en el concreto y las barreras que se pueden incorporar en la matriz cementicia para disminuir dicho fenómeno. Se examinaron las investigaciones que se centraron en la determinación del coeficiente de difusión del cloruro por medio de técnicas electroquímicas, así como los equipos empleados en dichos estudios. Esta etapa se llevó a cabo durante la totalidad de la ejecución del estudio.

Las fuentes de información fueron las revistas especializadas, los libros, los artículos y las tesis de grado.

2.2 TOMA DE MUESTRAS DE CAMPO

Se tomaron muestras del concreto que compone la rampa submarina del Astillero Naval de Bahía Málaga (Pacífico Colombiano) y se determinó el perfil de penetración de los cloruros en esta estructura, la cual está expuesta a condiciones marinas.

Se caracterizó el agua de mar de la bahía en donde se encuentra la rampa submarina y se determinaron los tipos de cloruros presentes en la misma. Esta información sirvió como base para referenciarla con la solución salina que se utilizó en las pruebas del laboratorio. (Ver Anexo A)

2.3 FABRICACIÓN DE PROBETAS

En la presente investigación se utilizaron probetas con refuerzo y sin refuerzo, de medidas iguales, tal como se muestra en la gráfica No. 16.

Las probetas fueron fabricadas en el Centro de Caracterización de Materiales, de la Escuela de Ingeniería Civil, ubicado en el Edificio Álvaro Beltrán Pinzón de la Universidad Industrial de Santander y se siguió la norma ASTM C-192 para su elaboración y curado.

Una vez se mezclaban los componentes del concreto, se vertían en moldes cilíndricos de PVC y se apisonaba siguiendo la norma arriba mencionada. La mezcla se conservaba en el molde durante 24 horas para el fraguado, se desmoldeaba y se procedía a sumergirlo en agua fresca durante 28 días como tiempo de curado.

2.3.1 Caracterización del material.

Para seleccionar y caracterizar el cemento, la arena y la grava, se tuvieron en cuenta las normas Icontec^{29, 30, 31}.

²⁹ Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Método para el análisis por tamizado de los agregados finos y gruesos. Bogota: ICONTEC. 2p.ii. (ICONTEC 77).

³⁰ Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Método de ensayo para determinar la densidad y adsorción del agregado grueso. Bogota: ICONTEC. 2p. (ICONTEC 176).

³¹ Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Método de ensayo para determinar la densidad y la adsorción del agregado fino. Bogota: ICONTEC. 1p.ii. (ICONTEC 237).

2.3.1.1 Cemento. Se utilizó cemento Portland Tipo I. Su composición se determinó por Espectrometría de Fluorescencia, en porcentaje en peso (%), y se muestra en la Tabla No. 4. Los análisis físicos fueron suministrados por el fabricante y se relacionan en el Anexo B, cumpliendo con las normas NTC 121 y 321 para un cemento de dicha clase.

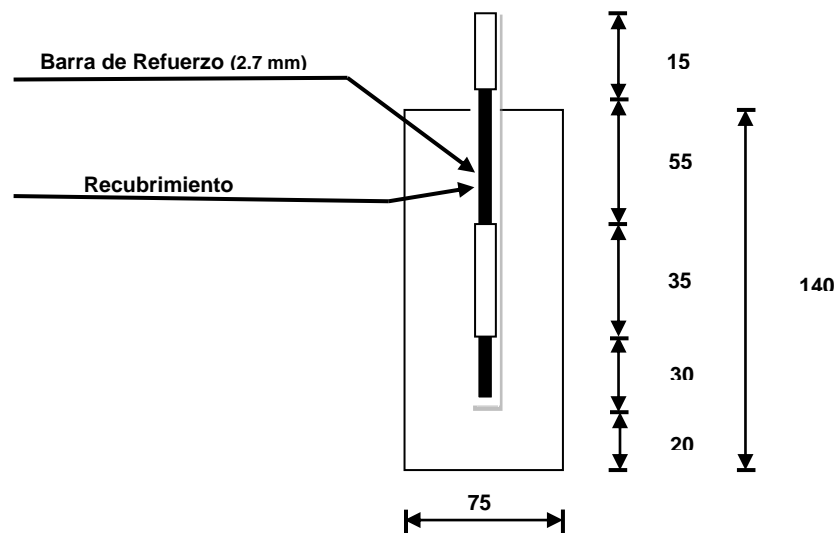
Tabla 4. Composición química del cemento Portland Tipo I.

Compuesto	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SrO	TiO ₂	MnO	ZrO ₂
Porcentaje	72.49	14.91	4.31	3.29	2.67	1.37	0.54	0.20	0.13	0.02	0.01
	6	7	2	7	9	6	0	8	2	6	8

Fuente: GIC

2.3.1.2 Agua. Se utilizó agua potable suministrada por el Acueducto de Bucaramanga, cumpliendo con los requisitos de la norma ASTM C-94. En el Anexo C se relaciona su análisis químico, realizado por la misma empresa de acueducto.

Figura No. 16: Dimensiones probeta de concreto (en mm.)



Fuente: Autor del proyecto

2.3.1.3 Agregados. Los agregados finos y gruesos fueron suministrados por la empresa PREVESA. Su caracterización se cumplió siguiendo los parámetros dados por las normas ICONTEC.^{29, 30, 31} y sus datos son consignados en el Anexo D

2.3.1.4 Agregado mineral. Se empleó microsílíce (Silica Fume) como adición para mejorar las propiedades químicas y físicas del concreto. La microsílíce utilizada fue el producto suministrado por la empresa SIKA, llamado *Sikafume*. Las características del producto se relacionan en la tabla No. 5.

Tabla 5. Composición de la Microsílíce.

ASPECTO	POLVO FINO GRIS OSCURO
Contenido de SiO ₂	> 90%
Pérdida al fuego	< 5%
Superficie específica	> 30 m ² /g
Humedad	< 5 % aproximadamente
% pasa por tamiz 325	99%
Diámetro promedio	0.5 μm

Fuente: SIKA

2.3.2 Diseño de mezclas de concreto.

Las variables que se manejaron en la construcción de las probetas fueron: la relación agua/cemento (a/c) igual a 0.4, 0.5 y 0.6, la adición de microsílíce al 10% y el tiempo de exposición del concreto a las condiciones de costa. Este tiempo de exposición fue de 30,45 y 60 días para las pruebas de difusión normal y de 63,118, 164 y 213 días para las pruebas electroquímicas.

2.3.3 Nomenclatura.

Para la identificación de los diferentes tipos de muestras de concreto se utilizó la nomenclatura mostrada en la Tabla No. 6, cuyos números y letras hacen referencia a:

- 4, 5 y 6 a la relación agua/cemento ($a/c = 0.4, 0.5$ y 0.6).
- B espécimen testigo o blanco, sin adición de microsílíce.
- M espécimen con adición de 10% de microsílíce.

Tabla No. 6. Nomenclatura de los especímenes.

PROBETAS TESTIGO			PROBETAS CON ADICIÓN		
$a/c =$ 0,4	$a/c =$ 0,5	$a/c =$ 0,6	$a/c =$ 0,4	$a/c =$ 0,5	$a/c =$ 0,6
4B	5B	6B	4M	5M	6M

Fuente: Autor del proyecto.

2.3.4 Pruebas de resistencia mecánica.

Para garantizar que los experimentos se estuvieran realizando sobre concretos de 5.000 psi de resistencia a la compresión (resistencia presente en el concreto de la rampa submarina de Bahía Málaga), se realizaron pruebas sobre especímenes cilíndricos de concreto de 7.5 cm. de diámetro y de 15 cm. de altura, curados durante 28 días en agua dulce. Los resultados de dichos análisis se pueden observar en la tabla No. 7.

Tabla No. 7. Resultados ensayo de compresión

Relación a/c	Resistencia prom (psi)	Resistencia prom (Kg/cm ²)
0.4B	5939	415.73
0.5 B	4850	339.5
0.6 B	3632	254.24
0.4 M	8730,51	611.13
0.5 M	5917,35	414.2
0.6 M	4850,28	339.5

Fuente: Autor del proyecto

Estos ensayos se realizaron de acuerdo con el "Método para ensayos de cilindros de concreto a la compresión" (ASTM C-39)³² en la máquina de ensayos Trebel, ubicada en el Centro de Caracterización de Materiales de Construcción de la UIS. En la figura 17 se puede observar la máquina utilizada.

Figura 17. Maquina Universal de Ensayos



Fuente: Autor del proyecto

2.3.5 Corte y pintura de las probetas.

Para la aplicación de las pruebas de RCPT y ACMT, las probetas fueron cortadas y pintadas previamente, de acuerdo a las especificaciones dimensionales de cada

³² ASTM C39 / C39M – 05e2. Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens.

una (5 cm y 3 cm de espesor respectivamente). Luego de realizado el corte, las probetas fueron recubiertas con una pintura epóxica, del tipo epoxi-poliamida marca Pintuco, para asegurar la penetración uniaxial del cloruro.

Lo mismo ocurrió con las probetas de difusión natural, las cuales fueron recubiertas con esta pintura por todo su entorno, dejando únicamente una cara circular descubierta para permitir el contacto con la solución de NaCl al 3%.

2.3.6 Preparación de electrodos.

En la construcción de las probetas de concreto reforzado se utilizó como electrodo de trabajo la varilla central de un torón de acero grado A-250 (2,7 mm. de diámetro), suministrado por la empresa EMCOCABLES S.A., y como contraelectrodo se utilizó una varilla de acero 304 de 4,5 mm. de diámetro. El electrodo usado como referencia fue el de Plata/Cloruro de Plata.

Para limitar el área de trabajo en los electrodos, éstos fueron recubiertos con una capa de poliamida y se dejó expuesta una superficie de aproximadamente 3,52 cm².

Los electrodos de trabajo y contraelectrodos fueron pulidos con lija No 600 y desengrasados con alcohol etílico, para asegurar su buen estado superficial. Posteriormente fueron secados y dejados en desecador hasta el momento de ser embebidos en las respectivas mezclas de concreto, tal y como lo indica la norma ASTM G 1-90³³.

³³ASTM G1 – 90. Standard Guide for Developing and Selecting Wear Tests. Philadelphia, USA, 2006.

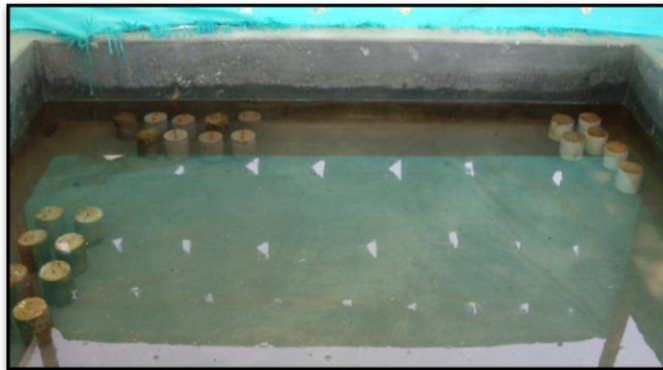
2.4 ENSAYOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

2.4.1 Ensayo de difusión natural

Este método se basó en la norma NordTest, NTBuild 443-94³⁴ y los equipos y materiales utilizados fueron:

- Estanque de concreto: (2m*2m, h=0.2m)
- Conductímetro
- Sal de mar (3%)
- Agua potable (80 L)

Figura 18. Estanque para inmersión de probetas



Fuente: Autor del proyecto

Para evaluar la penetración del ión cloruro se utilizaron 18 probetas de concreto con microsílíce al 10%, de 7.5 cm de diámetro y 15 cm de altura, con las relaciones a/c de 0.4, 0.5 y 0.6. Estas fueron sumergidas en un estanque cuadrado con dimensiones de 2 x 2 m, con 20 cms. de agua y una solución de sal marina al 3 % (p/v) durante 30, 45 y 60 días. Al cumplir estos tiempos, fueron extraídas 2 probetas, por cada relación a/c, para tomar las respectivas muestras del perfil de concentración de cloruros y realizar las pruebas de colorimetría.

³⁴ NT BUILD 443. Concrete hardened: accelerated chloride penetration., 1995.

Tomando como base la información suministrada en la caracterización del agua de mar presente en Bahía Málaga y realizado por el Grupo en Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), en donde se determinó un contenido de cloruros de 58.46 ± 0.35 %, se procedió a fabricar una solución salina al 3%, cuya conductividad mantuvo un valor constante de 48 mS/cm. durante toda la prueba.

La extracción de muestras para determinar el perfil de concentración se basó en la norma ASTM C-1218³⁵ (Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete). Se tomaron intervalos de profundidad entre 0 – 10 mm, 10 – 20 mm, 20 – 30 mm, para una probeta sumergida durante 30 días. Intervalos de 0 hasta 40mm se realizaron para una probeta de 45 días de inmersión, y de 0 hasta 50mm, para una probeta sumergida durante 60 días.

La figura No. 19 muestra la forma en que se extrajeron las muestras de concreto para determinar los perfiles de penetración de los iones cloruro. La determinación del contenido de cloruro en las muestras extraídas fue realizada por el GIMBA, de la Universidad Industrial de Santander. El método colorimétrico fue basado en la norma NT CONSTRUIR 492.

2.4.2 Ensayo rápido de permeabilidad del ión cloruro (RCPT)

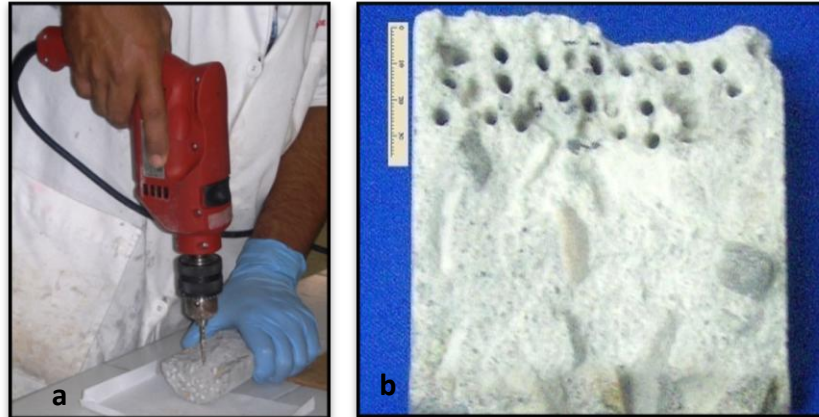
Se determinó la habilidad del concreto para resistir la penetración de los cloruros usando la norma ASTM C-1202³⁶.

En el ensayo se utilizaron mezclas de concreto, con adición de microsílíce, con un espesor de 5 cm y un diámetro de 7.5 cm, colocados entre dos celdas, la primera

³⁶Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration ASTM C1202 – 97. Philadelphia, USA, 1997

con una solución de NaCl (3%) y la segunda con una solución de NaOH (0.3N), como se ilustra en la figura No. 20.

Figura 19. Extracción de muestras



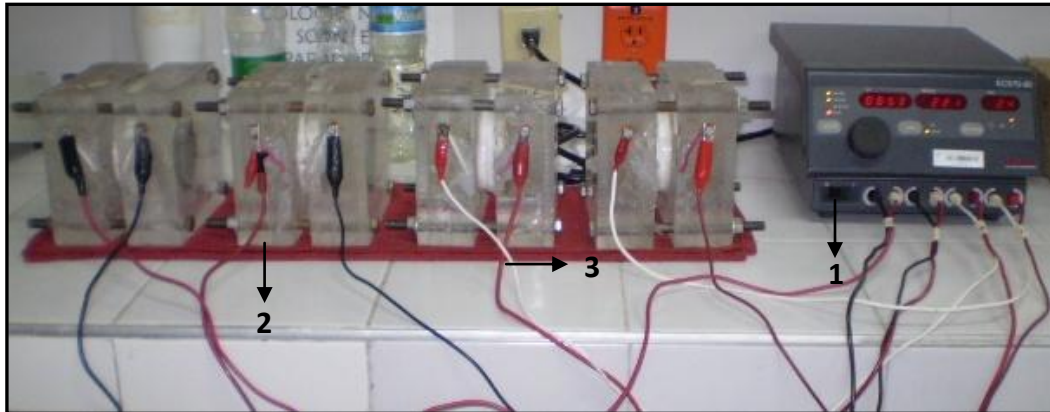
Fuente: Autor del proyecto

Se aplicó un voltaje de 60 V durante 6 horas y se midió la corriente transmitida por este sistema a partir de este valor se determinó la carga pasante usada para valorar la penetrabilidad del ion cloruro a la probeta de concreto.

El montaje utilizado para la prueba de RCPT consistió en:

- a)** Fuente reguladora de poder: Con un voltaje constante de 60V, tiempo de 6h y corriente variable.
- b)** Celdas de difusión: Fueron construidas en acrílico y constan de dos depósitos uno con solución de NaOH (ánodo) y el otro con una solución de NaCl (3% p/v) usado como cátodo.
- c)** Cables conectores: unen cada uno de los reservorios a la fuente reguladora.

Figura 20. Montaje experimental para RCPT



Fuente: Autor del proyecto

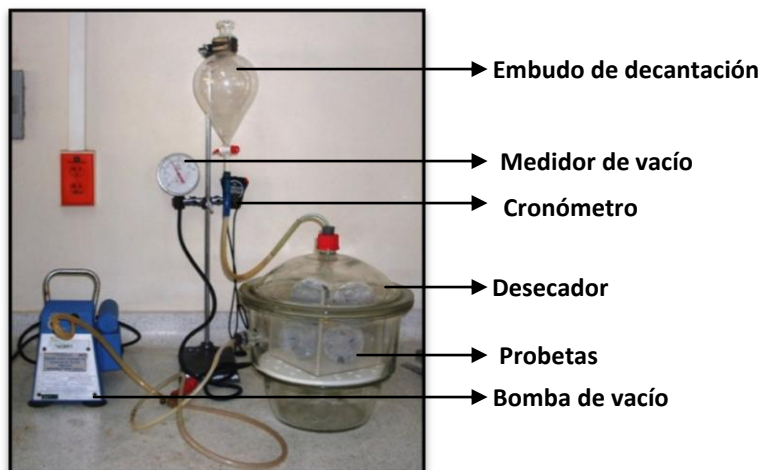
Una vez cortadas las probetas para este ensayo en discos con un espesor de 5 cm y recubiertas en su cuerpo con una resina epóxica, fueron ubicadas dentro de un desecador y expuestas al vacío a una presión menor a 40 mm de Hg durante 3 horas. Trascurrido este tiempo, se agregó agua hasta cubrirlas completamente y se mantuvo el vacío durante una hora adicional. Finalmente se apagó la bomba y se dejaron reposar las probetas 18 ± 2 horas en el desecador. (Ver figura 21)

2.4.3 Ensayo de migración acelerada de cloruros (ACMT)

El ACMT es una versión modificada del método RCPT, la cual fue propuesta por C.C. Yang y S.W. Cho³⁷, con el fin de disminuir el efecto Joule producido por el alto voltaje aplicado durante el ensayo rápido de permeabilidad del ión cloruro.

³⁷YANG C.C. CHO S.W. An electrochemical method for accelerated chloride migration test of diffusion coefficient in cement-based materials. *Materials Chemistry and Physics* 81, 116–125, 2003

Figura 21. Montaje para el acondicionamiento de las probetas



Fuente: Autor del proyecto

El voltaje, en esta prueba, no fue de 60 V sino de 24V durante 9h en una probeta de 3 cm de espesor. El volumen de la celda y la preparación de las probetas fueron igual al utilizado en el método RCPT.

2.4.4 Ensayos electroquímicos

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potencióstato/galvanostato marca GAMRY (Software Gamry Framework versión 3.2). Las probetas utilizadas aquí, a diferencia de las usadas en difusión natural, fueron expuestas a ciclos de humedad-secado de 24 horas en una solución salina de 3% de NaCl, para simular las condiciones de marea presentes en la costa pacífica colombiana, y sumergidas 2/3 partes de dicha probeta.

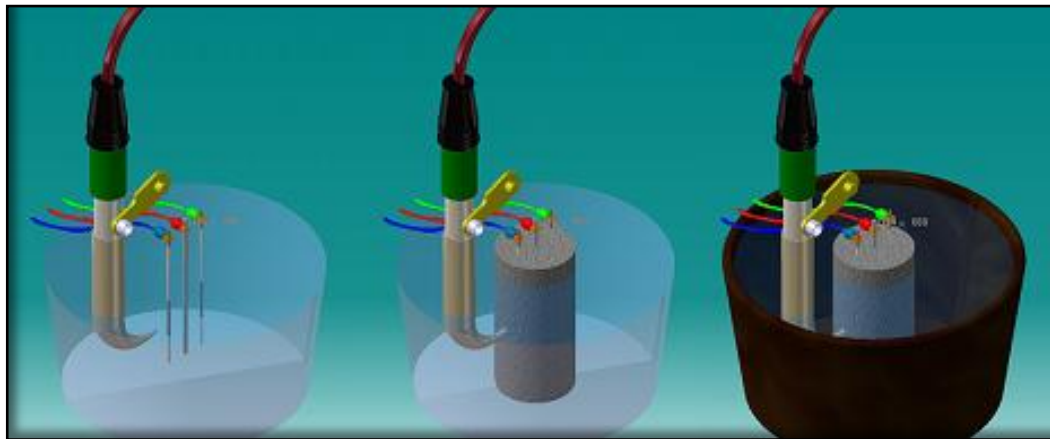
Como electrodo de referencia, en la celda electroquímica, se utilizó un electrodo de Plata/Cloruro de Plata y se usó una varilla de acero inoxidable 304 como electrodo auxiliar con el fin de garantizar la uniformidad en la distribución de corriente en lo largo de toda la probeta. En las pruebas se usó como electrolito

conductor una solución de NaCl al 3% de concentración en peso de agua. Las características de dicha solución fueron:

- pH entre 6.5 – 7.
- Conductividad: 48 mS/cm – 49.5 mS/cm.
- Temperatura: 22°C – 23.5°C.

La configuración de la celda y la distribución de los electrodos se puede observar en las figuras No. 22 y No. 23.

Figura 22. Esquema de la celda para ensayos electroquímicos.



Fuente: MACABEO, Edwin. SOTELO William. Determinación del tiempo de despasivación del refuerzo del concreto por técnicas de polarización potenciodinámica y potencial de circuito abierto. UIS. 2009.

2.4.4.1 Medidas de potencial de circuito abierto. Para la interpretación de éstos datos se tomó como base la norma ASTM C 876-91 “Standard Test Method For Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete”.

Figura 23. Montaje de la celda electroquímica en el Laboratorio.



Fuente: MACABEO, Edwin. SOTELO William. Determinación del tiempo de despasivación del refuerzo del concreto por técnicas de polarización potenciodinámica y potencial de circuito abierto. UIS. 2009.

2.4.4.2 Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Los ensayos de éstas probetas se realizaron en el rango de frecuencia desde 100 Hz hasta 0.01Hz, con una señal sinusoidal de corriente alterna de 20 mV. Con las gráficas obtenidas en esta etapa, y simuladas en el software ZVIEW, se determinaron los circuitos equivalentes, y siguiendo la metodología propuesta por VEDALAKSHMI, R³⁸, se calcularon los coeficientes de difusión pero tomando en cuenta la contribución del coeficiente de difusión de Warburg.

2.5 ESTABLECIMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO

En esta parte, y luego de una revisión bibliográfica exhaustiva, se determinó utilizar elementos finitos como el método numérico en lugar de elementos de frontera, debido a que los primeros discretizan el problema sobre un determinado número de elementos o nodos, y las ecuaciones que gobiernan el problema son

³⁸VEDALAKSHMI, R. et al. Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient. Corrosion Science 51,1299-1307. 2009

aproximadas a través de funciones las cuales satisfacen de manera total o parcial las condiciones de frontera³⁹.

Dado que la difusión es el principal mecanismo de transporte del ión Cl^- dentro de la estructura de concreto, ésta puede ser descrita perfectamente por la primera ley de Fick así:

$$J_c = -w \cdot D_c \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (29)$$

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

Tomando en cuenta la ecuación No. (19) y lo expuesto por CASTELLANOS, CÉSAR⁴⁰, se tiene que:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_c^* \frac{\partial C_f}{\partial x} \right] \quad (30)$$

En donde $\frac{\partial C_f}{\partial t}$ es el gradiente de concentración de los iones Cl^- libres y D_c^* es el coeficiente de difusión efectivo, el cual es menor que el coeficiente de difusión actual (D_c).

Y:

$$D_c^* = \frac{\partial C}{1 + \frac{1}{w} \frac{\partial C_b}{\partial C_f}} \quad (31)$$

³⁹DIAZ, Pedro J. y colaboradores. Modelo de Difusión del ión cloruro en estructuras de concreto reforzado utilizando el método de elementos de frontera.

⁴⁰CASTELLANOS, César. Modelamiento de la difusión del Cl^- en el concreto reforzado en ambientes marinos hasta la despasivación del acero por elementos finitos. UIS. 2009.

Con $\frac{\partial C_b}{\partial C_f}$ como el factor de fijación, el cual se calcula a partir del modelo isotermo de fijación de cloruros.

La ecuación No. (30) es una variación de la segunda ley de Fick que toma en cuenta el efecto de la fijación del cloruro libre en el concreto.

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

$$D_c = D_{c,0} \cdot F_1(C_f) \cdot F_2(t) \cdot F_3(T) \quad (32)$$

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; $F_2(t)$ expresa la influencia de la edad del concreto y $F_3(T)$ indica la influencia de la temperatura en los procesos de difusión.

En la Tabla No. 8 relaciona los factores de la ecuación No (32) con sus respectivas ecuaciones.

Los factores que se tuvieron en cuenta en este modelo de difusión fueron:

- Concentración superficial de iones cloruros constante durante la simulación.
- La difusión como único mecanismo de transporte.
- Se consideró el concreto como una estructura homogénea y completamente saturada.

Tabla No. 8. Factores del coeficiente de difusión actual.

FACTOR	ECUACION	DEPENDENCIA
$D_{c,0}$	$Log_{10}(D_{c,0}) = 6 \cdot (a/c) - 13.84$ (33)	Relación agua- cemento
$F_2(t)$	$F_2(t) = \left(\frac{t_{ref}}{t}\right)^m$ (34)	Edad del concreto (tiempo)
$F_1(C_f)$	$F_1(C_f) = 1 - k \cdot C_f^n$ (35)	Contenido local de C_f
$F_3(T)$	$F_3(T) = EXP \left[\frac{R}{T} \cdot \left[\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right] \right]$ (36)	Temperatura

Fuente: Castellanos, César. Modelamiento de la difusión del Cl^- en el concreto reforzado en ambientes marinos hasta la despasivación del acero por elementos finitos. UIS. 2009.

2.6 SIMULACIÓN DEL FENÓMENO DE DIFUSIÓN

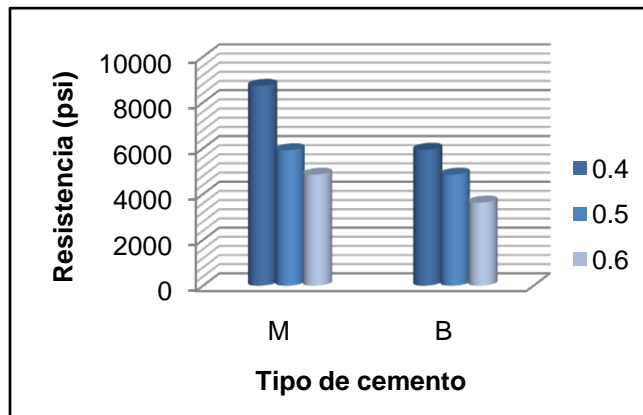
Con el fin de resolver la ecuación diferencial parcial (30) del sistema de ecuaciones del modelo de difusión, se utilizó el software FEMLAB 2.3, el cual es una herramienta de modelado y simulación de MATLAB 6.5.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

En la figura No. 23 se puede observar el efecto que produce la microsílíce sobre la resistencia a la compresión del concreto con 28 días de curado, así como la influencia de la relación agua/cemento (a/c).

Figura 24. Resistencia Mecánica



Fuente: Autor del proyecto

La microsílíce aumenta la resistencia mecánica del concreto debido a la elevada superficie específica, la cual le favorece para realizar múltiples reacciones químicas con los componentes del concreto generando una mezcla densa y de baja porosidad.

3.2 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

3.2.1 Coeficiente de difusión del cloruro a partir de los perfiles de concentración.

Para determinar los coeficientes de difusión se utilizaron los métodos de ajuste de los perfiles de concentración a la función error y a la curva exponencial. Para el ajuste del perfil a la *curva exponencial*, se asume un medio semi-infinito. El valor de la difusión es constante y puede calcularse como:

$$m = \int_0^{\infty} C dt, \quad t \geq 0 \quad (37)$$

Teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

$C = 0, x > 0, t = 0$; Condición de frontera: $C = 0, x = \infty, t \geq 0$; Condición en el punto infinito: $C = \infty, x = 0, t = 0$, se obtiene la siguiente solución:

$$C = \frac{m}{\sqrt{\pi D_{n1} t}} \exp \frac{-x^2}{4 D_{n1} t} \quad (38)$$

Donde C es la concentración de iones cloruro como una función de la distancia, en cualquier tiempo t , m es la masa difusiva y D_{n1} es el coeficiente de difusión aparente para el ensayo de difusión natural determinado a partir del ajuste a la función exponencial. (D_p)

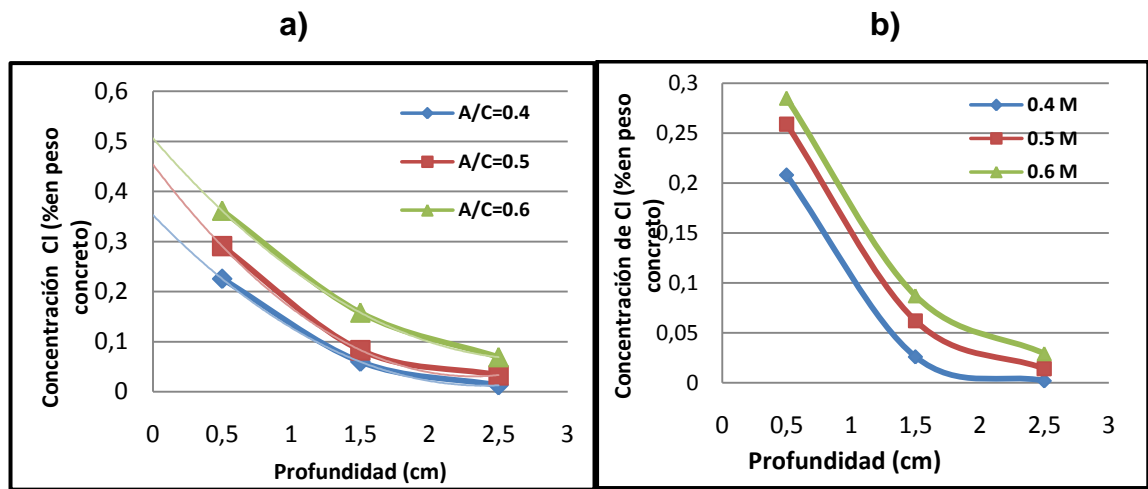
Para el ajuste del perfil a la *función error* se toma la ecuación No. 39:

$$C = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4 D_{n2} t}} \right) \right] \quad (39)$$

Donde C es la concentración de iones cloruro como una función de la distancia, en cualquier tiempo t , $erf(y)$ es la función error y D_{n2} es el coeficiente de difusión aparente del ensayo natural a partir la función error.

La figura No. 25 muestra las gráficas para la determinación del coeficiente de difusión en las probetas de concreto con adición de microsílíce y sin adición a 30 días de inmersión para cada relación a/c y la figura No.26 sus respectivas linealizaciones.

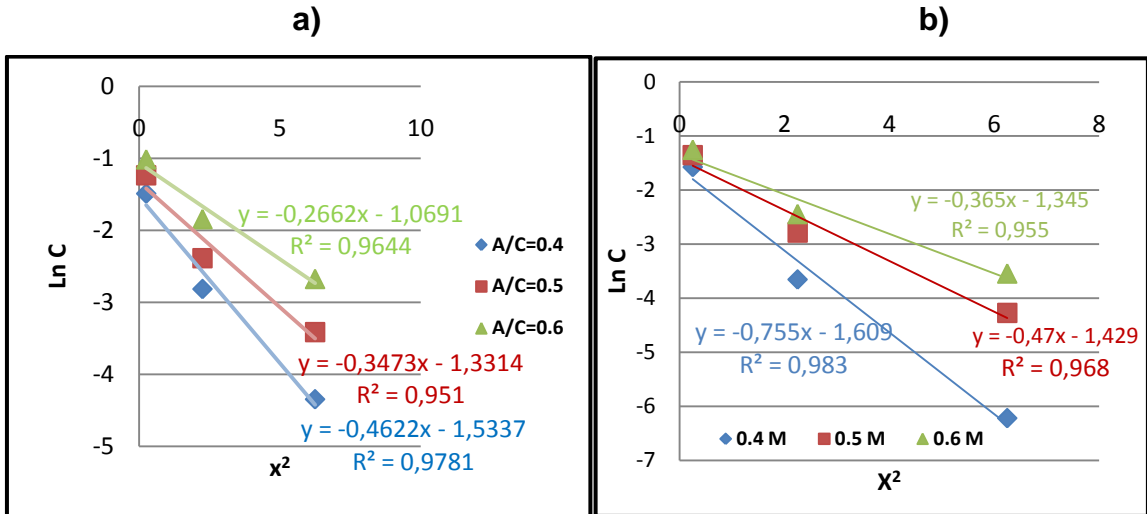
Figura No. 25. Perfiles de concentración a 30 días a) Blanco, b) Con microsílíce



Fuente: Autor del proyecto

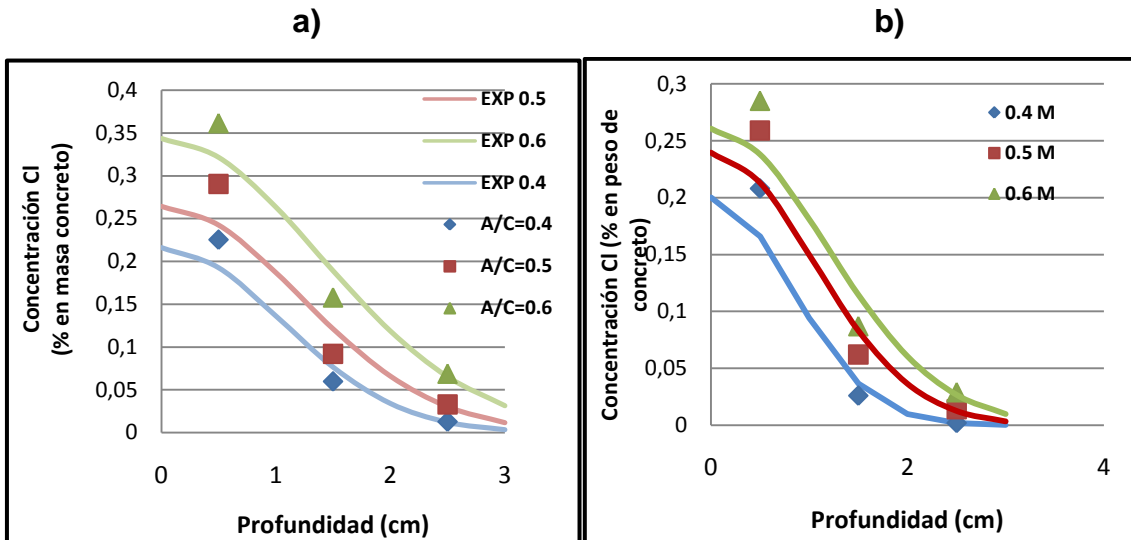
En las figuras No. 27 y No. 28 se pueden detallar los ajustes de los perfiles a la curva exponencial y a la función error a) sin adición y b) con adición de microsílíce a los 30 días de exposición respectivamente.

Figura No. 26. Linealización del perfil de concentración a 30 días a) Blanco, b) Con microsílíce



Fuente: Autor del proyecto

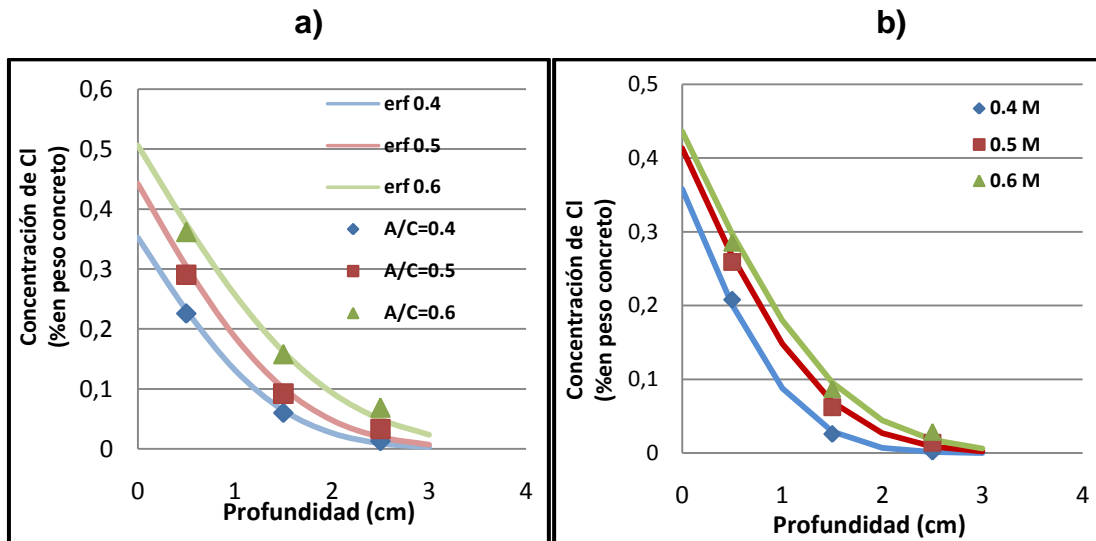
Figura No. 27. Ajuste a la función exponencial a los 30 días a) Blanco, b) Con microsílíce



Fuente: Autor del proyecto

De la figura No. 27 y No. 28, y partiendo de los coeficientes de determinación (R^2), se puede extraer que los coeficientes de difusión del cloruro en concreto sin adición y con adición de microsílíce se ajustan mejor a la función error.

Figura No. 28. Ajuste a la función error a los 30 días a) Blanco, b) Con microsílíce



Fuente: Autor del proyecto

En el anexo E se pueden detallar los ajustes de los perfiles, con y sin adición de microsílíce, de concretos sumergidos 45 días y 60 días

En la tabla No. 9 se muestran los valores de los coeficientes de difusión a los 30 días de exposición. En ella se observa que las probetas que contienen microsílíce presentan un menor coeficiente de difusión. La adición de microsílíce disminuye la porosidad y, por ende, la velocidad de difusión de los iones Cl^- .

Tabla No. 9. Coeficientes de Difusión para concretos a 30 días de inmersión

Coeficiente Relación a/c	Blanco		Microsílice	
	D Ajuste exp E-11 (m2/s)	D Ajuste erf E-11 (m2/s)	D Ajuste exp (m2/S)	D Ajuste erf E-11 (m2/s)
0.4	2.088	2,43 \pm 0.31	1,28	1,43 \pm 0.2
0.5	2.78	2,99 \pm 0.71	2,05	2,28 \pm 0.5
0.6	3,63	4,40 \pm 0.9	2,64	2,87 \pm 0.7

Fuente: Autor del proyecto

El anexo F muestra el anterior procedimiento para hallar los coeficientes de difusión en probetas expuestas 45 y 60 días, así como los valores encontrados.

3.2.2 Coeficiente de difusión del cloruro a partir del método de colorimetría.

Usando la colorimetría, se determinaron las profundidades de difusión del ión cloruro para probetas con y sin adición de microsíllice, expuestas durante 30, 45 y 60 días, lo cual se muestra en la tabla No. 10 .

Tabla No. 10. Profundidad del cloruro en el concreto medida a diferentes tiempos (difusión)

Tiempo	Profundidad (cm)					
	0.4		0.5		0.6	
Relación a/c	M	B	M	B	M	B
30 días	0,86 \pm 0.007	1,52 \pm 0.18	1.4 \pm 0.009	2,075 \pm 0.077	1,9 \pm 0.01	2,33 \pm 0.17
45 días	1,2 \pm 0.025	2,28 \pm 0.04	1,48 \pm 0.04	2,785 \pm 0.03	2,27 \pm 0.05	3,1 \pm 0.04
60 días	1,3 \pm 0.1	2,425 \pm 0.21	2 \pm 0.15	3,29 \pm 0.14	2.5 \pm 0.2	3,54 \pm 0.04

Fuente: Autor del proyecto

La tabla No. 11 presenta los datos de la profundidad del cloruro en el concreto logrados a través de la prueba acelerada (ACMT)

Tabla No. 11. Profundidad del cloruro en el concreto a partir de ACMT

Relación a/c	Profundidad (cm)	
	M	B
0.4	0.567 ± 0.0015	1.067 ± 0.057
0.5	1.1 ± 0.0017	1.933 ± 0.057
0.6	1.6 ± 0.001	2.18 ± 0.1

Fuente: Autor del proyecto

Aplicando las ecuaciones sugeridas por YANG, C.³⁷, se determinaron los coeficientes de difusión para las pruebas ACMT; para las probetas a difusión natural se aplicó la segunda ley de Fick. Los datos se reportan en la tabla No. 12.

Tabla No. 12. Coeficientes de difusión

Tiempo	Difusión natural D (E-11 m ² /s)						ACMT (E-11 m ² /s)	
	30 días		45 días		60 días		9h	2h
Relación a/c	M	B	M	B	M	B	M	B
0.4	0.647	2.018	0.83	3.03	0.738	2.57	0.535	4.73
0.5	1.71	3.76	1.27	4.52	1.74	4.73	1.08	8.79
0.6	3.15	4.74	3.0	5.59	2.72	5.47	1.59	9.97

Fuente: Autor del proyecto

En las tablas se puede observar que, tanto en las pruebas de ACMT como en las de difusión natural, el coeficiente de difusión de las probetas con adición de microsilíce es menor que en aquellas que no tienen adición alguna. Esto es debido a que la adición puzolánica disminuye tanto el número de poros como el tamaño de los mismos.

Una porosidad baja incrementa la dificultad para que el ión cloruro difunda con facilidad⁴¹. En trabajos anteriores se determinó que la difusión del cloruro en el

concreto se disminuía a la mitad de su valor al reemplazar el 50% del cemento por material puzolánico⁴².

El coeficiente de difusión en un concreto con adición de microsílíce debe disminuir como producto de la hidratación subsecuente de la matriz cementicia, lo cual hace más densa la estructura porosa del concreto, o debido a la remoción del cloruro por su capacidad de enlace^{24, 49}.

3.2.3 Coeficiente de difusión del cloruro a partir de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

En este aparte se plasman los coeficientes de difusión determinados a partir de la contribución del coeficiente de difusión de Warburg. De acuerdo a la metodología sugerida por VEDALAKSHMI³⁸ y usando el software ZView se calcularon los coeficientes de difusión así:

- Se tomaron las gráficas de Nyquist y Bode y se hizo una aproximación a través de ZView.
- Se determinaron los circuitos equivalentes de dichas gráficas.
- Se calcularon los coeficientes de difusión de Warburg.
- Y, por último, se calcularon los coeficientes de difusión del cloruro en el concreto.

La figura No. 29 muestra los diagramas de Nyquist, experimental y simulado, de una probeta testigo expuesta durante 63 días.

En algunas gráficas en donde no aparecía la impedancia de Warburg, se simuló con el software para que hubiera dicha contribución y poder determinar el σ_w . El diagrama de Nyquist muestra la presencia de un domo que no se comporta como

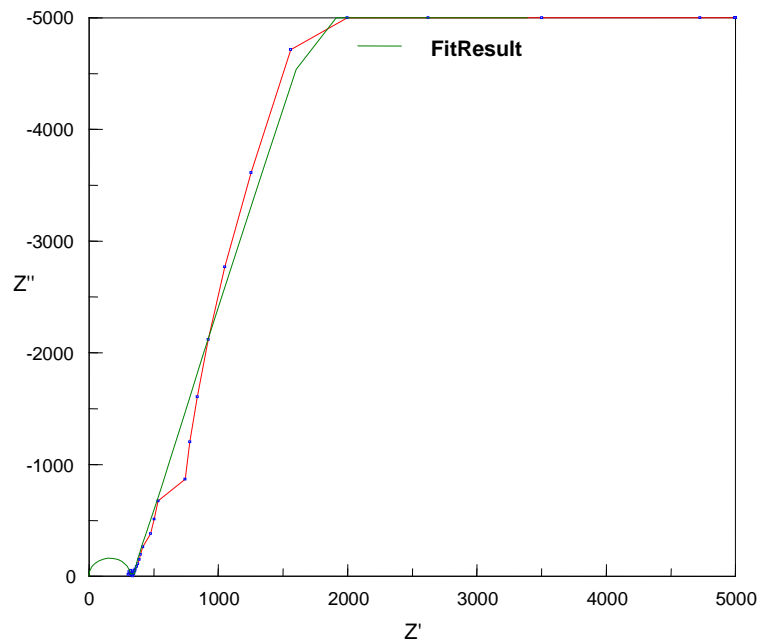
⁴¹MONTEMOR, M. et al. Effect of fly ash in concrete reinforcement corrosion studied by EIS. Cement and concrete composites. 22, 175-185. 2000

⁴²SALTA M.M. Corrosion and corrosion protection of steel in concrete. Sheffield, UK, p. 793. 1994

un semicírculo ideal, lo que indica la formación de una capa de óxido no estable sobre la varilla de refuerzo. La primera parte de la gráfica es resistiva y corresponde a la difusión en la interfase solución poro-óxido metálico, en donde domina la resistencia a la transferencia de carga. La segunda parte corresponde a la interfase óxido metálico-metal y es la contribución de la impedancia de Warburg.

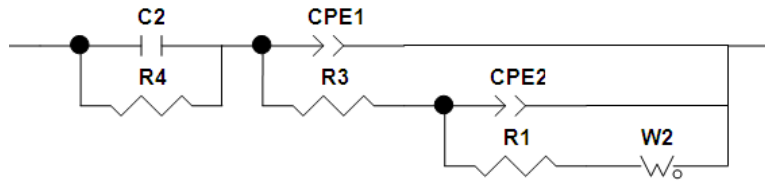
La figura No. 30 esquematiza el circuito equivalente para la misma probeta testigo expuesta durante 63 días.

Figura No. 29. Diagrama de Nyquist experimental y simulado de la probeta testigo expuesta durante 63 días



Fuente: Autor del proyecto

Figura No. 30. Circuito eléctrico equivalente para la simulación de la probeta testigo expuesta durante 63 días



Element	Freedom	Value
C2	Free(+)	4,611E-09
R4	Free(+)	272,4
CPE1-T	Free(+)	2,5354E-05
CPE1-P	Free(+)	0,54722
R3	Free(+)	73,79
CPE2-T	Free(+)	0,00011154
CPE2-P	Free(+)	0,88412
R1	Free(+)	2238
W2-R	Free(+)	11145
W2-T	Free(+)	0,13732
W2-P	Free(+)	1,482
Chi-Squared:		0,0027436
Weighted Sum of Squares:		0,1509
Data File:		~Clipboard
Circuit Model File:		C:\SAINZData\le
Mode:		Run Fitting / Fre
Maximum Iterations:		100
Optimization Iterations:		0
Type of Fitting:		Complex
Type of Weighting:		Calc-Modulus

En donde:

$$\text{Impedancia de Warburg} = 2\sigma_W^2 C_{dl} = 1,11E+00\Omega m^2 \quad (40)$$

$$\text{Capacitancia doble capa} = C_{dl} = 1,12E+00Fm^{-2}$$

Despejando σ_W de la ecuación (40) se tiene:

$$\sigma_W = 0,70682145\Omega m^2 s^{-1/2}$$

y sabiendo⁽³⁸⁾ que:

$$D_{wI} = \left[\frac{RT}{\sqrt{2}AF^2 \sigma_w C} \right]^2 \quad (41)$$

$$D_{wI} = 2,1577E-12 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ese es el coeficiente de difusión para un concreto expuesto durante 63 días a condiciones marinas en el laboratorio, determinados a partir de la contribución del coeficiente de Warburg.

En la tabla No. 13 se muestran los valores de los coeficientes de difusión determinados a través de éste método, para las probetas expuestas durante diferentes lapsos de tiempo

Tabla No. 13. Coeficientes de Difusión a partir del coeficiente de difusión de Warburg $D_{wI} \times 10^{-12} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$

DIAS DE EXPOSICION	4B	5B	6B	4M	5M	6M
63	2,1577	3.32065	3.27221	1,85088	1,29362	2,30106
98	2.15796	9.16729	1.6249	4,09651	5,60887	3,09409
118	2.07588	8.75956	1.74639	1,04943	6,34498	1,38583
164	4,07346	8.59002	2.77989	2,25165	3,47049	5,15601
213	2,4651	4,2766	4,28906	3,08493	1,07063	2,88059

Fuente: Autor del proyecto

Los valores de los coeficientes de difusión calculados por este método son concordantes por los encontrados en la bibliografía^{38, 43, 44, 45}.

⁴³CLIMENT, Miguel A. et al. A test method for measuring chloride diffusion coefficients through nonsaturated concrete. Cement and Concrete Research 32, 1113–1123. 2002

En el circuito equivalente de la Figura No. 30 se pueden observar los siguientes elementos:

Solución Poro	C₂	Capacitancia del electrolito ubicado en los poros del concreto.
	R₄	Resistividad del electrolito ubicado en los poros del concreto.
Productos de Corrosión	CPE₁	Capacitancia de los productos de corrosión, representada por el elemento de fase constante
	R₃	Resistencia al flujo de corriente que ejercen los productos de corrosión.
Doble Capa Eléctrica	CPE₂	Capacitancia de la doble capa eléctrica, representada por el elemento de fase constante
	R₁	Resistencia al flujo de corriente que ejerce la doble capa eléctrica.
Impedancia de Warburg	W₂	Difusión de iones conductores desde y hacia la interfase acero-productos de corrosión.

La doble capa eléctrica aparece en la interfase en que se hace la transferencia de carga (Metal-Concreto) y está relacionado con la oxidación del refuerzo metálico, como resultado de la presencia de oxígeno.

El elemento W_2 , es el resultado de la alta concentración de oxígeno en la interfase metal-productos de corrosión, en donde el fenómeno dominante deja de ser el transporte de carga y pasa a ser un fenómeno controlado por la difusión.

⁴⁴ SABINE, Care. Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar. Cement and Concrete Research 33, 1021–1028. 2003

⁴⁵BYUNG HWAN Oh, SEUNG YUP Jang. Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures. Cement and Concrete Research 37, 47–53. 2007.

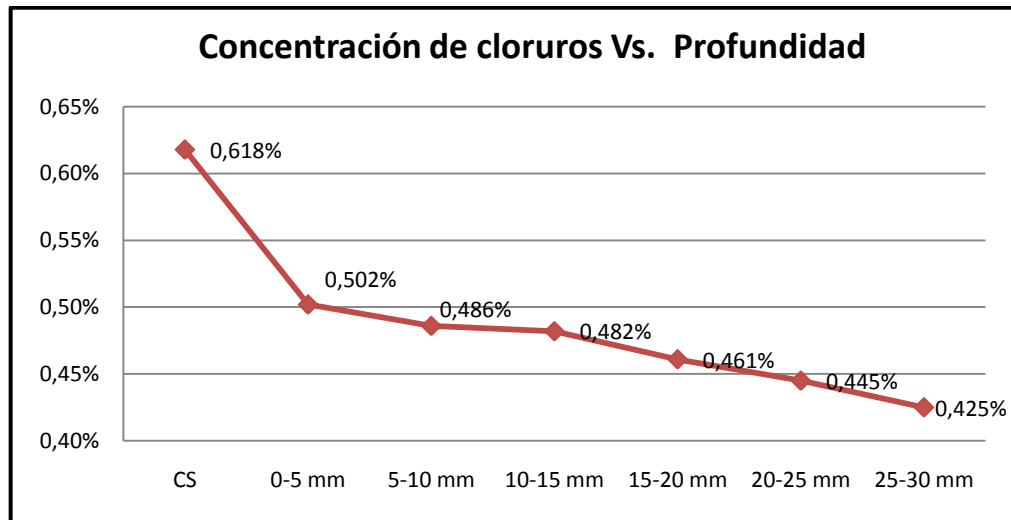
El Anexo G contiene los circuitos equivalentes para diferentes tiempos de exposición.

3.3 PERFILES DE CONCENTRACIÓN IN SITU

Como se había explicado en la metodología, se hizo un muestreo del concreto a las vigas de la rampa submarina para determinar el perfil de penetración del ión cloruro en dicha estructura para compararlo con los perfiles determinados en el laboratorio y con la simulación realizada. Dado el tiempo de uso que tiene la rampa submarina, 4 años, se considera entonces que el muestreo se realizó en una estructura expuesta durante ese mismo lapso de tiempo a condiciones marinas.

La figura No. 31 detalla el perfil de concentración del ión cloruro in situ. CS es la concentración del cloruro en la superficie del elemento.

Figura No. 31. Concentración de cloruros de una estructura expuesta durante 4 años a condiciones marinas



Fuente: Autor del proyecto

3.4 VALIDACIÓN DEL MODELO

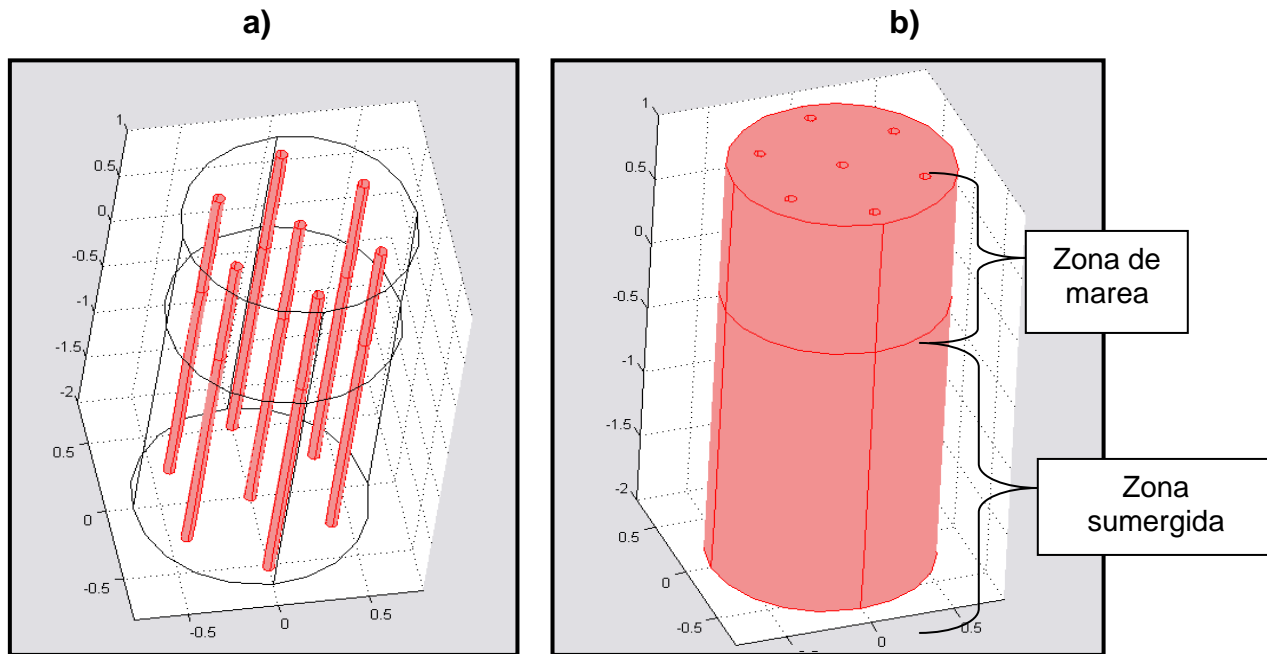
La validación del modelo de difusión escogido en este trabajo y obtenido por MANGAT, P.²¹, se realizó con un proyecto llevado a cabo por el GIC, en donde se toma en cuenta la inmersión total o parcial de la probeta y la adición o no de puzolanas, y por la toma de muestras que se ejecutó en la rampa submarina del Astillero Naval de Bahía Málaga. El cálculo se hace siguiendo la segunda ley de Fick en donde el coeficiente de difusión no es lineal:

$$D(t) = D_{ref} (t_{ref}/t)^n$$

En donde $D(t)$ es el coeficiente de difusión en el tiempo t , D_{ref} es el coeficiente de difusión en el tiempo de referencia t_{ref} (un año), t es el tiempo de exposición y n es un coeficiente de envejecimiento. Como parámetro de envejecimiento fueron asumidos los propuestos por FERREIRA, RUI⁴⁶. La gráfica No. 32 detalla la geometría de la estructura real, la ubicación de las varillas de refuerzo y las zonas tomadas en cuenta en la simulación.

⁴⁶FERREIRA Rui Miguel. Probability based durability analysis of concrete structures in marine environment. Braga, Portugal. University of Minho, 2004. 46-49p

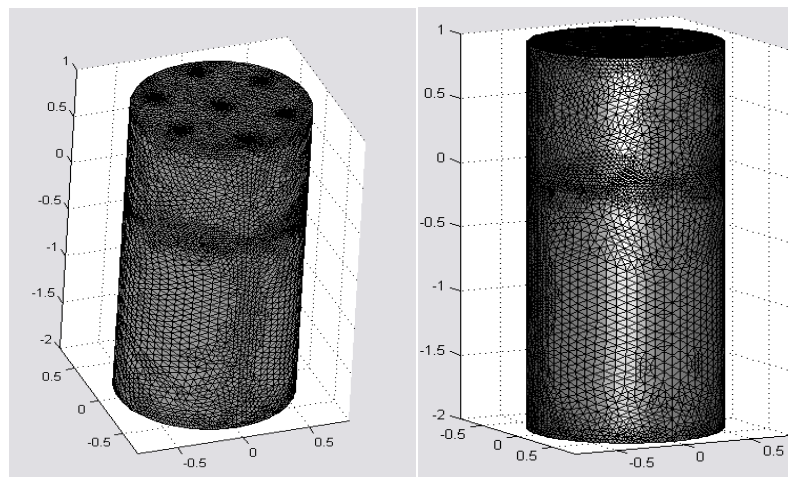
Figura No. 32. Pilote de la rampa submarina a) Ubicación refuerzos, b) Zonas estudiadas



Fuente: Autor del proyecto

La figura No. 33 muestra el mallado realizado sobre el pilote que compone la rampa submarina.

Figura No. 33. Mallado del pilote.



Fuente: Autor del proyecto

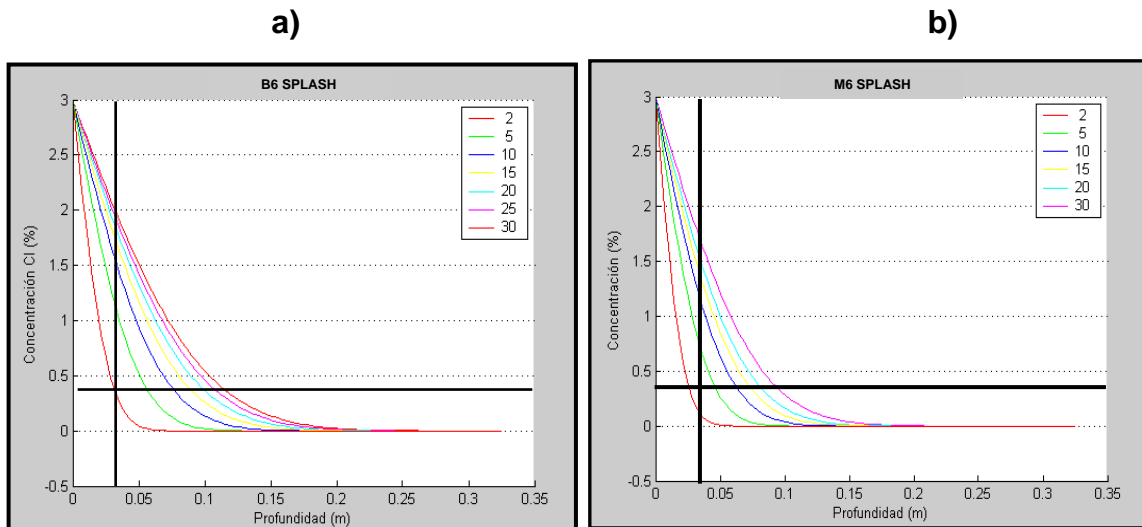
3.4.1 Zona de marea

Para la simulación en la zona de marea se tomaron en cuenta los coeficientes de difusión determinados a partir de los coeficientes de difusión de Warburg y consignados en la tabla No. 13.

La gráfica No. 34 representa el perfil de concentración de cloruros para una mezcla 0.6 a/c, a) blanco y b) con adición de microsílíce a 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 años. En la gráfica se puede observar la influencia que ejerce la adición de microsílíce sobre el perfil de penetración del ión cloruro al desplazarla hacia la izquierda.

Para un umbral de cloruros estimado en 0,4%, en comparación con la gráfica 34b, la gráfica 34a muestra una mayor penetración del ión para un tiempo aproximado de 4 años de exposición.

Figura No. 34. Simulación perfil de cloruros, zona de marea, a diferentes tiempos de exposición para a/c=0.6 a) Blanco b) Con microsílíce



Fuente: Autor del proyecto

La simulación mostrada en la gráfica 34b es concordante con los datos obtenidos en el campo (figura No. 31), en dónde se obtuvieron concentraciones de cloruro del 0,425% a 3 mm de la superficie para $t = 4$ años. Este resultado permite suponer que la mezcla de concreto usada para la fabricación de la rampa submarina del Astillero Naval de Bahía Málaga probablemente posea una relación $a/c = 0.6$ y una adición del 10% de microsílíce.

De acuerdo a la simulación, la gráfica 34a predice concentraciones de cloruro de 0,4% a 3 mm de la superficie de la probeta blanco para $t = 2$ años. El anexo H contiene la simulación para mezclas de concreto con relación agua/cemento igual a 0.4 y 0.5, con adición y sin adición de microsílíce.

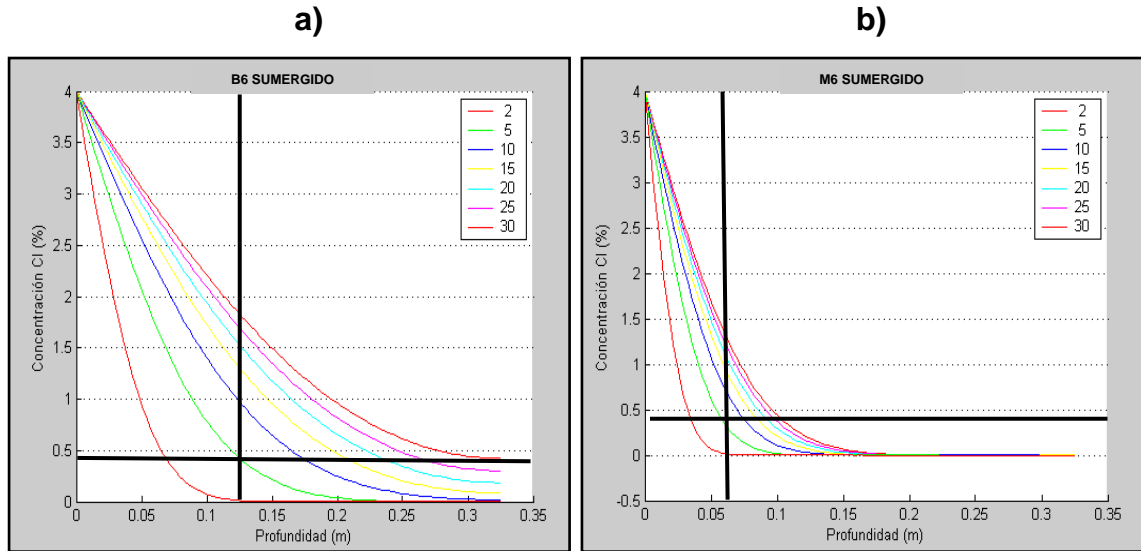
3.4.2 Zona sumergida

Para la simulación en la zona sumergida marea se utilizaron los coeficientes de difusión determinados por el método de colorimetría y acopiados en la tabla No. 12. En la gráfica No. 35 se pueden observar los perfiles de concentración de cloruros para una mezcla $a/c = 0.6$, a) blanco y b) con adición de microsílíce a 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 años.

En esta gráfica se puede observar de nuevo la influencia de la adición de microsílíce en la mezcla. Para un $t = 5$ años y un umbral de cloruros de 0,4%, se obtendría mayor profundidad del ión cloruro en la probeta blanco (13 mm. aproximadamente) que en la probeta adicionada con microsílíce (6 mm. aproximadamente).

Siendo consecuentes con el análisis realizado en el aparte 3.4.1, en la zona sumergida se podría esperar un avance del ión cloruro igual al umbral a una profundidad de 5 mm. para el tiempo de exposición en que se tomaron las muestras de campo (4 años de exposición).

Figura No. 35. Simulación concentración de cloruros, zona sumergida, a diferentes tiempos de exposición para $a/c=0,6$ a) Blanco b) Con microsílíce



Fuente: Autor del proyecto

El anexo G contiene la simulación para mezclas de concreto con relación agua/cemento igual a 0.4 y 0.5, con adición y sin adición de microsílíce.

Los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas en éste proyecto son acordes con los resultados logrados por GONZÁLEZ⁷, MANGAT²¹, HA-WON⁴⁷, SEUNG-WOO⁴⁸ Y MOHAMMAD⁴⁹, en otros estudios de la difusión del ion cloruro en concreto reforzado.

⁴⁷HA-WON Song., SEUNG-WOO Pack., KI YONG Ann. Probabilistic assessment to predict the time to corrosion of steel in reinforced concrete tunnel box exposed to sea water. Construction and Building Materials 23, 3270–3278. 2009

⁴⁸SEUNG-WOO, Pack, MIN-SUN Jung, et al. Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment. Cement and Concrete Research 40, 302–312. 2010.

⁴⁹MOHAMMAD Shekarchi ., ALIREZA Rafiee, HAMED Layssi. Long-term chloride diffusion in silica fume concrete in harsh marine climates. Cement & Concrete Composites 31, 769–775. 2009

CONCLUSIONES

La penetración del ión cloruro en el concreto ha sido modelado considerando el coeficiente de difusión y su dependencia con el tiempo. Las soluciones numéricas del modelo escogido para dos diferentes condiciones de exposición, zona sumergida y zona de marea, se investigaron y se compararon con los datos de laboratorio y con las mediciones de campo. De los resultados obtenidos, las siguientes conclusiones se pueden extractar:

El modelo escogido permite evaluar el avance del ion Cl^- dentro de una estructura de concreto de una manera rápida y muy precisa, a partir de la relación agua-cemento y una concentración de cloruros en el agua de mar igual al 3% (p/v), convirtiéndolo en una herramienta efectiva para evaluar el tiempo de vida útil de estructuras de concreto reforzado expuestas a condiciones marinas del pacífico colombiano.

La elevada superficie específica de la microsílíce le confiere al concreto una gran resistencia mecánica. Los ensayos de resistencia realizados a las probetas, muestran un aumento de ésta propiedad en el concreto con adición.

El modelo elegido en este proyecto es una herramienta práctica para realizar una evaluación del avance del ion Cl^- a través de una estructura de concreto, si se tienen los coeficientes de difusión y la relación a/c.

El presente estudio indica que diferentes condiciones de exposición conllevan a grandes variaciones en los perfiles de penetración del cloruro. Los perfiles de cloruros bajo condiciones de marea son muy diferentes a aquellos en condiciones de completa inmersión. Sin embargo, este debe ser considerado más real en el

análisis de difusión de cloruros en estructuras de concreto expuestas a condiciones marinas.

Los resultados obtenidos en la simulación para una mezcla con adición de microsílíce del 10% y relación a/c de 0.6, podrían validar el modelo y el método escogidos en este proyecto ya que concuerdan con los datos determinados en campo, constituyéndolo como un instrumento valioso para proyectar el tiempo de operación de la rampa submarina del Astillero Naval de Bahía Málaga y programar sus tareas de mantenimiento y recuperación.

BIBLIOGRAFÍA

_____. *Standard Guide for Developing and Selecting Wear Tests*. ASTM G1 – 90. Philadelphia, USA, 2006

_____. *Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens*. ASTM C39 / C39M – 05e2. Philadelphia, USA, 2008

_____. *Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration* ASTM C1202 – 97. Philadelphia, USA, 1997

_____. *Standard Test Method for Half-Cell Potential for Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*. ASTM C 876-91. Philadelphia, USA, 2006

_____. *Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete*. ASTM C-1218. Philadelphia, USA, 2008.

ACI 222R-96 Corrosion of Metals in Concrete

BAMFORTH P.B., PRICE W.F. Factors Influencing Chloride Ingress into Marine Structures. In: Dhir RK, Jones MR Editors. *Concrete 2000*, 1995. p. 1105–18.

BENTUR A., DIAMOND S., *Steel Corrosion in Concrete: Fundamental and Civil Engineering Practice*. 1997

BUNG Hwan Oh, SEUNG Yup Jang. Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures. *Cement and Concrete Research* 37, 47–53. 2007.

CASTELLANOS, César. Modelamiento de la difusión del Cl⁻ en el concreto reforzado en ambientes marinos hasta la despasivación del acero por elementos finitos. UIS. 2009

CLIMENT Miguel A. .,et al. A test method for measuring chloride diffusion coefficients through nonsaturated concrete. Cement and Concrete Research 32. 1113–1123. 2002

Concrete hardened: Accelerated chloride penetration. NT BUILD 443, 1995.

CRANK, J., The Mathematics of Diffusion, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, U.K., 11-13.

CYTED. “Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado”. Brasil, 1997.

DÍAZ B. et. al.; Study of the Chloride Diffusion in Mortar: A New Methods of Determining Diffusion Coefficients Based on Impedance Measurements; Cement & Concrete Composites, 28, 237-245. 2006.

DÍAZ, Pedro J. y colaboradores. Modelo de Difusión del ión cloruro en estructuras de concreto reforzado utilizando el método de elementos de frontera. 2009

ERDOGDU S., .KONDRATOVAB I.L. Determination of Chloride Diffusion Coefficient of Concrete Using Open-Circuit Potencial Measurements, Cement and Concrete Research 34, 603-609. 2004.

FERREIRA Rui Miguel. Probability based durability analysis of concrete structures in marine environment. Braga, Portugal. University of Minho, 2004. 46-49p

GAAL M.G.C., Prediction of Deterioration of Concrete Bridges, Delft Technical University, 2004.

GENESCÁ J., Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Determinación de la Velocidad de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UNAM, 2007.

GONZALEZ, J. A.; COBO, A.; GONZÁLEZ, M. N. & FELIU, S. On-site Determination of Corrosion Rate in Reinforced Concrete Structures by Use of Galvanostatic Pulses. Corrosion Science Vol. 43, 2001; pp. 611-625.

GONZÁLEZ S. Mary Y., SANTANA S. Laura C., Simulación de la Difusión de los Iones Cloruro en un Elemento de Hormigón, UIS, 2007

HA-WON Song, CHANG-HONG Lee, KI YONG Ann, Factors Influencing Chloride Transport in Concrete Structures Exposed to Marine Environments, Cement & Concrete Composites 30, 113–121. 2008

HA-WON Song., SEUNG-WOO Park., KI YONG Ann. Probabilistic assessment to predict the time to corrosion of steel in reinforced concrete tunnel box exposed to sea water. Construction and Building Materials 23, 3270–3278. 2009

HERRERA Cuadros Carlos; Aplicación de la Técnica de Espectroscopía de Impedancia en el Estudio del Comportamiento Electroquímico del Sistema Acero-Concreto Bajo Inmersión Parcial Aireada; UIS; 2004.

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Método para el análisis por tamizado de los agregados finos y gruesos. Bogota: ICONTEC. 2p.II. (ICONTEC 77).

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Método de ensayo para determinar la densidad y adsorción del agregado grueso. Bogota: ICONTEC. 2p. (ICONTEC 176).

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Método de ensayo para determinar la densidad y la adsorción del agregado fino. Bogota: ICONTEC. 1p.il. (ICONTEC 237).

LIZARAZO-Marriaga J., CLAISSE P., Determination of the Chloride Concrete Diffusion Coefficient Based on an Electrochemical Test and Optimization Model, Materials Chemistry and Physics, 117, 536-543. 2009.

LOSER R., LOTHENBACH B., LEEMANN A., TUCHSCHMID M., Chloride Resistance of Concrete and its Binding Capacity – Comparison Between Experimental Results and Thermodynamic Modeling, Cement & Concrete Composites, 32, 34-42. 2010.

MAAGE M., HELLAND S., Service Life Prediction of Existing Concrete Structures Exposed to Marine Environment In: ACI Materials Journal, Vol. 93, No. 6, 602-608.

MANGAT P.S., MOLLOY B.T. Prediction of Long-Term Chloride Concentration in Concrete, Mat. Struct. 27, 338– 346. 1994

MEJÍA de Gutiérrez, Ruby; Durabilidad y Corrosión en Materiales Cementicios, CYTED. 1999.

MENDOZA Flores J., DURÁN Romero R., Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, 2008

MOHAMMAD Shekarchi., ALIREZA Rafiee, HAMED Layssi. Long-term chloride diffusion in silica fume concrete in harsh marine climates. *Cement & Concrete Composites* 31, 769–775. 2009

MONTEMOR, M. et al. Effect of fly ash in concrete reinforcement corrosion studied by EIS. *Cement and concrete composites*. 22, 175-185. 2000

ORMELLESE M., LAZZARI L., GOIDANICH S., A Study of Organic Substances as Inhibitors for Chloride-Induced Corrosion in Concrete, *Corrosion Science*, 51, 2959-2968. 2009.

POUR-GAZ M., BURKAN Isgor O.,GHODS P. The Effect of the Temperature on the Corrosion of Steel in Concrete. Part I: Simulated Polarization Resistance Tests and Model Development, *Corrosion Science*, 2008.

QIANG Yuan, CAIJUN Shi, GERT De Schutter, Chloride Binding in Cement-Based Materials Subjected to External Chloride Environment – A Review, *Construction and Building Material*, 23, 1-13. 2009.

SABINE Care. Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar. *Cement and Concrete Research* 33, 1021–1028. 2003

SALTA MM. Corrosion and corrosión protection of steel in concrete. Sheffield, UK, 1994, p. 793

SÁNCHEZ D., *Tecnología del Concreto y el Mortero*, 1996

SEUNG-WOO Pack, MIN-SUN Jung, HA-WON Song, SANG-HYO Kim, KI YONG Ann. Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures

exposed to a marine environment. *Cement and Concrete Research*, 40, 302–312. 2010.

TAMER El Maaddawy, KHALED Soudki, A model for Prediction of Time from Corrosion Initiation to Corrosion Cracking, *Cement and Concrete Composites*, , 168-175. 2007.

TANG Luping, JOOST Gulikers, On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete, *Cement and Concrete Research*, 37, 589–595. 2007

THOMAS M.D.A., BAMFORTH P.B., Modeling Chloride Diffusion in Concrete Effect of Fly Ash and Slag, *Journal Cement and Concrete Research*, 1987

TOLOZA Bueno Edgar; Estudio del Proceso de Extracción Electroquímica del Cloruro en Estructuras de Concreto; UIS. 2002.

VEDALAKSHMI R.A.E., R. RENUGHA, DEVI E. Determination of Diffusion Coefficient of Chloride in Concrete: an Electrochemical Impedance Spectroscopic Approach, *Materials and Structures*, DOI 10.1617/s11527-007-9330-1, 2008.

VEDALAKSHMI, R. et al. Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient. *Corrosion Science* 51, 1299-1307. 2009.

WEYERS R.E. Service Life Model for Concrete Structures in Chloride Laden Environments. *ACI Mater J*, 445-453. 1998.

YANG C.C. CHO S.W. An electrochemical method for accelerated chloride migration test of diffusion coefficient in cement-based materials. *Materials Chemistry and Physics* 81, 116–125. 2003.

ANEXOS


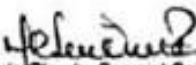
ANEXO A. "Caracterización agua de mar de Bahía Málaga"

Análisis químico del agua de mar presente en Bahía Málaga.

DESCRIPCIÓN DEL SERVICIO						
Descripción de la muestra		Agua de mar				
Descripción de los resultados		Partes por millón [ppm ó mg/L] de cada elemento cuantificado				
Nombre de la Muestra	Código Interno	Parámetros analizados y la desviación estándar en la medición				
		Cl⁻ [ppm]	Fe [ppm]	Ca [ppm]	K [ppm]	Na [ppm]
Agua de Mar	M-271	13889 ± 23	0.218 ± 0.005	294.07 ± 2.12	313.00 ± 2.53	5471.66 ± 17.58

ANEXO B. "Caracterización Cemento"

Reporte de calidad del cemento usado:

CEMEX COLOMBIA S.A., PLANTA BUCARAMANGA			
		km 4 Via Rio Negro Bucaramanga Colombia TEL. (097) 6402600 / 31714, FAX (097) 6402660 / 31714	
REPORTE DE CALIDAD			
Referencia: CEMENTO PORTLAND TIPO 1 Reporte No. 2008BG-T1-40-01 Semana No. 40 Cemento despachado del 30 - 6 de Octubre 08 Fecha: 14-11-2008			
Análisis Químicos	Resultados	Requisitos Norma NTC 321	Observaciones
% SO ₃	2.31	Máximo 3.5	Cumple
% MgO		Máximo 7.0	Cumple
Análisis físicos		Requisitos Norma NTC 121	Observaciones
Superficie específica Blaine (cm ² /g)	4113	Mínimo 2800	Cumple
Tiempos de fraguado Vicat (minutos)			
Inicial	119	Mínimo 45	Cumple
Final	179	Máximo 480	Cumple
Expansión en autoclave (%)	0.0025	Máximo 0.80	Cumple
Resistencias a compresión (kg/cm ²)			
3 días	165	Mínimo 80	Cumple
7 días	210	Mínimo 150	Cumple
28 días	264	Mínimo 240	Cumple
Observaciones: El cemento analizado cumple con la totalidad de los requisitos obligatorios establecidos para el cemento Portland Tipo 1 por las Normas NTC 121 y NTC 321. El presente reporte corresponde exclusivamente al cemento de la referencia y no a otros lotes de cemento de la misma procedencia.			
 María Claudia Carvajal Cabeza Coordinador Aseguramiento de Calidad			

ANEXO C. “Caracterización del Agua”

Reporte de calidad del agua usada en la preparación de las mezclas:

MUNICIPIO:		BUCARAMANGA		AÑO:		2008								
		Parámetros Fisicoquímicos												
PARAMETROS	No. Muestras Fisicoquímicas	Cloro residual mg Cl ₂ /L	Turbiedad UNT	Color Aparente UPC	pH Unidades	Clor y Sabor 0: Aceptable 1: No Aceptable	Aluminio mg A/L	Alcalinidad mg CaCO ₃ /L	Dureza mg CaCO ₃ /L	Cloruros mg Cl/L	Sulfatos mg SO ₄ /L	Hierro mg Fe/L	Nitratos mg NO ₃ /L	Nitritos mg NO ₂ /L
MES														
<i>Enero</i>	90	0,98	0,79	4,1	7,38	0	0,06	51,1	64,6	3,1	22,7	0,09	1,4	0,00
<i>Febrero</i>	87	0,93	1,1	4,6	7,29	0	0,06	50,3	66,4	3,6	24,8	0,07	1,3	0,00
<i>Marzo</i>	90	0,97	1,7	9,0	7,28	0	0,09	47,5	63,1	2,7	22,0	0,16	1,5	0,00
<i>Abril</i>	90	0,88	0,94	5,0	7,16	0	0,06	42,8	63,3	3,0	27,1	0,08	1,4	0,00
<i>Mayo</i>	93	0,99	1,7	11,3	7,12	0	0,17	41,6	65,8	2,5	32,5	0,15	2,0	0,00
<i>Junio</i>	90	1,03	1,1	5,8	7,23	0	0,10	45,1	59,8	2,4	24,6	0,12	1,7	0,00
<i>Julio</i>	93	0,98	1,1	2,5	7,33	0	0,08	45,1	60,1	2,7	21,6	0,10	1,7	0,00
<i>Agosto</i>	93	1,01	1,2	3,2	7,27	0	0,07	48,0	64,4	2,7	22,3	0,07	1,9	0,00
<i>Septiembre</i>	90	1,09	1,3	3,4	7,12	0	0,11	40,9	58,8	3,3	25,2	0,06	1,4	0,00
<i>Octubre</i>	93	1,07	1,1	3,1	7,10	0	0,08	42,6	60,9	2,3	26,0	0,03	1,9	0,00
<i>Noviembre</i>	90	1,03	1,5	8,6	7,17	0	0,13	47,2	75,1	2,6	31,3	0,09	2,1	0,00
<i>Diciembre</i>	90	1,00	1,1	6,0	7,28	0	0,11	42,7	56,5	2,0	19,2	0,08	2,1	0,00
PROMEDIO	91	1,00	1,2	5,6	7,23	0	0,09	45,4	63,2	2,7	24,9	0,09	1,7	0,00
RES. 2115/07	3/día	0,3-2,0	2	15	6,5-9,0	ACEP	0,2	200	300	250	250	0,3	10	0,1

ANEXO D. "Caracterización de los agregados"

Características de los agregados usados:

Tabla 14. Propiedades del agregado

	A fino	A grueso
Gravedades Especificas:		
Real	2.69	2.70
Aparente	2.56	2.60
Aparente s s s	2.65	2.67
Peso unitario suelto (Kg/m ³)	1560	1530
Peso unitario compactado (Kg/m ³)	1600	1590
Absorción %	2.0	1.5
Absorción %	35.0	38.0

Tabla 15. Análisis granulométrico del agregado fino

ANALISIS GRANULOMETRICO DEL AGREGADO FINO				
Tamiz	Peso retenido (g)	% Retenido	% Retenido acum	% que pasa
4	0	-	-	-
8	0	-	-	-
16	156.2	15.62	15.42	84.38
30	335.2	33.52	49.14	50.86
50	271.7	27.17	76.31	23.69
100	134.1	13.41	89.72	10.28
Fondo	100.9	10.09	99.81	0.19
Total	998.1	99.81	PESO MUESTRA	1000 g
Modulo de finura: 2.3				

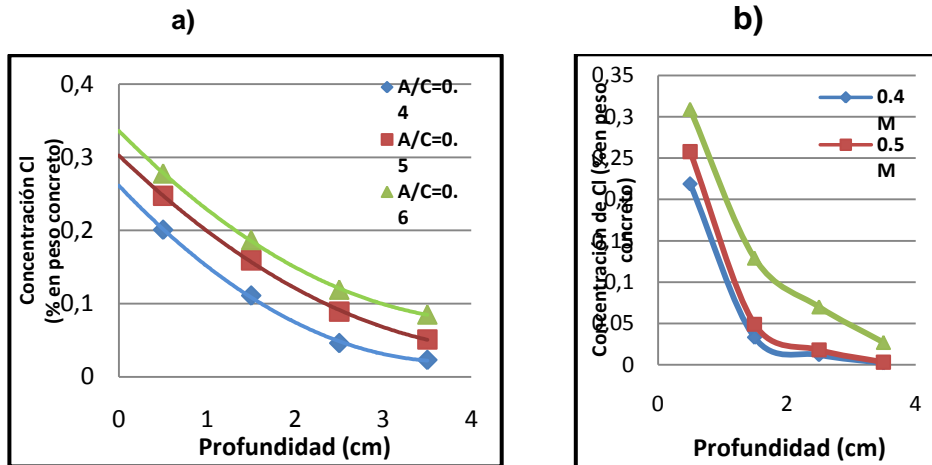
Tabla 16. Análisis granulométrico para agregado grueso

ANALISIS GRANULOMETRICO DEL AGREGADO GRUESO				
Tamiz	Peso retenido (g)	% Retenido	% Retenido acum	% que pasa
3/4	0	-	-	-
1/2	757.6	10.82	10.82	89.18
3/8	3681.6	52.59	63.41	36.59
4	2560.8	36.58	99.99	0.01
Fondo	-	-	-	-
Total	7000		PESO MUESTRA	7000 g
Tamaño máximo: 3/4				

ANEXO E. "Perfiles de concentración del ión cloruro"

- Perfiles a 45 días con y sin microsilíce

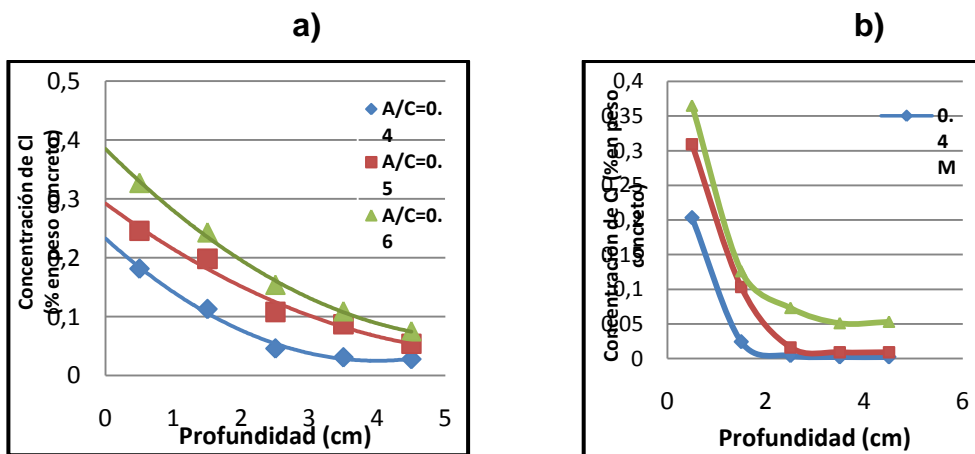
Figura No. 36. Perfiles de concentración a 45 días a) Blanco, b) Con microsilíce



Fuente: Autor del proyecto

- Perfiles a 60 días con y sin microsilíce

Figura No. 37. Perfiles de concentración a 60 días a) Blanco, b) Con microsilíce

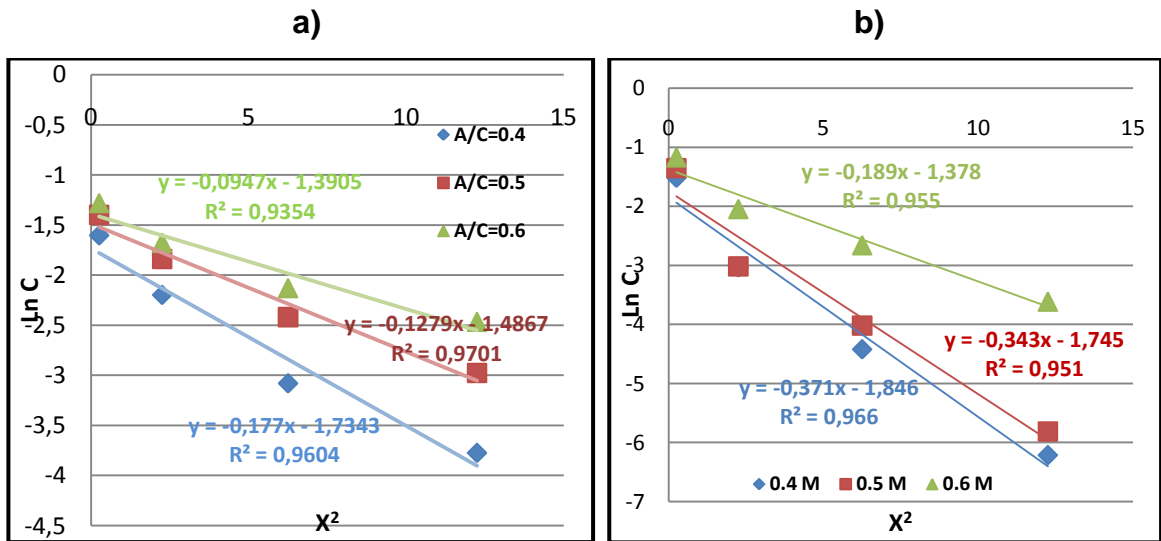


Fuente: Autor del proyecto

ANEXO F. “Determinación del coeficiente de difusión a partir de los perfiles de concentración”

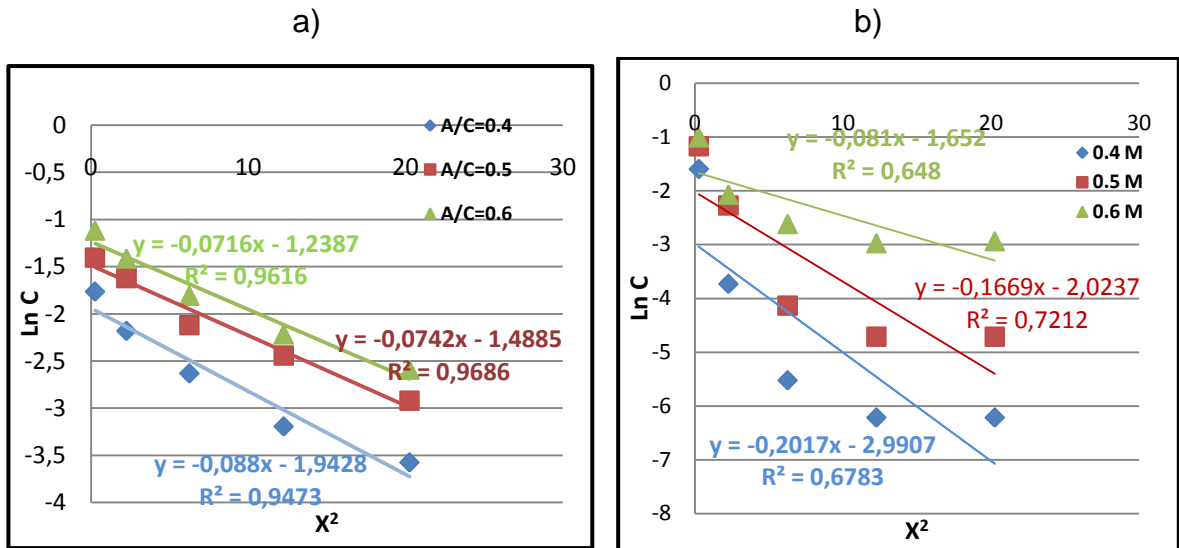
- Linealización a 45 días con y sin microsílíce

Figura No. 38. Linealización del perfil de concentración a 45 días a) Blanco, b) Con microsílíce



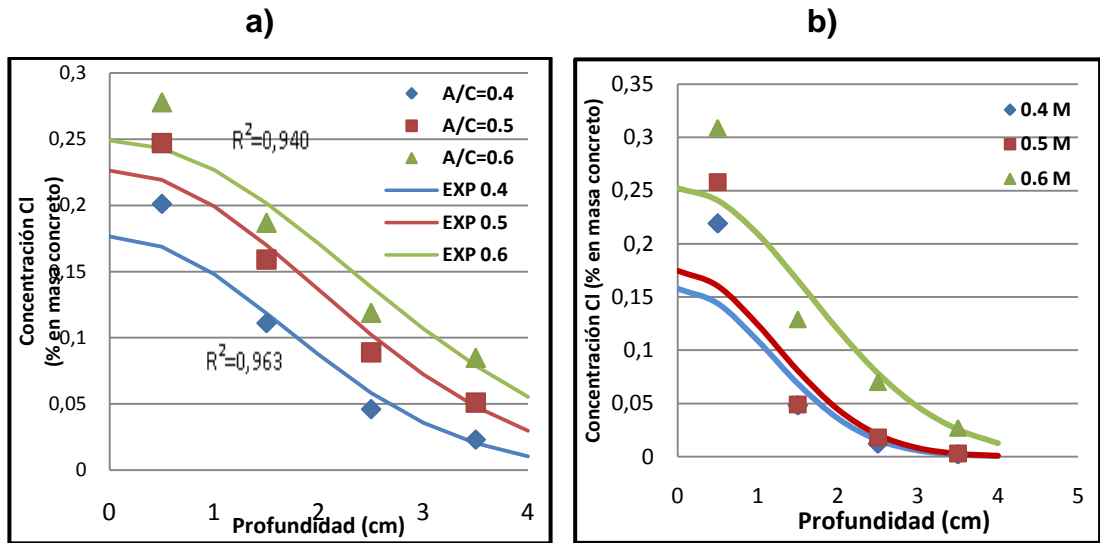
- Linealización a 60 días con y sin microsílíce

Figura No. 39. Linealización del perfil de concentración a 60 días a) Blanco, b) Con microsílíce



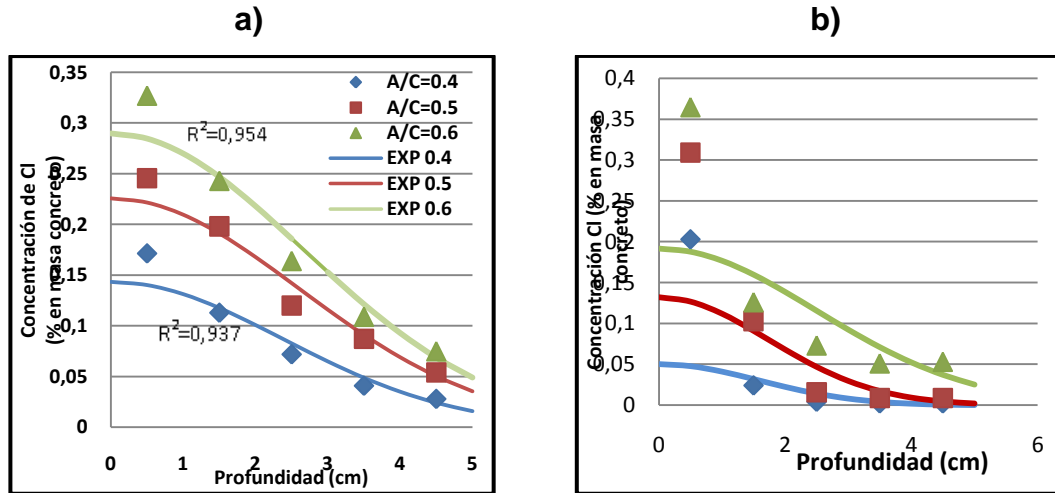
- Ajuste a la función exponencial a 45 días con y sin microsílíce

Figura No. 40. Ajuste a la función exponencial a 45 días a) Blanco, b) Con microsílíce



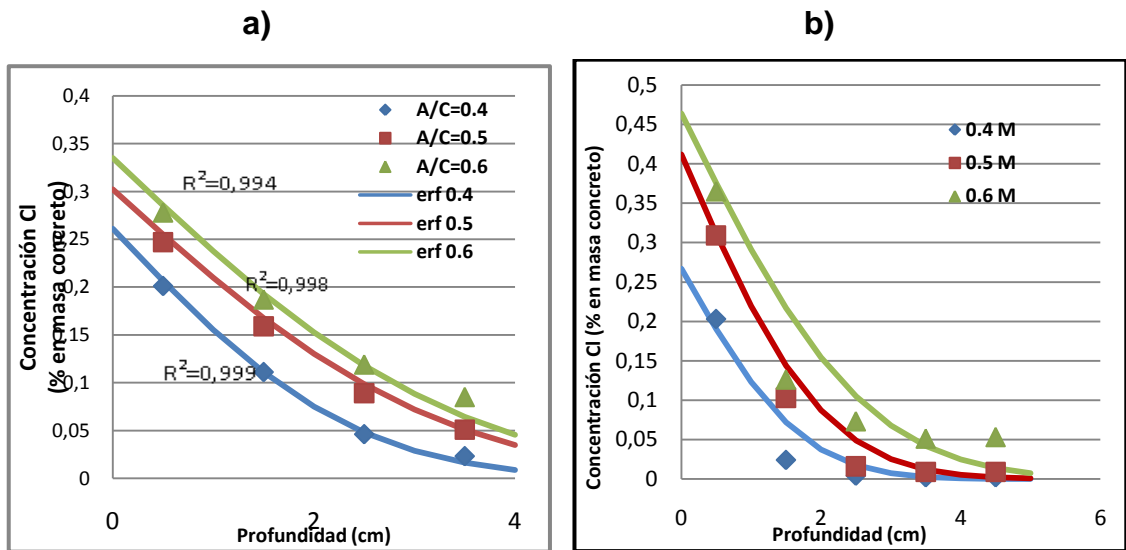
- Ajuste a la función exponencial a 60 días con y sin microsílíce

Figura No. 41. Ajuste a la función exponencial a 60 días a) Blanco, b) Con microsílíce



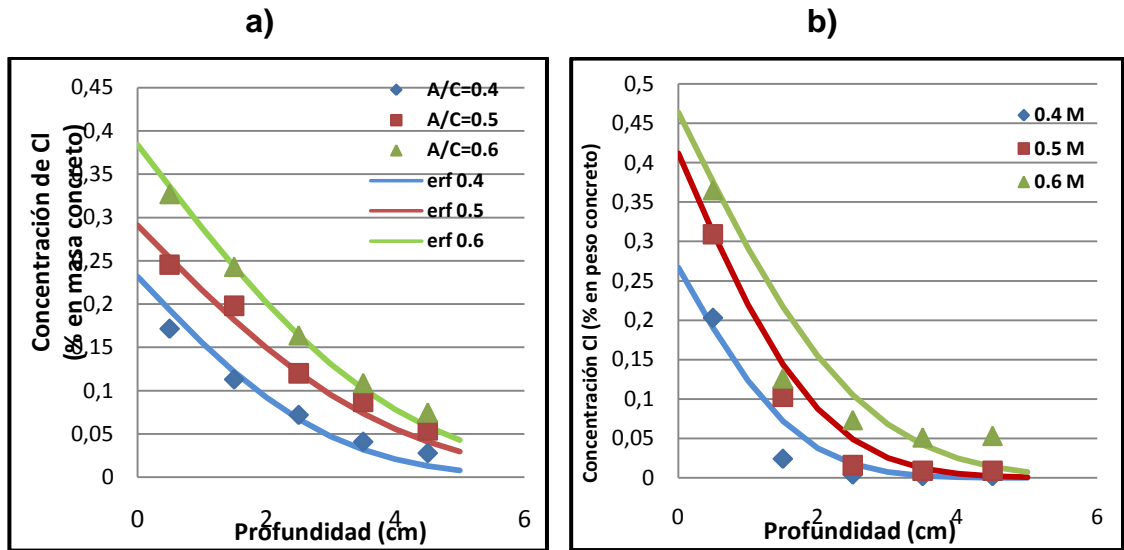
- Ajuste a la función error a 45 días con y sin microsílíce

Figura No. 42. Ajuste a la función error a 45 días a) Blanco, b) Con microsílíce



- Ajuste a la función error a 60 días con y sin microsílíce

Figura No. 43. Ajuste a la función error a 60 días a) Blanco, b) Con microsílíce



Los valores hallados en las probetas con relación a/c 0.6 con microsílíce no se ajustan ni a la función error ni a la función exponencial. El anterior comportamiento se atribuye a factores externos difíciles de controlar en éstos procesos.

Tabla No. 17. Resultados de coeficiente de difusión del ion cloruro a 45 días

Coeficiente Relación a/c	Blanco		Microsílíce	
	D Ajuste exp E-11 (m2/s)	D Ajuste erf E-11 (m2/s)	D Ajuste exp (m2/S)	D Ajuste erf E-11 (m2/s)
0.4	3.63	4.55	1.73	1.74
0.5	5.06	8.31	1.87	1.85
0.6	6.84	9.24	3.43	4.71

Tabla No. 18. Resultados de coeficiente del ion cloruro a 60 días

	Blanco		Microsílice	
Coeficiente Relación a/c	D Ajuste exp E-11 (m2/s)	D Ajuste erf E-11 (m2/s)	D Ajuste exp (m2/S)	D Ajuste erf E-11 (m2/s)
0.4	5.48	5.38	2.39	1.78
0.5	6.52	9.05	2.91	2.47
0.6	6.79	9.55	5.95	4.11

ANEXO G. “Circuitos eléctricos equivalentes”

- Circuito eléctrico equivalente para la simulación de las probetas listadas en la Tabla No. 19.

Figura No. 44. Circuito eléctrico equivalente para las probetas de la Tabla No. 19.

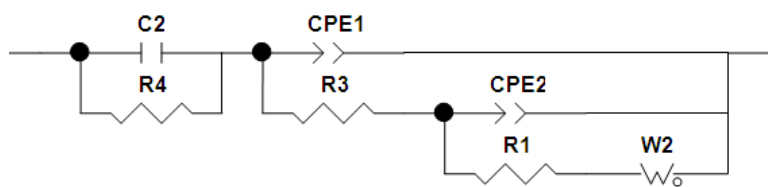


Tabla No. 19. Relación de probetas con el circuito eléctrico equivalente de la Figura No. 44.

Probeta	4B	5B	6B	4M	5M	6M
Tiempo de exposición						
63	✓	✓	✓	✓	✓	✓
118	----	✓	✓	✓	----	✓
164	✓	✓	✓	----	✓	✓
213	✓	✓	✓	✓	✓	✓

- Circuito eléctrico equivalente para la simulación de las probetas listadas en la Tabla No. 20.

Figura No. 45. Circuito eléctrico equivalente para las probetas de la Tabla No. 20.

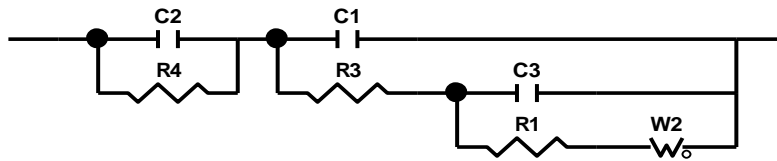


Tabla No. 20. Relación de probetas con el circuito eléctrico equivalente de la Figura No. 45.

Probeta	4B	5B	6B	4M	5M	6M
Tiempo de exposición						
63	----	----	----	----	----	----
118	✓	----	----	----	✓	----
164	----	----	----	✓	----	----
213	----	----	----	----	----	----

En el circuito equivalente de la Figura No. 45 se pueden apreciar los siguientes elementos:

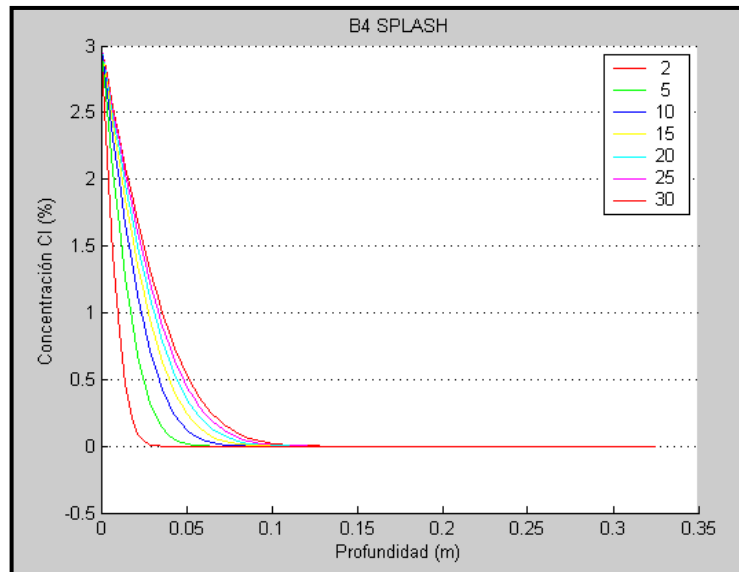
Solución Poro	C₂	Capacitancia del electrolito ubicado en los poros del concreto.
	R₄	Resistividad del electrolito ubicado en los poros del concreto.
Productos de Corrosión	C₁	Capacitancia de los productos de corrosión.
	R₁	Resistencia al flujo de corriente que ejercen los productos de corrosión.
Doble Capa Eléctrica	C₃	Capacitancia de la doble capa eléctrica.
	R₁	Resistencia al flujo de corriente que ejerce la doble capa eléctrica.
Impedancia de Warburg	W₂	Difusión de iones conductores desde y hacia la interfase acero-productos de corrosión.

A diferencia del circuito equivalente de la figura No. 44, el circuito equivalente de la figura No. 45 reemplaza los Elementos de Fase Constante por Capacitancias puras, lo cual puede explicarse como productos de corrosión de naturaleza no conductora (para el caso de C₁) y con un cierto grado de estabilidad electrónica en la doble capa eléctrica (para el caso de C₃).

ANEXO H. “Simulación mezclas de concreto zona de marea”

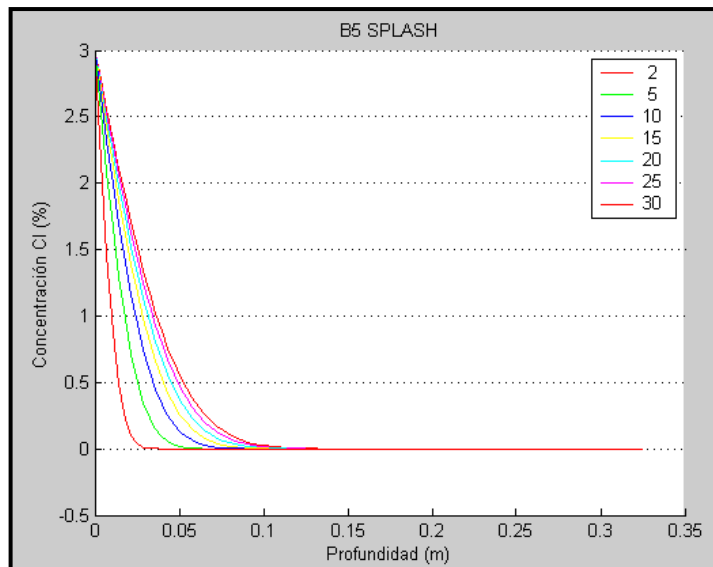
- Simulación probeta B4 zona de marea.

Figura No. 46. Simulación probeta B4 zona de marea.



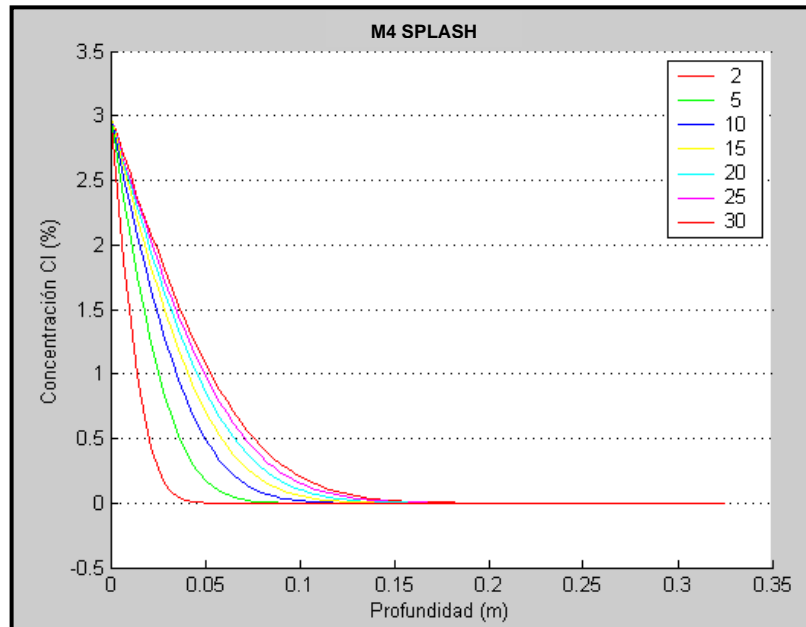
- Simulación probeta B5 zona de marea.

Figura No. 47. Simulación probeta B5 zona de marea.



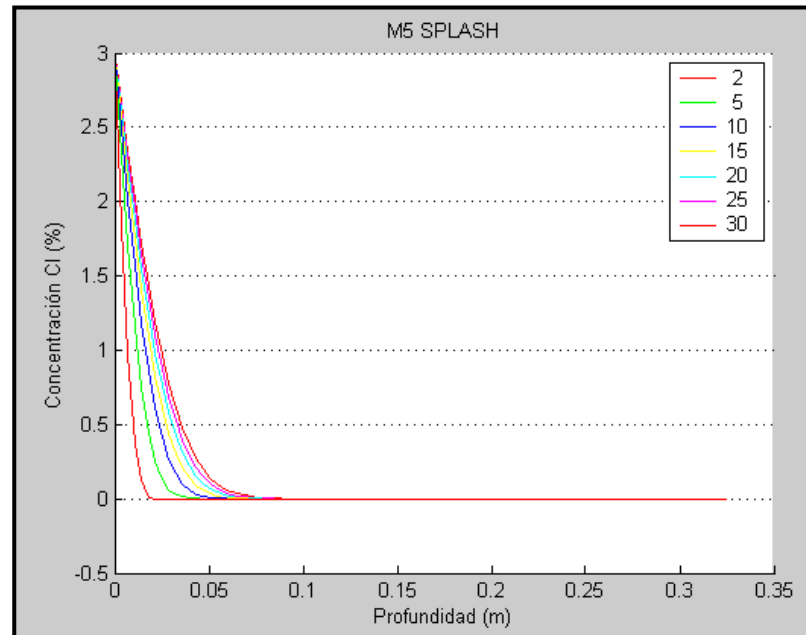
- Simulación probeta M4 zona de marea.

Figura No. 48. Simulación probeta M4 zona de marea.



- Simulación probeta M5 zona de marea.

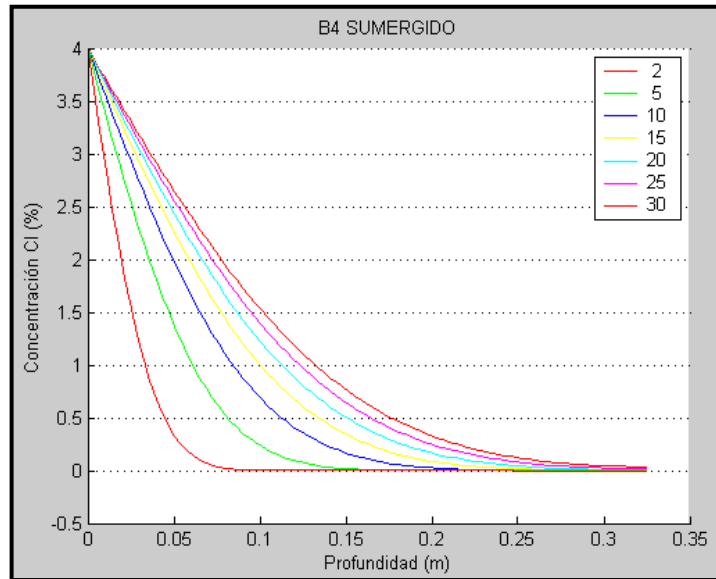
Figura No. 49. Simulación probeta M5 zona de marea.



ANEXO I. “Simulación mezclas de concreto zona sumergida”

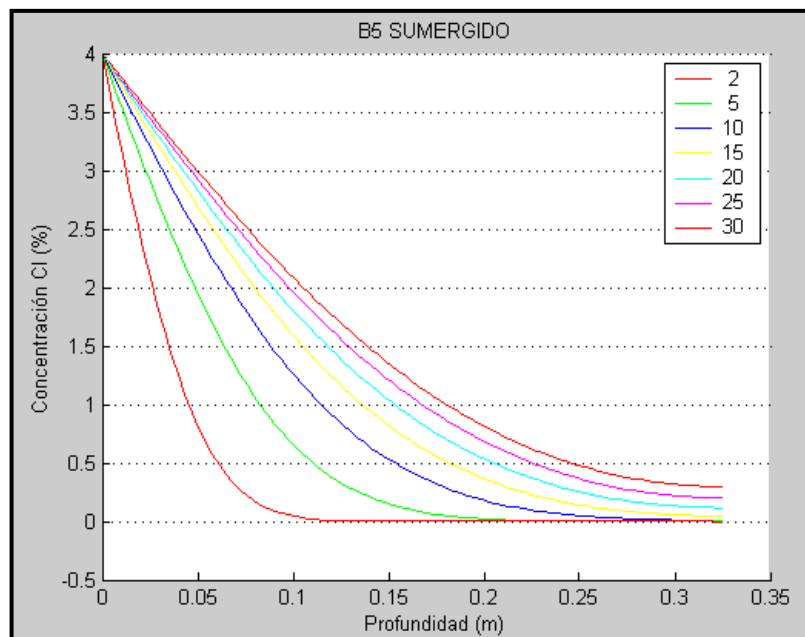
- Simulación probeta B4 zona sumergida.

Figura No. 50. Simulación probeta B4 zona sumergida.



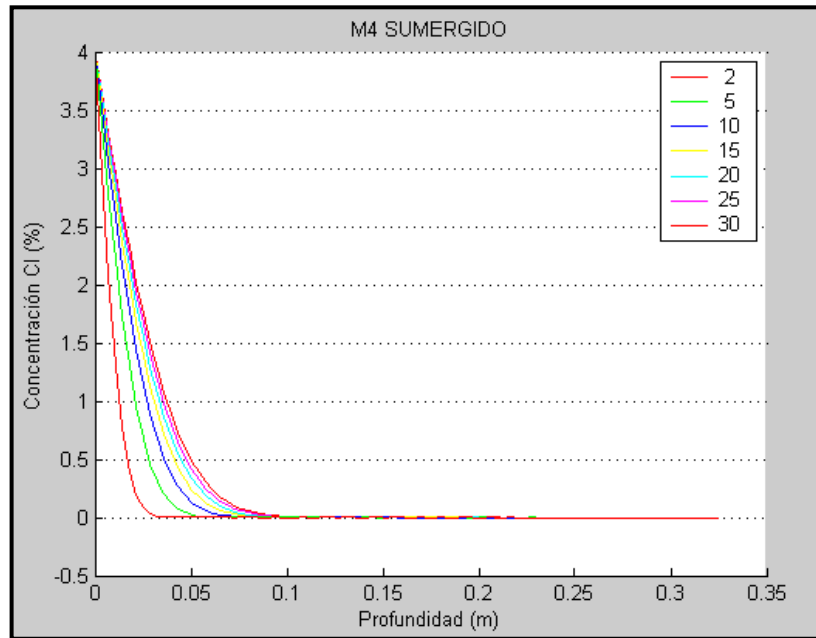
- Simulación probeta B5 zona sumergida.

Figura No. 51. Simulación probeta B5 zona sumergida.



- Simulación probeta M4 zona sumergida.

Figura No. 52. Simulación probeta M4 zona sumergida.



- Simulación probeta M5 zona sumergida.

Figura No. 53. Simulación probeta M5 zona sumergida.

