

MODELOS DE PENETRACIÓN DEL IÓN CLORURO ORIENTADOS A LA PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO



Javier Ernesto González Díaz

Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola

Maestría en Ingeniería – Estructuras

Bogotá, D.C. Junio de 2014

**MODELOS DE PENETRACIÓN DEL IÓN CLORURO ORIENTADOS A LA
PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO**

Javier Ernesto González Díaz

Trabajo final de maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería – Estructuras

Director:

Ing. Ph.D. Juan Manuel Lizarazo Marriaga

Línea de investigación:

Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola

Maestría en Ingeniería – Estructuras

Bogotá, D.C. Junio de 2014

Agradecimientos

El autor desea expresar sus agradecimientos a:

El Ingeniero Juan Manuel Lizarazo Marriaga, director del presente trabajo por su dedicado apoyo, dirección y su constante y amable disposición. De la misma manera, le expresa su agradecimiento por haber proporcionado el modelo numérico desarrollado en su tesis doctoral, para su exposición y análisis en esta investigación.

A la profesora Martha Bustos, directora del laboratorio de Ingeniería Ambiental por haber dispuesto los espacios y reactivos en dicho laboratorio para la ejecución de los ensayos de medición de cloruros.

A los funcionarios de los laboratorios de Materiales e Ingeniería ambiental, en especial a los señores Pastor Riaño, Darío Moreno, Carlos Sánchez y Jorge Olarte por su disposición, solidaridad y diligencia durante la etapa experimental del presente trabajo.

A la Universidad Nacional de Colombia.

Resumen

El presente trabajo de investigación presenta una síntesis del estado del arte de la modelación numérica de los mecanismos de penetración del ión cloruro, asociados al deterioro de la vida útil de las estructuras de concreto. Se exponen los avances en este campo desde la formulación de las primeras aproximaciones, surgidas a mediados del siglo XIX hasta los avances de los últimos años. El trabajo se desarrolla alrededor de la presentación y discusión de los modelos clasificándolos dentro de una de las dos grandes líneas reconocibles de modelación numérica de los mecanismos de transporte iónico en medios porosos: Los modelos tradicionales, los cuales están basados en las leyes de Fick de difusión y los modelos de multi-especie los cuales estudian el transporte de más de una especie iónica a la vez. Se presentan las bondades y limitaciones de cada una de las dos tendencias, se modelan una situación de penetración de cloruros con un modelo de cada tendencia y se presenta el desarrollo de un módulo de verificación experimental, donde se realizan los ensayos de RCPT, NT-492 y NT-442. Gradualmente se plantea, mediante la exposición de los fundamentos conceptuales de cada una de las dos tendencias obtenida de la literatura técnica, que los modelos de multi-especie representan el fenómeno de transporte del ión cloruro de una manera más consistente desde un punto de vista conceptual. Por este motivo, el presente trabajo finaliza sugiriendo que las futuras investigaciones en este campo tenderán a acoger la técnica de multi-especies y que las mismas estarán orientadas a solucionar las limitaciones que en la actualidad existen con la implementación de esta metodología.

Palabras Clave: Ingreso de cloruros, vida útil, modelación numérica, Leyes de Fick, modelos multi-especie.

Abstract

This research presents an overview of state of the art of numerical modeling of the mechanisms of penetration of chloride ion associated with the deterioration of the useful life of concrete structures. Advances in this field are discussed from the formulation of the first approaches that emerged in the mid-nineteenth century to the advances of recent years. The work revolves around the presentation and discussion of classifying patterns within one of the two major recognizable lines of numerical modeling of the mechanisms of ion transport in porous media: Traditional models, which are based on Fick's laws of broadcast and multi-species models which study the transport of more than one ion species at a time. The advantages and limitations of each of the two tendencies are present, a situation of penetration of chlorides are modeled using a model of each trend and development of experimental verification module where RCPT assays are performed, occurs NT- 492 and NT-442. Gradually arises, by exposing the conceptual underpinnings of each of the two trends obtained from the literature, that the models of multi-kind represent the phenomenon of transport of chloride ion in a more consistent manner from a conceptual standpoint . Therefore, this paper concludes by suggesting that future research in this field tend to embrace the art of multi-species and that they will be aimed at addressing the limitations that currently exist with the implementation of this methodology.

Keywords: Chloride ingress, service life, numerical modeling, Fick's Laws, multi-species models.

Contenido

<i>Agradecimientos</i>	<i>i</i>
<i>Resumen</i>	<i>ii</i>
<i>Abstract</i>	<i>i</i>
<i>Contenido</i>	<i>i</i>
<i>Lista de figuras</i>	<i>iv</i>
Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Antecedentes	3
1.2.1. Antecedentes Teóricos.....	3
1.2.2. Antecedentes Experimentales	4
1.3. Justificación	5
1.4. Objetivos.....	7
1.4.1. Objetivo General	7
1.4.2. Objetivos Específicos	7
1.5. Alcance	7
Capítulo 2	8
Vida útil	8
2.1. Corrosión metálica	8
2.1.1. Definición general	8
2.1.2. Mecanismos de la corrosión.....	9
2.1.3. Tipos de corrosión	11
2.2. Corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto	14
2.2.1. Protección del concreto sobre el acero de refuerzo	14
2.2.2. Causas de la corrosión en al acero de las estructuras de concreto	15
2.2.3. Carácter electroquímico de la corrosión del acero en el concreto.....	15
2.2.4. Factores desencadenantes de la corrosión.....	16
2.2.5. Iones Cloruro y otros Agentes Agresivos	19
2.2.6. Transporte iónico.....	21
2.3. Vida Útil	22
2.3.1. Factores que limitan la vida útil de las estructuras de concreto	23
2.4. Modelos de predicción de vida útil	23
2.4.1. Modelos empíricos	24
2.4.2. Modelos basados en la comparación del desempeño	24
2.4.3. Modelos matemáticos	24
2.4.4. Modelos estocásticos	27
Capítulo 3	28

Modelos Tradicionales	28
3.1. Leyes de Fick	28
3.1.1. Primera Ley de Fick	29
3.1.2. Segunda Ley de Fick	29
3.2. Coeficiente de Difusión	31
3.2.1. Ensayos de difusión	32
3.2.2. Ensayos de migración	33
3.2.3. Influencia del voltaje aplicado en el cálculo del coeficiente de difusión	41
3.2.4. Coeficientes de difusión variables en el tiempo	42
3.3. Isotermas de fijación.....	42
3.4. Concentraciones en desequilibrio.....	44
3.5. Modelos tradicionales más empleados	45
3.5.1. Solución analítica. Función error	45
3.5.2. Life-365 (ACI)	45
3.6. Limitaciones de los modelos tradicionales	49
Capítulo 4	51
Modelos Multi-especie	51
4.1. Justificación de los modelos Multi-ión.....	51
4.2. Desarrollo histórico de los modelos de multi-especie	52
4.2.1. Modelo de Johannesson (2003).....	52
4.2.2. Modelo de Stanish, Hooton y Thomas (2004)	52
4.2.3. Modelo de Narsilio et al. NP-EN (2007)	54
4.2.4. Modelo de Truc, Khitab Código MsDiff	55
4.2.5. Modelo de la Universidad de Coventry	56
4.3. Base teórica de los modelos multi-especie	56
4.3.1. Potencial electroquímico.....	57
4.3.2. Principio de electroneutralidad.....	58
4.3.3. Membrana de potencial.....	58
4.3.4. Principio de conservación de la masa	60
4.3.5. Efecto de Doble Capa Eléctrica (Electrical double layer)	62
4.3.6. Leyes de Kirchoff	63
4.4. Sistema de Ecuaciones de Nernst-Planck	64
Capítulo 5	66
Modelación Numérica	66
5.1. Modelación con Life-365.....	66
5.1.1. Definición del problema a modelar	67
5.1.2. Datos de entrada modelo Life-365	67
5.1.3. Datos de salida.....	69
5.2. Modelación con Voltaje de Control (Modelo Universidad de Coventry)	71
5.2.1. Definición de los ensayos a modelar	71
5.2.2. Modelo Multi-especie #1	72
5.2.3. Modelo de multi-especie #2	81

5.2.4. Modelo de Multi-especies #3	87
5.2.5. Modelo de multi-especie #4	93
Capítulo 6.....	98
Validación experimental	98
6.1. Caracterización y ensayos realizados	98
6.1.1. Preparación de muestras y programación de los ensayos	99
6.2. Procedimiento de medición de cloruros totales	99
6.2.1. Estándar ASTM C1152.....	100
6.3. NT-BUILD 492.....	104
6.3.1. Reactivos y equipo.....	104
6.3.2. Procedimiento del ensayo NT Build 492	105
6.3.3. Número de puntos tomados.....	111
6.4. Ensayo RCPT	112
6.4.1. Reactivos y equipo.....	113
6.4.2. Procedimiento de ensayo RCPT.....	113
6.4.3. Número de puntos tomados.....	114
6.5. Ensayo de Bulk Diffusion.....	115
6.5.1. Reactivos y equipo.....	115
6.5.2. Procedimiento de ensayo Bulk Diffusion (NordTest 1995).....	115
6.5.3. Número de puntos tomados.....	116
6.6. Resultados de los ensayos.....	117
6.6.1. Resultados NT Build 492.....	117
6.6.2. Resultados ensayo RCPT	121
6.6.3. Resultados de ensayo de Bulk Difusión	124
6.7. Reproducción de resultados experimentales mediante modelación numérica	125
6.7.1. Reproducción del modelo NT Build 492	125
6.7.2. Reproducción del modelo de RCPT	128
6.7.3. Reproducción del modelo de Bulk Difusión.....	129
Capítulo 7.....	131
Conclusiones y recomendaciones.....	131
Referencias Bibliográficas	133
Productos	136

Lista de figuras

Figura 2.1 Celda básica de la corrosión o pila electroquímica.....	10
Figura 2.2 Serie electroquímica de los metales.....	10
Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix para el Fe a 25°C.....	11
Figura 2.4 Ejemplo de corrosión bimetalica.....	12
Figura 2.5 Ejemplo de corrosión uniforme	12
Figura 2.6 Ejemplo de corrosión localizada.....	13
Figura 2.7 Factor de picaduras.....	13
Figura 2.8 Corrosión bajo esfuerzo.....	14
Figura 2.9 Tipos de corrosión en armaduras y factores desencadenantes (Torroja 1989). 15	15
Figura 2.10 Contenido de humedad en los poros del concreto.....	17
Figura 2.11 Gráfica Icorr Vs. Resistividad.....	18
Figura 2.12 Variación contenido crítico de cloruros en función de la calidad del concreto y la humedad relativa ambiental.	20
Figura 2.13 Gráfica de Cloruros Fijos, C_f Vs. Cloruros libre, C_l	20
Figura 2.14 Representación del proceso de difusión y migración	21
Figura 2.15 Factores primarios que limitan la vida útil de las estructuras de concreto reforzado	23
Figura 2.16 Modelo de vida útil de Tuutti.....	25
Figura 3.1 Estados Estacionario y No Estacionario	29
Figura 3.2 Perfil típico de penetración de cloruros (Ecuación 3.4)	31
Figura 3.3 Sección unitaria para definir el coeficiente de difusión.	32
Figura 3.4 Montaje esquemático del ensayo NT Build 443 (Bulk Diffusion Test) (NordTest 1995).....	33
Figura 3.5 Montaje esquemático del ensayo AASHTO T259 (Salt Ponding Test) (AASHTO 1980).....	33
Figura 3.6 Insertar esquema de ensayo de migración.....	34
Figura 3.7 Esquema del ensayo RCPT	35
Figura 3.8 Rangos de penetrabilidad ensayo RCPT (ASTM 1991).....	35
Figura 3.9 Perfil típico de penetración obtenido con la Ecuación 3.7.....	37
Figura 3.10 Montaje esquemático del ensayo NT Build 492	38
Figura 3.11 Ensayo para estado no estacionario (Castellote et al. 2000)	39
Figura 3.12 Ensayo para el estado estacionario (Castellote et al. 2000)	40
Figura 3.13 Ensayo de migración para el estado estacionario propuesto por Mcgrath y Hooton (McGrath & Hooton 1996).....	41
Figura 3.14 Isotermas Lineal, Langmuir y Freundlinch.....	43
Figura 3.15 Ejemplos de concentraciones y temperaturas históricas para calibrar las variables C_o y T del programa Life-365.....	47
Figura 3.16 Relación entre el Coeficiente de Difusión y la relación Agua / Cemento.....	47
Figura 3.17 Efecto de la adición de cenizas volantes.....	48

Figura 4.1 Representación gráfica del modelo en EF para la modelación de los ensayos de migración (Narsilio et al. 2007).....	54
Figura 4.2 Representación esquemática del principio de la conservación de la masa.....	61
Figura 4.3 Efecto de doble capa eléctrica (Zhang & Gjrv 1996).....	62
Figura 4.4 Perfil típico de distribución de velocidades dentro de un capilar (Zhang & Gjrv 1996).....	63
Figura 5.1 Interfaz Life 365. Definin geométrica de la muestra.	67
Figura 5.2 Interfaz Life-365. Grado de exposición de la muestra en el tiempo.....	68
Figura 5.3 Interfaz Life-365. Valor de la temperatura en el tiempo.	68
Figura 5.4 Interfaz Life-365. Composición de la muestra de mortero.	68
Figura 5.5 Interfaz Life-365. Resultados Life-365	69
Figura 5.6. Datos de salida LIFE-365. Concentración bidimensional de cloruros en la sección transversal de la muestra.	70
Figura 5.7. Datos de salida Life-365. Perfil de penetración de cloruros. Representación unidimensional.	70
Figura 5.8 Interfaz #2 Voltaje de Control. Variables de entrada Modelo ME #1 Ejecución 1	73
Figura 5.9 Interfaz #1 Voltaje de Control. Definin de variables de entrada Modelo Multi-especie #1 – Ejecución 1	75
Figura 5.10 Perfil de penetración del ión cloruro para Modelo Multi-especie #1. Ejecución 1.	76
Figura 5.11 Interfaz #2 Voltaje de Control. Variables ejecución 2 del modelo No. 1	76
Figura 5.12 Perfil de penetración del ión cloruro para Modelo Multi-especie #1. Ejecución 2.	77
Figura 5.13. Perfil de penetración del ión potasio. Modelo Multi-especie #1. Ejecución 2.	78
Figura 5.14. Perfil de penetración del ión sodio. Modelo Multi-especie #1. Ejecución 2.	78
Figura 5.15. Perfil de penetración del ión hidroxilo. Modelo Multi-especie #1. Ejecución 2.	79
Figura 5.16 Variación de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Modelo de muti-especie #1.....	80
Figura 5.17 Interfaz #2 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo de multi-especie #2	81
Figura 5.18 Perfil de penetración del ión cloruro del modelo de multi-especie #2.....	82
Figura 5.19. Perfil de penetración del ión potasio. Modelo de multi-especie #2	82
Figura 5.20. Perfil de penetración del ión potasio. Modelo multi-especie #2.....	83
Figura 5.21. Perfil de penetración del ión hidroxilo. Modelo Multi-especie #2.....	83
Figura 5.22. Variación de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Modelo de muti-especie #2.....	84
Figura 5.23. Perfiles de penetración de cloruros para $t=3.2h$ - Modelos #1 y #2.....	85
Figura 5.24 Variación no lineal de la membrana de potencial evaluada en el punto medio	86
Figura 5.25 Variación de la temperatura durante la simulación del ensayo de migración	87
Figura 5.26. Interfaz #1 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo Multi-especie #3	88

Figura 5.27.	<i>Interfaz #2 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo Multi-especie #3 ..</i>	<i>89</i>
Figura 5.28.	<i>Perfil de penetración ión cloruro modelo de multi-especie #3.</i>	<i>89</i>
Figura 5.29.	<i>Perfil de penetración para el ión cloruro. Modelo de multi-especie #3.....</i>	<i>90</i>
Figura 5.30.	<i>Perfil de penetración del ión hidroxilo. Modelo de multi-especie #3.....</i>	<i>91</i>
Figura 5.31.	<i>Perfil de penetración del ión potasio. Modelo de Multi-especie #3.....</i>	<i>91</i>
Figura 5.32.	<i>Variación de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Modelo de muti-especie #3.....</i>	<i>92</i>
Figura 5.33.	<i>Interfaz #1 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo Multi-especie #4 ..</i>	<i>93</i>
Figura 5.34.	<i>Interfaz #2 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo Multi-especie #4 ..</i>	<i>93</i>
Figura 5.35.	<i>Perfil de penetración ión cloruro modelo de multi-especie #4.</i>	<i>94</i>
Figura 5.36.	<i>Perfil de penetración ión cloruro modelo de multi-especie #4.</i>	<i>94</i>
Figura 5.37.	<i>Perfil de concentración del ión hidroxilo modelo de multi-especie #4.</i>	<i>95</i>
Figura 5.38.	<i>Perfil de concentración del ión potasio modelo de multi-especie #4.....</i>	<i>95</i>
Figura 5.39.	<i>Variación de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Modelo de muti-especie #4.....</i>	<i>96</i>
Figura 5.40.	<i>Perfiles de penetración de cloruros para t=1152h - Modelos #1 y #2.....</i>	<i>97</i>
Figura 6.1.	<i>Dimensiones y número de probetas para cada ensayo realizado</i>	<i>99</i>
Figura 6.2.	<i>Pesado de la muestra Ensayo típico C1152.</i>	<i>100</i>
Figura 6.3.	<i>Ensayo C1152. Agregar 25 ml de ácido nítrico.</i>	<i>101</i>
Figura 6.4.	<i>Ensayo C1152. Agregar 3 gotas de naranja de metilo.</i>	<i>101</i>
Figura 6.5.	<i>Ensayo C1152. Calentar la muestra y dejarla hervir por 10 segundos.</i>	<i>102</i>
Figura 6.6.	<i>Ensayo C1152. Embudo, matraz y bomba de vacío para el filtrado de la muestra.....</i>	<i>102</i>
Figura 6.7.	<i>Ensayo C1152. Filtrado de la muestra.</i>	<i>103</i>
Figura 6.8.	<i>Ensayo C1152. Medición de cloruros totales mediante el titulador electrónico.</i>	<i>103</i>
Figura 6.9	<i>Montaje esquemático del ensayo NT Build 492</i>	<i>104</i>
Figura 6.10.	<i>Montaje NT Build 492. Disposición de las muestras. Vista posterior.....</i>	<i>105</i>
Figura 6.11.	<i>Montaje NT Build 492. Disposición de las muestras. Vista frontal</i>	<i>106</i>
Figura 6.12.	<i>Montaje NT Build 492. Muestras conectadas en paralelo.....</i>	<i>106</i>
Figura 6.13.	<i>Valores de voltaje a y duración del ensayo en función del voltaje y corriente inicial.</i>	<i>107</i>
Figura 6.14.	<i>Montaje NT Build 492. Lectura de la corriente inicial, I_0.</i>	<i>107</i>
Figura 6.15.	<i>Montaje NT Build 492. Muestras falladas al finalizar el ensayo.</i>	<i>108</i>
Figura 6.16.	<i>Ensayo NT Build 492. Muestra con frente de avance de cloruros identificable por reacción con nitrato de plata.....</i>	<i>109</i>
Figura 6.17.	<i>Ensayo NT Build 492. Localización de las 7 mediciones de penetración del perfil de cloruros.</i>	<i>109</i>
Figura 6.18.	<i>Ensayo NT Build 492. Identificación de puntos para tomar muestras para medición de cloruros.</i>	<i>110</i>
Figura 6.19.	<i>Toma de muestras mediante un taladro de árbol.</i>	<i>111</i>
Figura 6.20.	<i>Número total de muestras tomadas de las probetas del ensayo NT Build 492.</i>	<i>112</i>
Figura 6.21.	<i>Montaje del ensayo de RCPT</i>	<i>113</i>

Figura 6.22. Probetas de RCPT falladas para hacer la medición de puntos del perfil de penetración.....	114
Figura 6.23. Número total de muestras tomadas de las probetas del ensayo RCPT	114
Figura 6.24. Ensayo de Bulk Diffusion	116
Figura 6.25. Número total de muestras tomadas de las probetas del ensayo Bulk Diffusion	116
Figura 6.26. NT Build 492. Cálculo del coeficiente de difusión para la muestra No. 1 ...	118
Figura 6.27. NT Build 492. Cálculo del coeficiente de difusión para la muestra No. 2 ...	118
Figura 6.28. NT Build 492. Cálculo del coeficiente de difusión para la muestra No. 3 ...	119
Figura 6.29. Resultados de concentración NT Build 492	120
Figura 6.30. Resultados de concentración NT Build 492.....	120
Figura 6.31. Resultados ensayo RCPT – Muestra 1	121
Figura 6.32. Resultados ensayo RCPT – Muestra 2.....	121
Figura 6.33. Resultados ensayo RCPT – Muestra 3.....	122
Figura 6.34. Resultados ensayo RCPT – Muestra 3.....	122
Figura 6.35. Resultados de concentración ensayo RCPT.....	123
Figura 6.36. Resultados de concentración ensayo RCPT – Perfiles de penetración	123
Figura 6.37. Resultados de concentración ensayo Bulk Diffusion.....	124
Figura 6.38. Resultados de concentración ensayo Bulk Diffusion – Perfiles de penetración - Muestras 1 y 2.....	124
Figura 6.39. Resultados de concentración ensayo Bulk Diffusion – Perfiles de penetración - Muestras 3 y 4.....	125
Figura 6.40. Resultados de concentración ensayo Bulk Diffusion – Perfiles de penetración - Muestras 5 y 6.....	125
Figura 6.41. Perfil de penetración del cloruro en el ensayo NT Build que se desea reproducir mediante modelación numérica.....	126
Figura 6.42. Interfaz No. 1 - Voltaje de Control. Datos de entrada ajuste de ensayo NT Build 492.....	127
Figura 6.43. Interfaz No. 2 - Voltaje de Control. Datos de entrada ajuste de ensayo NT Build 492.....	127
Figura 6.44. Perfil de penetración del cloruro - Modelación del ensayo de NT Build 492	127
Figura 6.45. Perfil de penetración del cloruro en el ensayo RCPT que se desea reproducir mediante modelación numérica.....	128
Figura 6.46. Interfaz No. 1 - Voltaje de Control. Datos de entrada.....	128
Figura 6.47. Interfaz No. 2 - Voltaje de Control. Datos de entrada.....	129
Figura 6.48. Perfil de penetración para la modelación del ensayo de RCPT.	129
Figura 6.49. Perfil de penetración del cloruro en el ensayo Bulk Diffusion – Muestra 6.	130
Figura 6.50. Perfil de penetración para la modelación del ensayo de RCPT.	130

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

En Colombia las construcciones de concreto reforzado dominan ampliamente sobre otros materiales de construcción y no hay motivos para pensar que esta tendencia cambie en un futuro cercano. Factores como su facilidad de manejo, su capacidad de adoptar la forma del encofrado, su resistencia y durabilidad contribuyeron significativamente a la masificación y prevalencia sobre otros sistemas y materiales de construcción. Durante el auge de la construcción de estructuras de concreto se creyó que éstas prácticamente no adolecían de patología alguna. Sin embargo, y contrario a esta creencia común, las estructuras de concreto reforzado no son imperecederas y su vida útil puede llegar a ser notablemente inferior a lo que se estima en su etapa de diseño y construcción. Muestra de ello, es la aparición de signos de deterioro en aquellas estructuras que se construyeron en el siglo XX y en las que a la fecha se evidencian problemas en los que se ve comprometida la funcionalidad de un elemento aislado o, inclusive, la del sistema estructural en general. En efecto, durante la vida útil de las estructuras, estas se ven sometidas a diferentes procesos de deterioro inherentes a su función. Tales procesos pueden ser de naturaleza física, como la abrasión, el efecto de los sismos, las deformaciones que les impone su uso, también pueden ser de origen químico como el ataque de sulfatos y ácidos, la reacción álcali agregado, la corrosión del refuerzo o deberse a la naturaleza del concreto. Adicionalmente al deterioro causado por estos factores debe sumarse la existencia de prácticas de construcción inadecuadas como recubrimientos insuficiente del acero de refuerzo, relación agua – cemento demasiado alta, mala compactación y curado, uso de agua y agregados contaminados con cloruros, sulfatos y otros elementos agresivos (Castro 1998).

El deterioro progresivo y en algunas ocasiones temprano de las estructuras de concreto, material en el que está construida la gran mayoría de la infraestructura de las naciones occidentales, supone para ellas un problema no solo concerniente al campo de la ingeniería sino al económico. En efecto, anualmente se gastan miles de millones de dólares para la rehabilitación de las estructuras afectadas por la corrosión del refuerzo. Por esta razón

durante el final del siglo XX y lo que va corrido del XXI se han desarrollado un considerable número de investigaciones tendientes a aportar elementos que ayuden a comprender mejor este fenómeno de deterioro, de manera tal que se puedan formular soluciones y medidas encaminadas a la mitigación de esta problemática. Debido al considerable número de estudios e investigaciones que hay en este sentido, actualmente se acepta que dentro del conjunto de mecanismos y procesos que producen daño en las estructuras de concreto, es el de la penetración del ión cloruro, responsable del inicio de la corrosión del acero de refuerzo, el fenómeno que más se asocia al deterioro prematuro de las edificaciones. Colombia al ser un país con cerca de 3200km de costas no es ajeno a ésta problemática, debido a que las estructuras ubicadas en zonas costeras son muy vulnerables al ataque por iones cloruros provenientes de la evaporación del agua del océano.

El número de investigaciones acerca de los fenómenos que gobiernan los mecanismos de transporte del ión cloruro, así como la tasa de penetración dentro de la matriz de concreto ha tendido a incrementarse en años recientes. En este sentido y de la mano con la masificación de las herramientas informáticas para el cálculo en ingeniería se han realizado diferentes propuestas en el campo de la modelación numérica del fenómeno de penetración del ión cloruro, con niveles diferentes de éxito al compararse con los datos experimentales.

Dentro del conjunto de enfoques para la modelación numérica, se pueden reconocer dos grandes tendencias: los modelos basados en la ley de Fick (Crank 1976), que constituye el acercamiento clásico al problema de la penetración del ión cloruro y los modelos conocidos como multi-especie, los cuales estudian el fenómeno de la penetración del ion cloruro teniendo en cuenta la interacción de éste con otros iones dentro de la matriz de concreto. La ley de Fick se formuló hace un siglo y sin embargo aún hoy es ampliamente usada para describir el fenómeno de la penetración de cloruros, del cual se puede decir que su sencillez de aplicación es su mayor ventaja. Por otra parte, las técnicas de modelos multi-ion o multi-especie aparecieron hace relativamente poco tiempo, y se han desarrollado, como se menciona anteriormente, con el incremento de las herramientas computacionales de los años recientes y surgidos, además, de la necesidad de encontrar una representación más fiel del complejo fenómeno de la penetración de las diferentes especies de iones en la matriz porosa del concreto.

En general, en el medio colombiano las investigaciones enmarcadas en el ámbito del fenómeno de la penetración de cloruros en el concreto están en una etapa incipiente. En este trabajo se hace una profunda recopilación bibliográfica, de los adelantos académicos, científicos y tecnológicos que más han aportado y definido las líneas de investigación de los años recientes en el ámbito de la numeración numérica frente a la predicción de la vida útil de las estructuras de concreto.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Antecedentes Teóricos

La modelación numérica del transporte de especies iónicas ha sido abordada por diferentes enfoques derivados de los estudios a los cuales ha estado sometido. Producto de estas investigaciones existe un volumen considerable de aproximaciones al fenómeno y se reconocen dentro del conjunto de modelos, varias naturalezas o tipologías de los modelos propuestos.

Es así como hasta la década de los 70, época en la que los medios de cálculo electrónicos tuvieron suficiente desarrollo como para apoyar el cálculo en Ingeniería, se acostumbraba utilizar los métodos más simplificados. Dentro de esta definición puede enmarcarse las Leyes de Fick (Crank 1976). Este planteamiento goza de amplia aceptación, dada su facilidad para emplearse. Esta descripción del fenómeno de la penetración de una especie de ión dentro de la matriz porosa del concreto se enmarca dentro del conjunto de problemas que pueden ser descritos matemáticamente mediante la solución de ecuaciones diferenciales parciales. Es así como Leyes de Fick, formuladas a mediados del siglo XIX y utilizadas como una de las primeras aproximaciones al problema se definen. En ellas se estudia el paso de la especie por el medio y su concentración, representados como J_i y C_i , respectivamente mediante la relación:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.1)$$

Donde J_i es el flujo iónico [$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$], C_i es la concentración [mol/m^3] y D_i es el Coeficiente de Difusión [m^2/s]. La Ecuación 1.1 se conoce como la primera Ley de Fick y describe el fenómeno de transporte de una especie iónica, i , para un estado estacionario, esto es, no dependiente del tiempo. La segunda Ley de Fick describe el fenómeno cuando el estado no es estacionario y depende del tiempo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (1.2)$$

Este planteamiento, como se mencionó antes, tiene aún hoy gran difusión y empleo por lo cual se estudiará en detalle en capítulos siguientes.

Naturalmente, no se puede desligar la especulación teórica de la realidad, puesto que los modelos buscan representar un fenómeno físico. Es así como los modelos denominados empíricos se han venido desarrollando. Se llaman modelos empíricos a todos aquellos que necesitan de datos obtenidos experimentalmente para su calibración y ajuste (Truc 2000). Estos modelos parten de la idea que para concretos que han sido producidos de una determinada manera y puestos en un ambiente dado, es posible caracterizar sus propiedades frente al ataque químico de sustancias agresivas, como la penetración de cloruros, y esperar que concretos similares bajo condiciones similares presenten un comportamiento parecido. Se han propuesto modelos numéricos para determinar por ejemplo, el Coeficiente de

Difusión D_i , mediante ensayos de migración (Andrade 1993) y se ha estudiado la vulnerabilidad de cierto tipo de concreto.

Posteriormente a las Leyes de Fick, se presentaron nuevos enfoques los cuales surgieron de la necesidad de remediar las naturales limitaciones de los modelos simplificados. Se buscaba, por ejemplo, involucrar la interacción de los demás iones que participaban en el proceso de transporte iónico. Desde luego en el proceso de ingreso el ión cloruro se encuentra con otros iones con los cuales debe interactuar en cada momento del proceso de transporte iónico en equilibrio eléctrico de acuerdo a la ecuación de Nerst-Planck (Andrade 1993):

$$-J_i = D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} + \frac{Z_i F}{RT} D C_i + C_i v_i(x) \quad (1.3)$$

Donde $C_i(x)$ es la concentración de la especie iónica i en función de la posición x . Z_i es la valencia de la especie iónica i , F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, $E(x)$ es potencial eléctrico aplicado como una función de la posición x y $v_i(x)$ es la velocidad de convención de la especie iónica i . Ésta ecuación fue propuesta hace 20 años y aún tiene gran aceptación, sin embargo los datos experimentales no eran del todo consistentes y parecía ser que algo faltaba en la expresión para el ajuste experimental. Desde allí diferentes propuestas han surgido para ajustar los datos a los resultados experimentales. Entre las más relevantes se encuentra el concepto de membrana de potencial. De igual manera la propuesta de Claisse 2006, para involucrar el principio de circuitos eléctricos de Kirchoff buscan encontrar el puente entre los resultados numéricos y los experimentales. Otro conjunto de modelos numéricos siguen principios probabilísticos.

1.2.2. Antecedentes Experimentales

Como se mencionó en el numeral anterior, naturalmente las teorías no pueden ser ejercicios matemáticos sin relación con la realidad. Es por eso que paralelamente al desarrollo de las propuestas de modelación se han diseñado un número considerable de ensayos tendientes a encontrar propiedades de los concretos para calibrar los denominados modelos empíricos, o bien para sustentar experimentalmente los resultados obtenidos con el empleo de los modelos. Naturalmente los ensayos constituyen la vía más expedita para caracterizar el fenómeno en un concreto dado.

En la literatura es posible encontrar metodologías estandarizadas para diagnosticar, cuantificar e inclusive predecir el daño de las estructuras de concreto reforzado, basado en técnicas experimentales. Así mismo, dentro del conjunto de ensayos pueden reconocerse otros tipos, los cuales buscan determinar propiedades de los concretos para luego servir como parámetros de entrada en los modelos empíricos o bien, para relacionar estos parámetros, cualitativos o cuantitativos, directamente como un indicador de su durabilidad. Puede hacerse una clasificación de estos ensayos, dependiendo del principio o la técnica utilizada que gobierne el fenómeno transporte iónico:

- Ensayos de difusión: El principio de estos ensayos es que una diferencia de concentración iniciará el transporte iónico. Salt Ponding Test (AASHTO T259), Bulk Diffusion Test (NordTest NT-Build 443)
- Ensayos de migración: Se basan en que una diferencia del potencial eléctrico de las especies iónicas iniciará el transporte de especies iónicas. RCPT (ASTM 1991), NordTest NT-Build 492.
- Técnicas de Resistividad: La resistividad de un material es una medida de la resistencia que este opone a ser atravesado por un flujo eléctrico. Se utiliza esta propiedad para relacionarla con la penetración de iones dentro del concreto.
- Técnicas de penetración por presión: En estos ensayos se utiliza presión para acelerar el flujo de iones dentro de la matriz de concreto. Se utiliza para obtener el Coeficiente de Difusión.
- Técnicas de medición Indirectas: Se miden otras propiedades de los concretos frente a, por ejemplo, la penetración de agua y gases para aplicar la Ley de Darcy. Existen investigaciones en ese sentido que buscan correlacionar los resultados de penetración de agua y gases con los de ingreso de cloruros en el concreto.

La caracterización de las muestras de concreto frente al ingreso de iones y sustancias agresivas en el concreto ha llevado, como se ve a la propuesta de diferentes ensayos de caracterización. Se puede notar que el elemento común de los ensayos propuestos es caracterizar la permeabilidad, frente a diferentes elementos para correlacionarlos con su vida útil. Sin embargo ningún método en particular se considera completamente aceptado para cuantificar esta variable. Al respecto, tal como lo menciona el Euro Código: “No existe un método de aceptación general para caracterizar la estructura de poros del concreto y relacionarla con su durabilidad. Sin embargo, diversas investigaciones han indicado que la permeabilidad del concreto, al aire o al agua, es una excelente medida de su resistencia al ingreso de medios agresivos en el estado gaseoso o líquido y así constituye una medida de la durabilidad potencial de un concreto dado.”

1.3. Justificación

En la actualidad la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto se reconoce internacionalmente como la principal causa por la cual estas deben ser mantenidas y reparadas periódicamente. De acuerdo a la Asociación de Ingenieros de Corrosión de los Estados Unidos (NACE), las reparaciones por corrosión en infraestructura corresponde al 25% del total del costo por reparaciones, el cual asciende a 125 billones de dólares anuales (NACE 2013). De igual forma, es ampliamente aceptado en los ámbitos académico e industrial que la principal causa de la corrosión de las estructuras se debe a la penetración del ión cloruro proveniente de la exposición a ambientes agresivos como regiones costeras y zonas industriales.

Las anteriores cifras evidencian la importancia que tiene para las naciones el problema que representa el deterioro prematuro y progresivo de la infraestructura no solo en el campo de la ingeniería, sino también en el económico. Por esta razón en la última parte del siglo XX

y lo que va del XXI, los esfuerzos investigativos de las comunidades académicas en muchos países han estado dirigidos a estudiar dicho problema y formular metodologías para predecir la vida útil de las estructuras. A pesar del considerable volumen de investigaciones en este sentido, en la actualidad el proceso de ingreso del ión cloruro en el concreto no se comprende completamente. Aún más, las investigaciones realizadas muchas veces plantean tras de sí más inquietudes que respuestas, por lo cual quedan por verificar y reevaluar muchas hipótesis sobre este fenómeno.

Resultado del gran número de investigaciones se han logrado progresos teóricos y experimentales, dentro de los cuales sobresale las dos tendencias en modelación numérica: El enfoque clásico representado por las leyes de Fick y los denominados multi-especie, basados en la ecuación de Nernst-Planck. En cuanto a la modelación numérica se reconoce que los modelos de multi-especie son conceptualmente más consistentes que los basados en las Leyes de Fick, dado que estos consideran la interacción de ión cloruro con otros iones durante el proceso de ingreso en el concreto. Sin embargo, debido a esta característica también es más difícil su implementación pues los parámetros que estos modelos necesitan para ser procesados no son de fácil obtención, lo cual ha impedido que su uso se extienda al campo industrial y sea aplicado en proyectos reales. En el presente trabajo se pretende efectuar una profunda revisión de los modelos tradicionales y los de multi-especie.

En el medio colombiano la investigación de los mecanismos de ingreso del ión cloruro en la matriz de concreto está en una etapa incipiente. Las investigaciones que tienen por objeto caracterizar muestras de concreto producidos con componentes locales es escasa y lo es más aquella que se ocupa de generar avances técnicos, científicos y tecnológicos en campos como la modelación numérica. El presente trabajo surge, además, por la motivación de los avances científicos y tecnológicos logrados en el proyecto “Transport properties and multi-species modelling of slag based concretes” (Lizarazo Marriaga 2010b). En esta tesis doctoral se propuso un modelo de multi-especie, basado en una metodología novedosa la cual supone un avance en el objetivo de formular un modelo universal para representar el proceso de ingreso del ion cloruro en el concreto y orientarlo a un modelo de vida útil. En dicho proyecto se plantearon muchas inquietudes, y el presente trabajo se plantea darles continuidad, razón por la cual esta investigación se justifica desde un punto de vista académico y tecnológico.

Esta investigación pretende servir como referencia para futuras investigaciones en el medio local, estimulando la investigación en la línea de los modelos de multi-especie.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Determinar las bondades o desventajas mediante una simulación numérica validada experimentalmente de los modelos multi-especie, basados en la Ecuación de Nerst-Planck sobre los modelos tradicionales basados en la Ley de Fick.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Aportar elementos que permitan avanzar en la comprensión del fenómeno de ingreso del ion cloruro en el concreto.
- Realizar una profunda revisión bibliográfica de las investigaciones sobre modelación numérica del ingreso de iones cloruro en el concreto para determinar el estado del arte actual.
- Simular la penetración del ión cloruro mediante la aplicación de un modelo de multi-especie y con un modelo tradicional basado en la Ley de Fick y comparar sus bondades y/o desventajas.
- Validar los resultados de los datos obtenidos numéricamente mediante la realización de ensayos estandarizados.

1.5. Alcance

En el presente proyecto se propone validar o reevaluar las bondades de los modelos de multi-especie, mediante la recopilación de los últimos avances científicos y tecnológicos de la última década. Se medirá el ingreso del ión cloruro en unas muestras de mortero preparadas para este fin, mediante ensayos estandarizados seleccionados. Se modelará el ingreso del ión cloruro en las muestras preparadas mediante un modelos de multi-especie basado en la Ley de Nerst-Planck y mediante un modelo tradicional basado en la Ley de Fick. Así mismo, se validarán experimentalmente los resultados obtenidos, para hacer la comparación y sacar conclusiones y observaciones del proyecto.

Capítulo 2

Vida útil

En este capítulo se presentan los elementos básicos para comprender el fenómeno de la corrosión del refuerzo embebido en el concreto y su relación con la problemática del deterioro de las estructuras de concreto reforzado. Se empieza estudiando el fenómeno de la corrosión del metal, sus mecanismos y tipologías. Después se analiza el caso particular de la corrosión del acero de refuerzo en el concreto así como la naturaleza de los agentes agresivos a las estructuras de concreto reforzado y su importancia de acuerdo al potencial de amenaza. El capítulo finaliza con la presentación de las propuestas con mayor aceptación para cuantificar, cualitativa o cuantitativamente el concepto de vida útil de una estructura. Al final se presenta de manera introductoria las tendencias para la modelación numérica para la predicción de la vida útil de las estructuras de concreto reforzado.

2.1. Corrosión metálica

La principal causa del deterioro de las estructuras de concreto reforzado es la corrosión de la armadura de refuerzo. Estudiar este fenómeno es importante para avanzar en la comprensión de la relación que guarda con los modelos de predicción de vida útil de las estructuras de concreto. Es necesario definirla así como conocer los factores que propician su inicio y propagación. De igual manera, resulta de gran utilidad conocer los medios que retardan su aparición e inhiben su desarrollo, cuando esta se presenta.

2.1.1. Definición general

Los metales tales como el hierro no se encuentran de manera pura en la naturaleza, se hallan en combinación con otros elementos formando compuestos. Para su utilización de manera individual es necesario extraerlos mediante un proceso electroquímico, si se da en un medio acuoso, denominado reducción, esto es comunicarle cierta cantidad de energía cediéndole electrones. Cuando los metales están puros o altamente refinados como el caso del acero utilizado en la construcción, estos tienden a recombinarse con los demás elementos de su entorno. Esta recombinación a partir de un estado altamente refinado de un

metal se da de manera natural, de acuerdo con las leyes de la termodinámica que dicen que estados altos de energía tienden a transformarse en estados bajos de energía, en un proceso electroquímico de intercambio de electrones conocido como corrosión. Teniendo en cuenta lo anterior se puede definir la corrosión como la degradación por una reacción electroquímica de un metal al combinarse con los elementos de su medio.

2.1.2. Mecanismos de la corrosión

Dependiendo del tipo de medio donde se desarrolle la corrosión de los metales, esta puede ser química o electroquímica. La corrosión química es debida a la presencia de condiciones no electrolíticas como gases y vapores a temperaturas que impiden su condensación sobre la superficie del metal o por líquidos no conductores de corrientes eléctricas. Como se mencionó antes, si el proceso de corrosión tiene lugar en un medio acuoso este es de carácter electroquímico. En este caso se presenta una reacción de reducción y otra de oxidación dentro de un circuito denominado celda básica de corrosión localizada sobre la superficie del metal. En esta celda básica se distinguen 4 elementos: El ánodo, el cátodo, el electrolito y el circuito eléctrico.

El ánodo cede electrones disminuyendo su energía y por tanto se oxida o corroe. La reacción de oxidación que se da en el ánodo usualmente se representa con la ecuación:



En esta ecuación se muestra la separación de los electrones que migran a través del electrolito hacia el cátodo, en el cual se da una reacción de reducción de otro elemento presente en el electrolito. Dependiendo del pH de la solución se pueden presentar dos reacciones en el cátodo:

En un medio ácido ($pH < 7.0$) los electrones reducen los iones hidrógeno:



En un medio alcalino ($pH > 7.0$) los electrones reducen al oxígeno disuelto en el agua:



Este proceso se ilustra y la conformación de la célula básica de la corrosión o pila electroquímica se ilustra en la Figura 2.1:

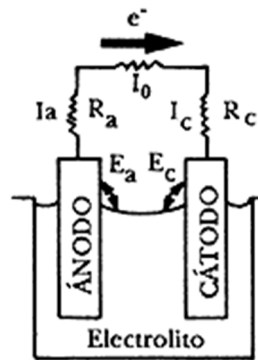


Figura 2.1 Celda básica de la corrosión o pila electroquímica

El proceso de corrosión y por tanto el de la destrucción paulatina del metal se da mediante la conformación de este circuito electroquímico cerrado. Si el circuito se interrumpe en algún punto la corrosión se detiene.

Como se mencionó anteriormente, los metales en estado puro tienden espontáneamente por las leyes de la termodinámica a pasar de un estado alto de energía a uno más bajo, esto es a recombinarse con otro elementos presentes en el medio y dar inicio a la corrosión. Sin embargo no todos los metales tienen el mismo potencial para oxidarse dado que unos son más estables que otros. Incluso algunos, conocidos como los metales nobles permanecen de manera indefinida en su forma elemental o pura. La denominada serie electroquímica de los metales los ordena de acuerdo a su potencial de oxidación.

Equilibrio	d.d.p. (Voltios)	Equilibrio	d.d.p. (Voltios)
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^{-}$	-2.34	$Co \Rightarrow Co^{2+} + 2e^{-}$	-0.277
$Ti \Rightarrow Ti^{2+} + 2e^{-}$	-1.75	$Ni \Rightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$	-0.230
$Al \Rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$	-1.61	$Sn \Rightarrow Sn^{2+} + 2e^{-}$	-0.136
$Mn \Rightarrow Mn^{2+} + 2e^{-}$	-1.05	$Pb \Rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$	-0.126
$\rightarrow Zn \Rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$	-0.762	$H_2 \Rightarrow H^{2+} + 2e^{-}$	0.000
$Cr = Cr^{3+} + 3e^{-}$	-0.71	$Cu \Rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$	+0.345
$\rightarrow Fe \Rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	-0.441	$Ag \Rightarrow Ag^{1+} + 1e^{-}$	+0.800
$Cd \Rightarrow Cd^{2+} + 2e^{-}$	-0.402	$Au \Rightarrow Au^{3+} + 3e^{-}$	+1.420

Figura 2.2 Serie electroquímica de los metales.

La corrosión de carácter electroquímico se presenta en un medio acuoso. En este proceso se pueden presentar iones en disolución los cuales pueden reaccionar con otros iones del medio, como los del agua. De ésta manera se tiene que en el proceso de oxidación de los metales en medios acuosos interviene el agua y por tanto depende del pH del medio. Al depender el potencial de oxidación del equilibrio de los iones en disolución con los iones del agua, se puede establecer una relación entre el potencial de oxidación y el pH del

medio. Esta relación se conoce como los diagramas de Pourbaix (Referencia de libro química de los diagramas de Pourbaix).

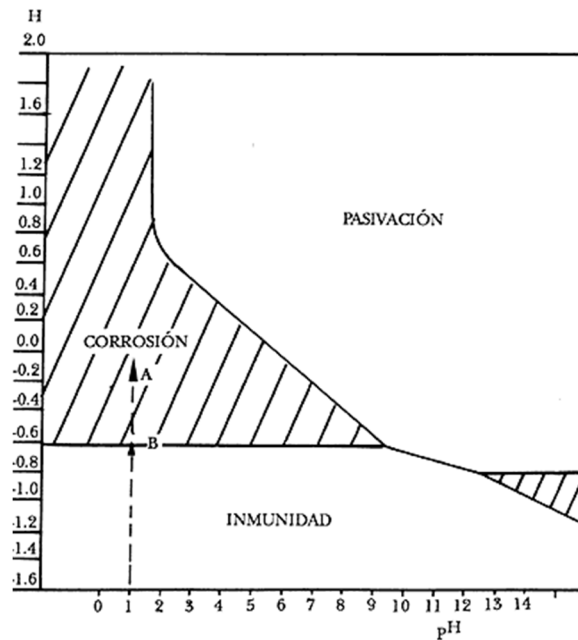


Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix para el Fe a 25°C.

Básicamente los diagramas de Pourbaix establecen para cada metal regiones definidas por su potencial electroquímico o las condiciones en términos de pH que favorecen la corrosión del metal. Usualmente para cada metal se distinguen zonas o estados conocidos como: Pasivación, Corrosión e inmunidad. El estado de pasivación indica que en la superficie del metal se forma una capa de óxidos que actúa de barrera e impide la alteración del metal. El estado de corrosión indica que se dan todas las condiciones para la formación de la corrosión electroquímica y se inicie el proceso de deterioro del metal. El estado de inmunidad sugiere que las condiciones termodinámicas para el inicio de la corrosión no se dan.

Aunque ampliamente aceptados y difundidos, los diagramas de Pourbaix en la práctica son difíciles de emplear, debido a que es difícil obtener información cinética del metal y además el medio se halla más contaminado que las condiciones en que se hizo en diagrama correspondiente.

2.1.3. Tipos de corrosión

Las clasificaciones más usuales de los tipos de corrosión se basan en de acuerdo a la forma en que esta aparece y de la dimensión del área afectada.

- **Corrosión bimetalica:** Se da entre dos metales en contacto expuestos a condiciones agresivas o húmedas. En esta situación uno de los dos metales actúa como ánodo y

otro como cátodo, dependiendo de su posición relativa en la serie electroquímica (Figura 2.2), conformando la denominada pila galvánica. De esta manera el más electronegativo se corroerá con mayor intensidad. Es frecuente en uniones y conexiones de estructuras metálicas en las que, por ejemplo, se unen dos elementos con pernos de un material menos estable o noble (más electronegativo en la serie electroquímica de los metales).

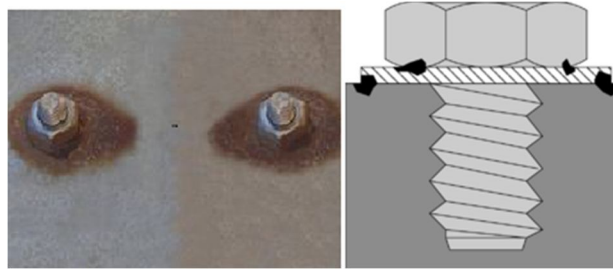


Figura 2.4 Ejemplo de corrosión bimetalica

- **Corrosión uniforme:** Este tipo de corrosión aparece de forma generalizada en forma de herrumbre sobre la superficie del metal afectado. Esta corrosión se extiende por casi la totalidad de la superficie. Es el tipo de corrosión que se puede identificar en el refuerzo de las armaduras de concreto cuando ha desaparecido el recubrimiento del concreto y la capa de óxidos despasivantes sobre la superficie del acero ha desaparecido por el avance del frente de carbonatación. Generalmente se puede medir la velocidad del ataque midiendo la profundidad de penetración de la corrosión y expresarlo como mm/año.

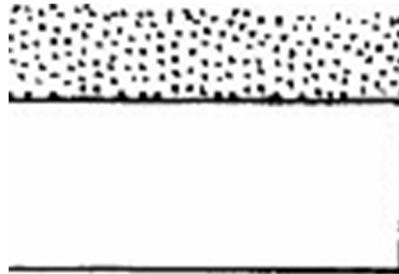


Figura 2.5 Ejemplo de corrosión uniforme

- **Corrosión Localizada:** Se manifiesta sólo en algunas áreas de la superficie del metal. Es usualmente más agresiva que la corrosión uniforme por su mayor velocidad de penetración. En las armaduras de concreto reforzado, suele darse por la convergencia de factores desencadenantes tales como la acumulación de iones despasivantes de la capa de óxido de elevado pH que protege el acero de refuerzo, tales como los iones sulfuro, sulfato y especialmente los iones cloruro, de los cuales se hablará con más detalle más adelante.

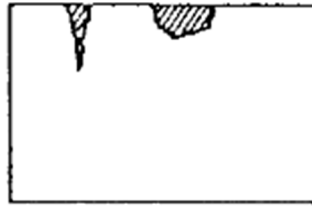


Figura 2.6 Ejemplo de corrosión localizada

- **Corrosión por picaduras:** Es un tipo particular de corrosión localizada, en la cual la profundidad de penetración de la corrosión se manifiesta en forma de perforaciones o picaduras pronunciadas. El mecanismo de la formación de las picaduras consta de un periodo inicial en el cual se forman pequeñas picaduras por heterogeneidades o imperfecciones en el metal (Castro 1998) que se van acentuando por la formación de una zona anódica en el material descubierto y como cátodo el metal pasivo, dando lugar a una pila galvánica. Este tipo de corrosión suele presentarse en estructuras expuestas principalmente al ataque de cloruros, como la infraestructura de los muelles. En ocasiones se mide este tipo de corrosión mediante un factor de picaduras, definido como la relación entre la penetración máxima en el metal y la penetración media.

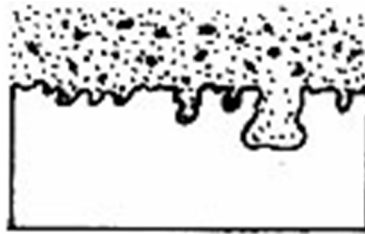


Figura 2.7 Factor de picaduras

- **Corrosión en grietas:** Es usual en uniones de piezas metálicas, en el contacto entre el concreto y alguna pieza metálica, manifestándose como una forma de corrosión localizada, en la cual en los espacios de la unión no puede llegar el oxígeno. En las estructura de concreto reforzado se puede dar la corrosión en las grietas cuando estas se forman por la expansión de herrumbre u otros productos de corrosión que son sellados con epóxicos o con otros selladores de fisuras, que limitan el ingreso de oxígeno en la grieta.
- **Corrosión bajo esfuerzo:** En las estructuras de acero puede presentarse si una pieza metálica se agrieta en un medio corrosivo. Las grietas corroídas disminuyen más sus propiedades mecánicas aún más notablemente que aquellas grietas que no están en un medio corrosivo. Estas grietas pueden hacer fallar la pieza lo que se conoce como corrosión bajo esfuerzo. Sin embargo para que esta corrosión se

presente tienen que coincidir grietas por esfuerzos de tensión y un medio particularmente corrosivo. Un ejemplo de esta condición se da en los puentes de los países con estaciones, en donde en invierno se utilizan sales sobre la calzada para evitar su congelamiento lo cual concentra los cloruros sobre la estructura que puede tener agrietamiento por los esfuerzos de tensión por flexión inducidos por el uso del puente.



Figura 2.8 Corrosión bajo esfuerzo

2.2. Corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto

Ahora que se han expuesto los conceptos generales sobre la corrosión metálica se puede comprender mejor el fenómeno de la corrosión cuando esta se presenta en el acero de refuerzo de las estructuras de concreto. En ese sentido en este apartado se estudiará este fenómeno presentando aspectos como la protección que brinda el concreto al acero de refuerzo, el efecto despasivante de los iones agresivos y su efecto sobre los mecanismos de iniciación y propagación en la vida útil de las estructuras de concreto.

2.2.1. Protección del concreto sobre el acero de refuerzo

El concreto además de proveer a las estructura de características mecánicas aptas para los usos que se desean, tiene de manera individual y en conjunto con el acero de refuerzo la facultad de dar a las estructuras una vida útil extensa para la mayoría de propósitos para los que se les destina. La acción protectora que ejerce el concreto sobre el refuerzo contribuye de manera significativa a que la vida útil de las estructuras de concreto sea prolongada. La protección del concreto sobre el acero de refuerzo es de doble efecto: por una parte el concreto se constituye como un material denso y resistente que constituye una barrera física entre el acero de refuerzo y el exterior. Segundo, el concreto es un material que tiene una elevada alcalinidad ($\text{pH} > 12$), que en combinación con una determinada cantidad de oxígeno forma una barrera pasivante sobre el acero, que lo protege del inicio de la corrosión.

Sin embargo, el concreto aunque denso y resistente no es impermeable. Cuando son mezclados con el agua los componentes del cemento se hidratan y posteriormente se

solidifican formando un conglomerado altamente heterogéneo conformado por las fases hidratadas del cemento y una fase acuosa proveniente del exceso de agua dando como resultado un material que es compacto pero poroso. En efecto, la estructura de cualquier concreto tiene una red de poros y vasos que aunque no se comuniquen entre sí hacen que el concreto presente cierta permeabilidad a los agentes externos, haciendo posible que pueden llegar hasta el acero.

2.2.2. Causas de la corrosión en al acero de las estructuras de concreto

El inicio de la corrosión en el acero de refuerzo ocurre una vez se ha eliminado la capa pasivante que forma el concreto sobre el acero. Básicamente son dos las causas que hacen que la capa pasivante sea destruida (Torroja 1989):

- Que sobre la superficie del acero se concentre una determinada cantidad de cloruros, provenientes del exterior y que atraviesan la red de poros o porque el concreto se fabricó con materiales contaminados por estos iones.
- Que la alcalinidad del concreto baje cuando este reacciona con sustancias ácidas.

La concentración de iones cloruro da como resultado que la corrosión sea localizada mientras que cuando se destruye la capa pasivante por disminución del pH, la corrosión es de tipo generalizado (Figura 2.9).



Figura 2.9 Tipos de corrosión en armaduras y factores desencadenantes (Torroja 1989)

2.2.3. Carácter electroquímico de la corrosión del acero en el concreto

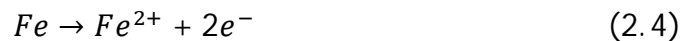
Como se mencionó antes, si un proceso de corrosión se presenta en un medio acuoso se dice que es de carácter electroquímico. El concreto es un material poroso esencialmente constituido por dos fases: una de materiales hidratados y otra acuosa proveniente del exceso de agua de la hidratación. La corrosión del acero de refuerzo se da en la interfase acero

(metal) – fase acuosa (electrolito). Para que la corrosión tenga lugar debe conformarse una pila electroquímica formada por un ánodo, un cátodo, el electrolito y un conductor eléctrico. El ánodo y el cátodo se pueden conformar en la interfase acero-concreto, pues la elevada heterogeneidad microscópica y macroscópica de la estructura del concreto favorece la formación simultánea de las condiciones para la existencia del ánodo y del cátodo.

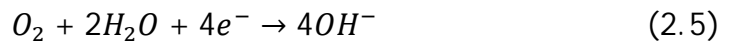
En efecto, diferencias en la red de poros a nivel físico (tortuosidad) y químico (pH), diferencias de temperatura, de concentraciones de iones, defectos en la fabricación, etc., hacen que se puedan conformar el ánodo y el cátodo en la interfase concreto – acero. Los factores físicos como la tortuosidad hacen que el oxígeno llegue más fácilmente a unas regiones que a otras, así como el ingreso de agentes agresivos. La composición de la fase acuosa del concreto es determinante en la formación de una pila electroquímica, se sabe por ejemplo que las soluciones con altos contenidos de álcalis hacen que se mantenga un pH elevado.

De esta forma tiene lugar el mecanismo corrosión del acero en el concreto. Las reacciones químicas que se dan son las siguientes:

En el ánodo:

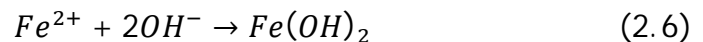


El hierro se oxida liberando electrones que se transportan por el metal hasta llegar al cátodo y ser consumidos allí en una reacción de reducción, que dependiendo del pH del medio puede ser:



Esta ecuación representa el proceso por el cual el oxígeno disuelto en el agua se combina con los electrones provenientes del ánodo para formar iones hidróxido (OH^{-}).

Los iones hidróxido se transportan al ánodo para combinarse con los iones ferrosos (Fe^{2+}) formando un anillo blanco de precipitado de hidróxido de hierro ($Fe(OH)_2$).



2.2.4. Factores desencadenantes de la corrosión

No todos los procesos de corrosión del acero de refuerzo se desarrollan a la misma velocidad. La velocidad de corrosión es de gran importancia porque determina en buena medida la vida útil de las estructuras. Los factores que determinan la velocidad de corrosión principalmente son:

- **Contenido de Humedad:** Determina el contenido de oxígeno en la interfase acero-cemento. Es el factor que más influye en la velocidad de corrosión. El concreto al ser un material poroso puede absorber agua del medio y al mismo tiempo puede perderla. En los medios que tienden a mantener constante su humedad, se desarrolla

un equilibrio entre la Humedad Relativa, HR, del medio y la humedad del concreto. Sin embargo, en zonas donde la humedad varía no se puede establecer este equilibrio debido a que la velocidad con que el concreto absorbe humedad es más alta que la velocidad con que la pierde. En estos casos sólo la capa más exterior del concreto puede intercambiar humedad con el medio. Dependiendo del contenido de humedad, los poros estarán saturados lo que facilitará que los factores necesarios como el ingreso de oxígeno y la formación del electrolito se cumplan para la formación de la celda de corrosión.

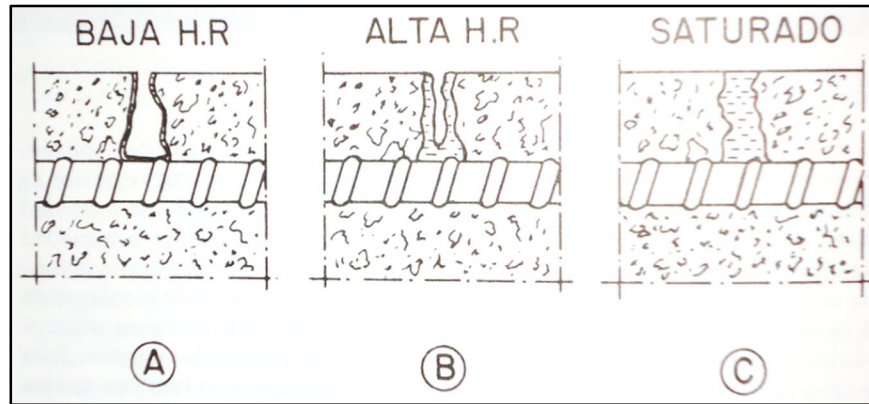


Figura 2.10 Contenido de humedad en los poros del concreto

Si los poros están saturados, aunque la resistividad sea baja el oxígeno no llegará a la armadura hasta que se disuelva con el agua, y la velocidad de corrosión será tan baja que resultará despreciable en términos que afecte a la vida útil de la estructura. Cuando los poros no están saturados pero existe agua en las paredes de estos, el oxígeno podrá llegar con facilidad al refuerzo, pero la resistividad será alta lo cual dificulta el proceso de corrosión. En este caso las velocidades de corrosión también resultan ser bajas. Cuando la humedad de los poros es alta, sin que exista saturación la velocidad de corrosión será la más alta porque el oxígeno puede llegar al acero de refuerzo, al mismo tiempo que la resistividad es lo suficientemente baja para facilitar el proceso de corrosión. La figura 2.11 resume lo explicado, se sabe por diferentes investigaciones (insertar referencia resistividad y corrosión) que la intensidad de corrosión depende sensiblemente de la resistividad del concreto.

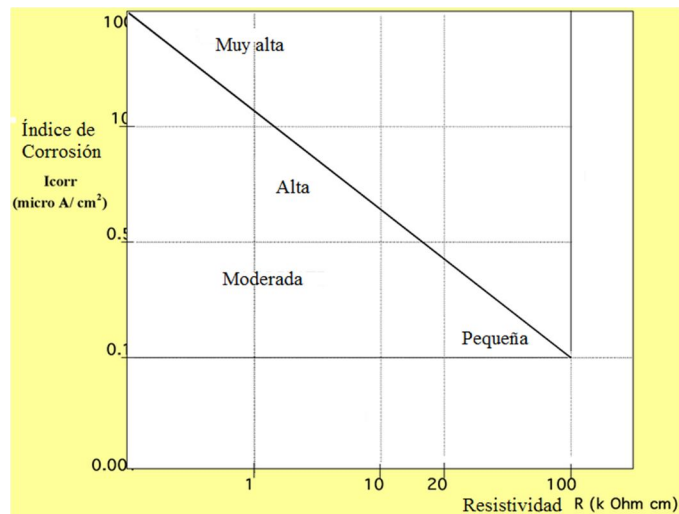


Figura 2.11 Gráfica I_{corr} Vs. Resistividad

- **Concentración de cloruros:** Actualmente se acepta que la concentración de los cloruros interviene en la velocidad de corrosión. Sin embargo aún se discute los valores para los cuales el proceso se acelera e inclusive las concentraciones para las cuales el proceso de corrosión se inicia. Al respecto, en la literatura es posible encontrar una serie de valores propuestos en diferentes investigaciones. En un conocido experimento se sumerge una probeta de concreto, con dos barras de refuerzo con diferente recubrimiento en agua con cloruros. Con el paso del tiempo la corrosión en las barras, medida como I_{corr} ($\mu A/cm^2$) permanece constante con valor relativamente bajo, lo que significa que los cloruros no han llegado a la armadura de refuerzo. Después se produce un incremento brusco en la intensidad de la corrosión, se interpreta como el momento en que se despasiva la armadura.
- **Temperatura:** El aumento de temperatura incrementa el movimiento de los iones facilitando el proceso de corrosión. De igual forma interviene de manera menos directa cuando esta disminuye y propicia la formación de zonas locales con contenidos de humedad, que como se vio afectan la velocidad de corrosión.
- **Existencia macropares galvánicos:** Esto es la formación de una pila de corrosión cuyo ánodo y cátodo están distanciados más que en las micro pilas propias de la corrosión por cloruros. El ánodo se corroe a varios centímetros del cátodo. Ésta situación se presenta en las vigas de los tableros de los puentes donde el refuerzo longitudinal superior se corroe por acción de los cloruros provenientes de las sales usadas para evitar el congelamiento de la calzada. El refuerzo inferior, al estar alejado de los cloruros no se corroe y actúa como cátodo y los estribos actúan como puente entre el ánodo y el cátodo. Cuando esto se presenta la velocidad de corrosión tiende a aumentar porque a la acción de las pilas o celdas de corrosión debidas a la concentración de cloruros debe sumarse la acción de la macro pila o par galvánico.

2.2.5. Iones Cloruro y otros Agentes Agresivos

Como se ha mencionado, la corrosión en las armaduras de concreto se facilita por la presencia localizada o concentrada de iones despasivantes en la superficie del metal. Los iones cloruro son los que más inciden en el inicio de dicho proceso, los iones cloruro son abundantes en la naturaleza, siendo el mar una gran fuente de ellos, donde pueden ser hallados como cloruro de sodio (aprox. 25 g/l), cloruro de magnesio (aprox. 5g/l) o cloruro de potasio (aprox. 5 g/l). Los cloruros son aquellos compuestos que llevan un átomo de cloro en estado de oxidación -1, el cual es el estado de oxidación más bajo de este elemento. Su importancia en el fenómeno de la corrosión de las estructuras y por tanto en el estudio de la vida útil de las mismas radica en el hecho de que la presencia de los iones cloruros son los principales causantes de la llamada despasivación del acero de refuerzo y facilitan por tanto el inicio de la corrosión del acero de refuerzo. Los cloruros causan las llamadas corrosión localizada (Figura 2.6) y corrosión por picaduras (Figura 2.7), debido a que pueden despasiva la armadura en regiones localizadas, llegando inclusive a generar la rotura en un punto de la barra de refuerzo.

Los iones cloruro pueden estar en el concreto de dos formas: presentes en la fase acuosa del concreto, los cuales se denominan cloruros libres, C_l , los cuales son los que intervienen directamente en el inicio del proceso de corrosión. Los cloruros fijos, C_f , están unidos a la matriz del cemento y pueden eventualmente participar del proceso de corrosión. Los cloruros totales, C_t , son la suma de los cloruros libres y los cloruros totales. Existen procedimientos estandarizados para determinar el contenido de cloruros en una muestra dada de concreto. Entre los más difundidos están los normalizados por el ASTM, el estándar C1218 (ASTM 1992), el cual describe un método para medir el contenido de cloruros libres y el estándar C1152 (ASTM 1990) el cual describe un método para medir los cloruros totales.

Los cloruros pueden llegar al concreto desde el exterior provenientes de ambientes agresivos como los marinos, o de sales provenientes de las utilizadas para prevenir el congelamiento de las calzadas en regiones con estaciones. También pueden estar presentes en los componentes utilizados para el mezclado del concreto, como el agua y aditivos. En general, los códigos de construcción limitan el contenido de cloruros a determinados valores en el concreto fresco. No existe un consenso alrededor del valor máximo de contenido de cloruros, por debajo del cual el riesgo de despasivación del refuerzo sea mínimo, debido a que esto depende de muchos factores, como el tipo de cemento, diseño de la mezcla, contenido de humedad, etc. La concentración de cloruros que da inicio al proceso de despasivación del acero de refuerzo aún es ampliamente discutida; sin embargo, en la literatura es posible encontrar un gran número de propuestas basadas en experiencias de laboratorio. La figura 2.12 resume, por ejemplo, una serie de escenarios esperados respecto a la concentración crítica de cloruros dependiendo de la humedad relativa del ambiente y la calidad del concreto.

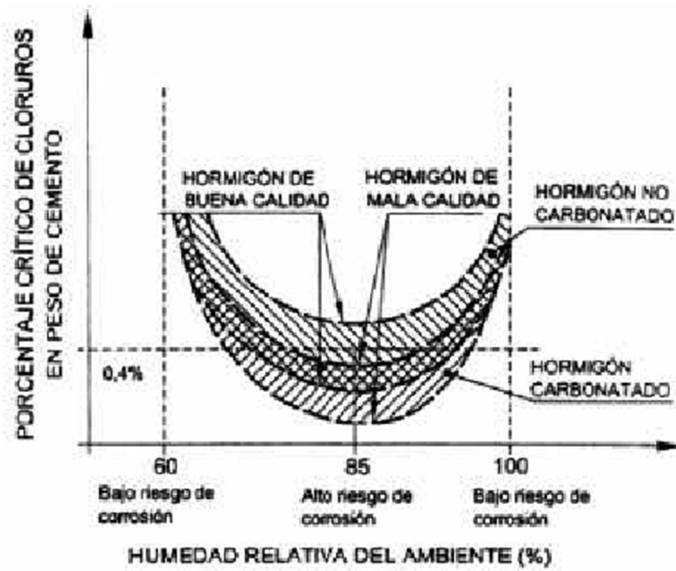


Figura 2.12 Variación contenido crítico de cloruros en función de la calidad del concreto y la humedad relativa ambiental.

Aunque los cloruros que intervienen en el proceso de corrosión son los libres, C_l , la gran mayoría de normas y códigos de construcción establecen los límites para los cloruros totales. La fijación de los cloruros a la matriz sólida del concreto ha sido ampliamente estudiada y generalmente se utilizan las isoterma de fijación para explicarlas, que se definen como la relación entre cloruros libres para un rango de concentraciones a una determinada temperatura. La fijación de los cloruros a la matriz del cemento es gobernada por reacciones físicas y químicas entre los iones presentes en la fase acuosa del concreto y la fase sólida hidratada. La figura 2.12 representa las 3 propuestas más utilizadas para el cálculo de los cloruros fijados.

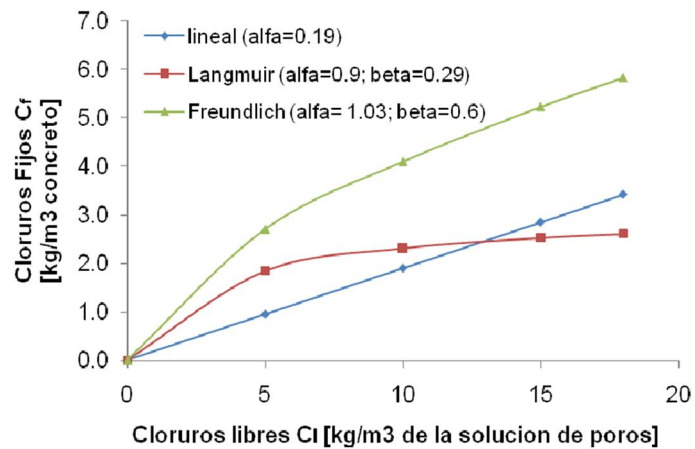


Figura 2.13 Gráfica de Cloruros Fijos, C_f Vs. Cloruros libre, C_l .

Las ecuaciones de las isothermas son:

$$C_f = \alpha C_1 \quad (2.7)$$

$$C_f = \frac{\alpha C_1}{(1 + \beta C_1)} \quad (2.8)$$

$$C_f = \alpha C_1^\beta \quad (2.9)$$

Las ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.9 representan la isoterma lineal, de Langmuir y de Freundlich, respectivamente. Los valores α y β son constantes obtenidas experimentalmente.

2.2.6. Transporte iónico

La forma como los diferentes iones se mueven en la matriz porosa del concreto desde el exterior hacia en acero de refuerzo, ha sido estudiada en detalle porque es la base de los llamados modelos de predicción de vida útil de las estructuras de concreto. Dependiendo de las condiciones en que se dé este transporte se clasifica su naturaleza. Si existe una diferencia de concentración de alguna especie en dos regiones se sabe que habrá transporte de los iones desde la región con más concentración hacia la región de menor concentración, a este transporte se le denomina clásicamente difusión. De igual forma, si existe en dos regiones una diferencia en el potencial eléctrico se presentará transporte de iones desde la región con más potencial hacia la región con menos potencial, en este caso el movimiento de iones se denomina migración, electro-migración o conducción. La figura 2.13 muestra estos dos conceptos.

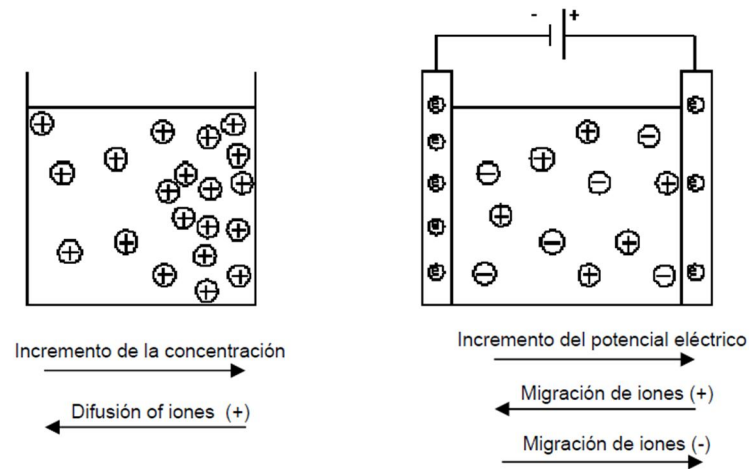


Figura 2.14 Representación del proceso de difusión y migración

El movimiento de los iones en difusión es comparativamente más lento que los mecanismos de migración. Usualmente en las estructuras reales el mecanismo de transporte que se presenta para iones agresivos, como los cloruros, son de difusión. Sin embargo, los

mecanismos de migración son estudiados pues existen diferentes estándares que se sirven de los principios de electro-migración para plantear ensayos donde se expone una muestra de concreto a dos diferencias de potencial eléctrico (ASTM 1991, NordTest 1999). La ventaja de estos métodos es que se pueden obtener parámetros de una manera más expedita, que sometiendo la muestra a condiciones reales. Los parámetros obtenidos se pueden utilizar para la implementación de la modelación numérica del mecanismo de transporte de las especies iónicas. Más adelante se estudiará en detalle la modelación numérica de los mecanismos de transporte.

2.3. Vida Útil

En los diferentes códigos y estándares son numerosas las definiciones que se pueden encontrar sobre la vida útil de las estructuras de concreto reforzado. Entre los elementos comunes y más relevantes que se encuentran en las definiciones, se encuentra el tiempo durante el cual se preservan todas las características de funcionalidad, resistencia y aspectos externos mínimos exigibles, sin que sea necesaria alguna actividad de reparación. El ACI define tres tipos de vida útil (ACI 2000):

- **Vida de servicio Técnica:** Es el tiempo en servicio de la estructura hasta que un estado inaceptable de servicio es alcanzado. Tal es el caso del desprendimiento del concreto de recubrimiento, donde el grado de seguridad está por debajo del aceptable.
- **Vida de servicio funcional:** Es el tiempo de servicio hasta que la estructura deja de cumplir con los requerimientos de funcionalidad o empieza a resultar obsoleta cuando por ejemplo se plantea un cambio de uso y este cambio implica un conjunto de nuevos requerimientos que la estructura no puede cumplir.
- **Vida de servicio económica:** Es el tiempo de servicio hasta que el reemplazo de la estructura, o una parte de ella, resulta más económico que mantenerla en servicio.

De igual forma el ACI considera importante diferenciar de la vida útil el concepto de **durabilidad**, el cual define como: *La capacidad de mantener la utilidad de un producto, componente, montaje o construcción por un tiempo específico. Utilidad entendida como la capacidad de mantener el desempeño de su función para la cual es diseñada y construida.*

Como se mencionó en el Capítulo 1, el interés de conocer el periodo de vida útil de las estructuras es creciente pues este está ligado no sólo a un problema de ingeniería, sino también a uno económico, pues el costo de intervención y reparación de las estructuras no es despreciable para las finanzas de las naciones. Aunque el fenómeno se estudia desde hace tiempo y al respecto existen diferentes propuestas, actualmente ningún método para el cálculo o estimación de la vida útil de las estructuras de concreto prevalece con notoriedad sobre otros. En apartados posteriores se presenta el tema de la modelación numérica con más detalle.

2.3.1. Factores que limitan la vida útil de las estructuras de concreto

Teniendo en cuenta que las definiciones dadas de vida útil son en su mayoría descriptivas de una situación general, se tiene que su estudio puede llegar a ser complejo dado el gran conjunto de factores que pueden incidir en los períodos de vida útil. Es por esto que los esfuerzos de investigación tendientes a la elaboración de una metodología de predicción de la vida útil se han ido decantando hacia el estudio de situaciones y factores particulares que son ampliamente reconocidos como los factores que más contribuyen al deterioro de las estructuras. A continuación se muestra un cuadro que recoge los principales factores que deterioran el estado de una estructura y por tanto limitan la vida útil de las estructuras (ACI 2000).

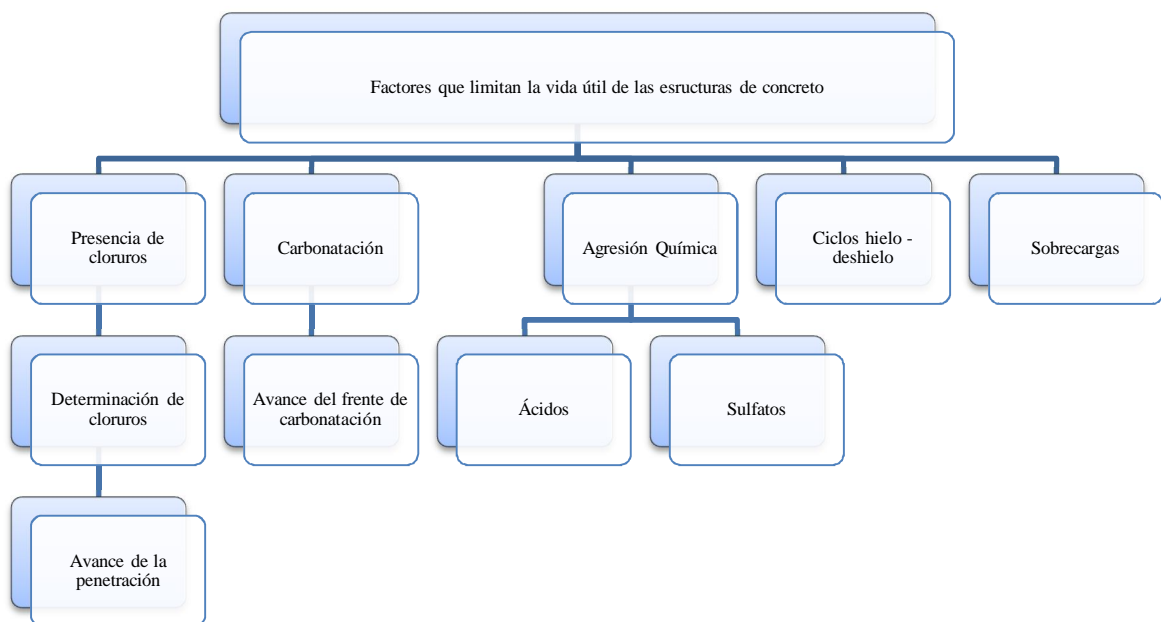


Figura 2.15 Factores primarios que limitan la vida útil de las estructuras de concreto reforzado

De los factores primarios presentado en la Figura 2.14 se sabe que la corrosión es uno de los factores que más contribuyen al deterioro de las estructuras y a su vez se sabe que la penetración del ión cloruro es el fenómeno más involucrado con la despasivación del acero de refuerzo e inicio del proceso de corrosión.

2.4. Modelos de predicción de vida útil

Cuando se comenzó a investigar el deterioro de las estructuras de concreto buscando formular un método de valoración y predicción de la vida útil, se estudió su deterioro estudiando aisladamente un solo proceso de degradación. Sin embargo, con el tiempo se comprendió que el deterioro de las estructuras de concreto obedecía a una combinación de

efectos provenientes de un número considerable de factores, y que las propuestas que sólo tenían en cuenta un factor resultaban con un grado de aproximación insuficiente. Lo anterior hace complejo que exista un modelo unificado con el cual se pueda prever el periodo de vida útil de una estructura.

Tradicionalmente los modelos de predicción de vida útil de las estructuras de concreto reforzado fueron hasta hace algún tiempo cualitativos o empíricos, surgidos sobre la base de las evaluaciones técnicas que se hacen sobre un conjunto de estructuras afectadas. Sin embargo han aparecido propuestas provenientes del campo científico e industrial. A continuación mencionan las tendencias más relevantes por su valor histórico.

2.4.1. Modelos empíricos

Son aquellos modelos surgidos de la experiencia con el concreto en el campo académico, científico e industrial. Por lo general son modelos que son sólo cuantitativos y asumen, usualmente, que si un concreto se produce bajo determinados estándares de construcción las estructuras así construidas tendrán un tiempo de vida útil adecuado. Muchos códigos de construcción, incluyendo el colombiano en el título C.4 (AIS 2012), especifican ciertos criterios para la construcción en concreto y con esto se presume que la vida útil que tendrá la estructura será adecuada para la mayoría de usos. Esta presunción resulta adecuada para la mayoría de usos donde la estructura no esté expuesta a ambientes agresivos como el marino e industrial, sin embargo resulta un enfoque limitado si se desea conocer cuantitativamente el tiempo esperado de vida útil cuando la estructura a construirse estará en condiciones más severas y no solo el estimado.

2.4.2. Modelos basados en la comparación del desempeño

En este conjunto de modelos se asume que si una estructura fabricada con un concreto de similares características a uno de otra estructura que ha tenido un periodo de vida útil determinado y que estará además en un ambiente similar, es correcto suponer que la nueva estructura tendrá un período de vida útil similar al de la otra estructura. Los inconvenientes con este enfoque radican en que cada proyecto es diferente y particular en cuando a su geometría, la variación de los materiales, microclimas particulares de cada ambiente, etc. Otra limitante de la propuesta es que los concretos cambian en su composición con el tiempo. En efecto, la técnicas de producción, las adiciones al concreto de la industria de hoy no son las mismas que la de hace unas décadas. En conclusión la comparación entre dos estructuras no es tan simple aún en las condiciones más similares (ACI 2000).

2.4.3. Modelos matemáticos

En los años recientes las investigaciones han venido concentrándose en la formulación de modelos matemáticos que permitan describir el proceso de deterioro de las estructuras y llegar a predecir el período de vida útil de una estructura. La experiencia ha mostrado que un modelo matemático no es fiable si no parte de una base experimental sólida en la obtención de los parámetros con los cuales trabaja en modelo. Usualmente, los modelos

matemáticos se concentran, principalmente en algunos de los factores primarios (Figura 2.14) que atacan a la estructura de concreto, para después orientar ese planteamiento a predecir el periodo de vida útil. Los factores primarios que tradicionalmente se han determinado como parámetros de los modelos de vida útil son aquellos que tienen una mayor incidencia en el deterioro de la estructura. Es así como los modelos más difundidos son aquellos basados en la corrosión del acero de refuerzo, el avance del frente de carbonatación y el ingreso de cloruros.

2.4.3.1. Modelos de corrosión del acero de refuerzo

Un modelo basado en la corrosión del acero de refuerzo y con amplia difusión es uno en el cual se vincula el concepto de vida útil al inicio y desarrollo de la corrosión en el acero de refuerzo y que se muestra en la Figura 2.16 (Tuutti 1982).

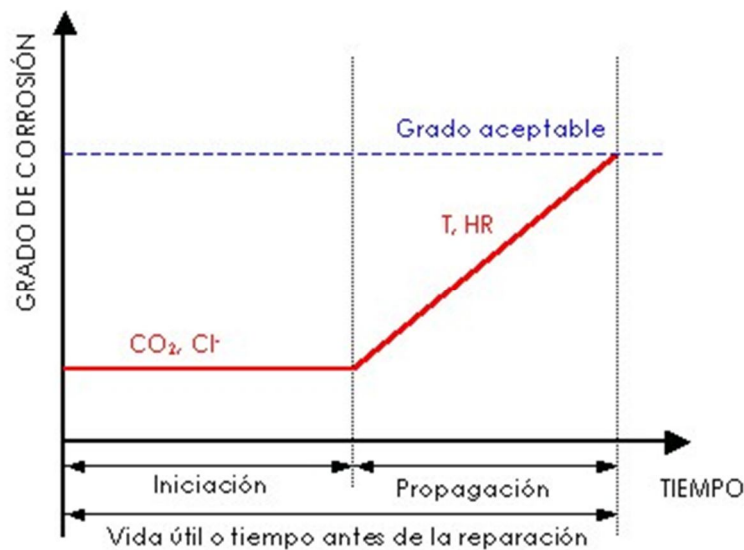


Figura 2.16 Modelo de vida útil de Tuutti

En esta gráfica en las abscisas se muestra el tiempo o vida útil y en las ordenadas el grado de corrosión. De la gráfica se reconocen dos fases: una de iniciación, que es el tiempo que tarda los agentes agresivos en alcanzar el acero de refuerzo a través del concreto, concentrarse y despasivar el acero de refuerzo. La segunda fase de la gráfica corresponde al período de propagación donde los iones agresivos se continúan concentrando y aumentando el grado de corrosión y deterioro hasta que se alcanza un estado límite inaceptable. Éste modelo se propuso hace más de 30 años y es puramente descriptivo y no tiene una base matemática, sin embargo es muy citado debido a su sencillez conceptual y valor didáctico y constituye la base de muchos modelos matemáticos.

2.4.3.2. Modelos de avance del frente de carbonatación

El frente de carbonatación se define como el límite entre dos concretos con una marcada diferencia entre sus valores de pH. El concreto de recubrimiento alberga este límite, siendo el concreto con contacto directo con el exterior el que posee un pH bajo ($\text{pH} < 7$), por efecto de los agentes agresivos del medio. El concreto en contacto con el acero de refuerzo mantiene un pH alto ($\text{pH} > 12$). Sin embargo de manera progresiva este límite avanza hacia el acero de refuerzo hasta eventualmente alcanzarlo, dando como resultado la despasivación de la capa protectora del acero e iniciando el proceso de corrosión. El tipo de corrosión resultante de este proceso es generalizada.

La velocidad de avance de este frente es un proceso lento y se ajusta adecuadamente a la ecuación parabólica:

$$x = K\sqrt{t} \quad (2.10)$$

Dónde:

x = profundidad carbonatada

t = tiempo

K = constante obtenida experimentalmente

Este método se conoce como el método de la raíz cuadrada y es ampliamente citado.

Adicionalmente Tuutti (Tuutti 1982) propuso uno de los primeros modelos para el proceso de carbonatación, donde contempla una etapa de iniciación y una segunda de propagación. El modelo de Tuutti es más elaborado que el método de la raíz cuadrada, sin embargo para su implementación es necesario obtener ciertos parámetros que en la práctica no son fáciles de obtener.

2.4.3.3. Modelos de penetración de iones cloruro

En años recientes los esfuerzos hacia la obtención de un modelo unificado que estime adecuadamente la vida útil de las estructuras de concreto han estado orientados a la modelación de los mecanismos de transporte del ión cloruro y otras especies iónicas. Es así como en los últimos años, particularmente en las última dos décadas ha aparecido un número considerable de propuestas para modelar el ingreso del ión cloruro en el concreto. Dentro del conjunto de propuestas se reconocen dos grandes tendencias: Los modelos basados en la Ley de Fick (Crank 1976) o tradicionales y los que consideran la interacción del ión cloruro con otros iones mientras estos se mueven por la fase acuosa del concreto conocidos como multi-especie o multi-ión.

Aunque teóricamente los modelos multi-especie tienen una base conceptual más sólida y son matemáticamente más elaborados, su implementación tecnológica está aún restringida debido a que estos requieren de parámetros para todos los iones que participan en el proceso de transporte, los cuales no son sencillos de obtener en la práctica usual. En este

sentido los modelos tradicionales tienen su mayor bondad, pues al solo tener en cuenta el transporte de ión cloruro requieren de parámetros relacionados con este ión los cuales son relativa fácil obtención. En los capítulos 3 y 4 se presenta con detalle la descripción de estos modelos.

2.4.4. Modelos estocásticos

Estos modelos son conocidos también como modelos probabilísticos. Fueron propuestos al considerarse que la predicción de la vida útil de las estructuras constituye un problema al que no se le puede dar un enfoque determinístico. Es decir que la vida útil de una estructura no puede ser determinada de manera precisa, debido a que los factores que afectan la vida útil de una estructura son numerosos, complejos y consecuentemente de difícil predicción.

Para su operación estos modelos se nutren de una amplia base de datos de resultados de ensayos de laboratorio, usualmente ensayos de degradación acelerada que dan como resultado valores esfuerzo de falla. Estos datos se ordenan alrededor de un valor promedio por medio de una distribución estadística. Posteriormente la distribución de los valores de esfuerzos de falla está relacionada con la distribución de la vida útil mediante una función de transformación.

Capítulo 3

Modelos Tradicionales

En este capítulo, el primero de dos capítulos con este propósito, se aborda el tema de la modelación numérica de los mecanismos de penetración del ión cloruro, mediante la descripción de un conjunto de modelos que se basan en las leyes de Fick (Crank 1976) y conocidos usualmente como modelos tradicionales. Se presenta la base matemática de las mencionadas leyes, para después presentar su implementación en el ámbito de la modelación numérica. Se describen estas aproximaciones detallando sus parámetros, variables y procedimientos y se presentan los modelos que han sido implementados en el medio tecnológico e industrial. El capítulo finaliza con la presentación de los principales inconvenientes y limitaciones de este conjunto de modelos, de cara a la modelación del fenómeno.

3.1. Leyes de Fick

Las leyes de Fick constituyen la aproximación más clásica al problema generalizado de la difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe un equilibrio químico o térmico. Aplicado particularmente al caso del movimiento de especies iónicas, se tendrá que el transporte iónico es originado por una diferencia en el gradiente de concentración de la sustancia. El movimiento iónico se expresa en las Leyes de Fick en forma de ecuaciones diferenciales, las cuales describen el fenómeno, en primera instancia cuando este no depende del tiempo y segundo cuando si lo hace.

La clasificación de la naturaleza de estado de un proceso de difusión se representa en la Figura 3.1, donde se muestra de manera esquemática la concentración en función del tiempo. En esta gráfica se puede ver que después de un tiempo t_0 , la concentración de iones cloruro u otra especie iónica incrementa con un gradiente constante $\partial C/\partial t$.



Figura 3.1 Estados Estacionario y No Estacionario

3.1.1. Primera Ley de Fick

Cuando el fenómeno no depende del tiempo, esto es ni la concentración ni la velocidad de difusión varían en el tiempo, se dice que la naturaleza o el estado del fenómeno es estacionario. En esta condición la relación entre el flujo de iones, denotado como \mathbf{J}_i , y la concentración, C_i , es definida por la primera Ley de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.1)$$

Donde \mathbf{D}_i , es el coeficiente de Difusión (m^2/s), \mathbf{J}_i es el flujo ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$) y x (m) la profundidad de penetración.

La Ecuación 3.1 es una ecuación diferencial parcial que muestra como el flujo de iones, \mathbf{J}_i , depende sólo del coeficiente de Difusión, \mathbf{D}_i . Este coeficiente, para estados estacionarios también es conocido como coeficiente efectivo de difusión, \mathbf{D}_{ef} o coeficiente intrínseco de difusión.

Sin embargo, la información que se puede obtener de la Ecuación 3.1 tiene un valor limitado si se pretende la obtención de un modelo de predicción de vida útil, debido a que no involucra la variable del tiempo.

3.1.2. Segunda Ley de Fick

Para considerar el tiempo en el fenómeno de difusión a partir de la primera Ley de Fick (Ecuación 3.1), se supone que la concentración de la especie iónica i , C_i , decae en el tiempo en una razón proporcional al flujo iónico de la misma especie iónica en un punto x , esto es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (3.1)$$

Si se reemplaza la Ecuación 3.1 en la Ecuación 3.2 se obtiene:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

La Ecuación 3.2 es conocida como la Segunda Ley de Fick. Esta ecuación tiene gran valor porque relaciona los valores de concentración de una especie iónica, C_i , en el tiempo y en el espacio a partir de un único parámetro, como el coeficiente de difusión, D_i . El coeficiente de difusión de la segunda Ley de Fick se conoce usualmente como coeficiente aparente de difusión, D_{app} . Una solución de la Ecuación 3.2 fue propuesta por Crank (Crank 1976) quien determinó una solución a partir de valores en la frontera. Supuso que en la superficie de la muestra y para un tiempo igual a cero la concentración inicial es una constante C_o , o concentración inicial $C(x=0, t=0) = C_o$. De igual manera, en un punto muy alejado de la superficie de la muestra y para un tiempo mayor a cero, la concentración eventualmente será cero $C(x=\infty, t>0) = 0$. De esta manera se determina la solución de la ecuación 3.2:

$$C(x, t) - C_o = (C_s - C_o) \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4tD_{app}}} \right) \right) \quad (3.3)$$

Donde,

C(x,t): es el contenido promedio de cloruro a una profundidad x tras una exposición de tiempo, t , expresado en porcentaje por masa de concreto.

C_o: Concentración inicial de cloruros dentro de la muestra, expresada en porcentaje por masa de concreto.

C_s: Concentración de cloruros dentro de la muestra, expresada en porcentaje por masa de concreto.

La expresión $\operatorname{erfc}()$ es llamada función error. Esta función se define como (Crank 1976):

$$\operatorname{erf}_{(x)z} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du \quad (3.4)$$

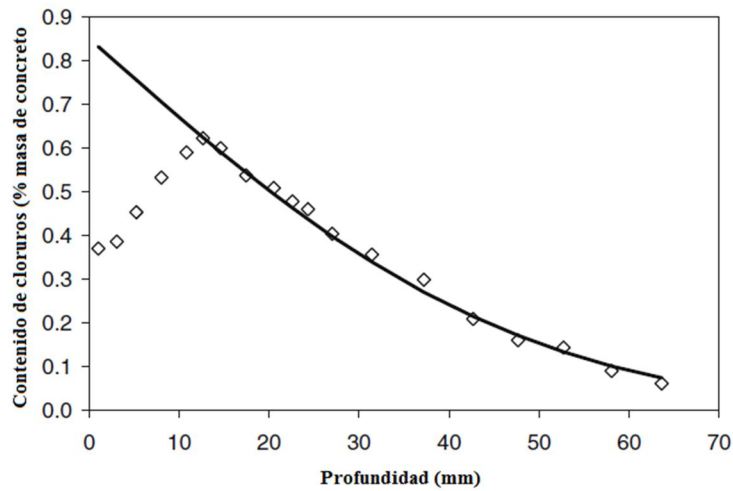


Figura 3.2 Perfil típico de penetración de cloruros (Ecuación 3.4)

En la Figura 3.4 se observa un perfil típico de penetración del ión cloruro utilizando la solución de la segunda ley de Fick. La línea continua representa el perfil teórico, calculado a partir de la Ecuación 3.3 y los puntos son una colección de datos experimentales, recogidos sobre una muestra. Se observa con claridad que para el concreto que está más cerca de la superficie, los datos experimentales y los teóricos de concentración de cloruros no coinciden. Aún hoy este tema es de amplia discusión. Una de las explicaciones de esta situación se le atribuye al fenómeno de succión capilar.

La succión capilar es un mecanismo de transporte en el cual sustancias contenidas en agua o gases ingresan al concreto debido a que los poros del concreto de recubrimiento adsorben el agua o el gas proveniente del ambiente que las rodea. En general, el concreto adsorbe agua con mayor rapidez con la que esta se evapora, razón por la cual la humedad relativa dentro de él es superior a la del ambiente en el que se encuentra. Algunas investigaciones han encontrado, mediante modelos de penetración de iones y validación experimental, que la concentración de cloruros en el concreto de recubrimiento tiende a aumentar hasta alcanzar un máximo, como se ve en el perfil de penetración experimental de la Figura 3.2, y que este máximo sucede en profundidades entre los 20mm y los 40mm (Panesar & Chidiac 2009).

3.2. Coeficiente de Difusión

La mayoría de los modelos conocidos como tradicionales tienen se basan en la segunda ley de Fick, pues esta relaciona la concentración de una especie iónica, en este caso el del cloruro en el espacio y en el tiempo a partir de un solo parámetro: el coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión se define como la tasa de transferencia de una especie iónica a través de una sección de área por el gradiente de concentración. La figura 3.2 es una representación esquemática del coeficiente de difusión.

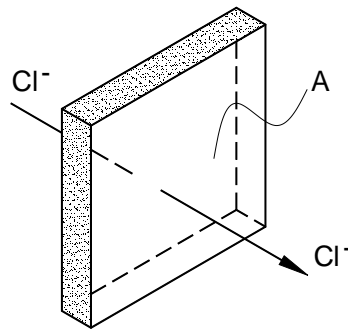


Figura 3.3 Sección unitaria para definir el coeficiente de difusión.

El coeficiente de difusión puede ser interpretado como una medida de la facilidad con que una especie iónica atraviesa la matriz porosa del concreto (Lizarazo Marriaga 2010a). En algunas ocasiones se utiliza como parámetro para asociarse de manera indirecta con la calidad o durabilidad de un concreto. Como se mencionó, en las leyes de Fick el coeficiente de difusión puede ser efectivo, D_{ef} (primera ley) o aparente, D_{app} (segunda ley), dependiendo de la dependencia del mecanismo de difusión con el tiempo. La fig

La ventaja de los modelos tradicionales es que una vez hallado el coeficiente de difusión de una muestra de concreto se pueden obtener resultados con la solución de la segunda ley de Fick. Esto resulta muy conveniente en la práctica y contribuye masivamente a que los modelos no hayan sido desplazados por aproximaciones más completas. Sin embargo, como la difusión de los cloruros no tiene lugar en un medio homogéneo esta no puede ser descrita completamente sólo por el coeficiente de difusión. La difusión es un complejo proceso que se ve influenciado por la capilaridad de la estructura de poros del concreto.

3.2.1. Ensayos de difusión

Alrededor del cálculo del coeficiente de Difusión existen diversas propuestas de ensayos estandarizados para obtenerlo. Dependiendo de la naturaleza del flujo iónico, los ensayos se pueden clasificar en dos tipos: Ensayos de difusión y ensayos de migración.

Los primeros ensayos propuestos y estandarizados con el propósito de obtener un parámetro que indicará la facilidad con la cual las especies iónicas atravesaban la red de poros del concreto fueron los ensayos de difusión. En estos ensayos (AASHTO 1980, NordTest 1995), las muestras de concreto o mortero, de las cuales se conocen sus propiedades constitutivas, se sumergen en una solución con una determinada concentración de cloruros. Las muestras se introducen saturadas y se deja que la difusión se presente por la diferencia en el gradiente de concentraciones de las soluciones en el exterior y en el interior de la muestra. Después de un período de dos o tres meses se suspende el período de exposición. Seguidamente a las muestras se les mide el perfil de penetración de la solución con cloruro, la concentración a diferentes profundidades mediante otro procedimiento estandarizado (AASHTO 1994). Finalmente, se calcula el coeficiente de difusión mediante la solución analítica de la segunda Ley de Fick (Ecuación 3.4)

La Figura 3.4 y 3.5 representan dos ejemplos ampliamente empleados de ensayos de difusión o de estado no estacionario de difusión:

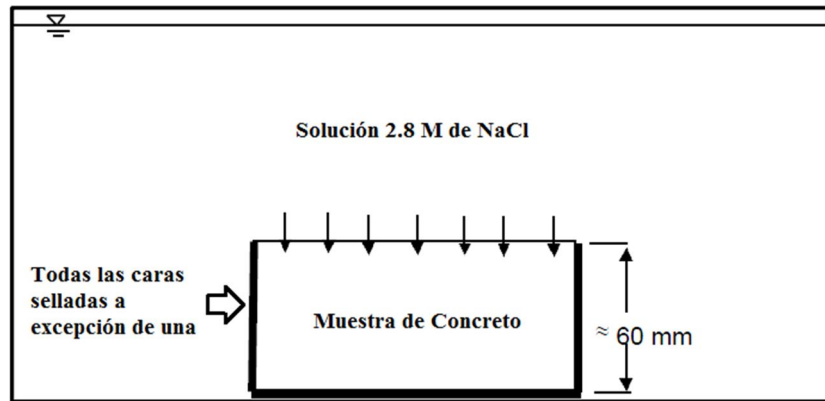


Figura 3.4 Montaje esquemático del ensayo NT Build 443 (Bulk Diffusion Test) (NordTest 1995)

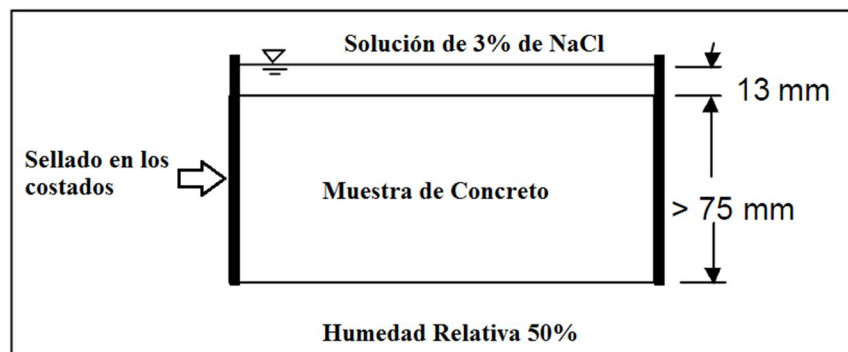


Figura 3.5 Montaje esquemático del ensayo AASHTO T259 (Salt Ponding Test) (AASHTO 1980)

Posteriormente a la aparición de los ensayos de difusión, aparecieron los ensayos basados en técnicas eléctricas donde el flujo de los iones es generado por una diferencia en el potencial eléctrico.

3.2.2. Ensayos de migración

El término migración se usa usualmente para el flujo iónico generado por una diferencia en el potencial eléctrico. Dependiendo de la variación de la concentración en el tiempo, estos ensayos se suelen dividir en dos tipos: estacionarios y no estacionarios. En estos ensayos conocidos como ensayos de migración, la muestra es saturada y sometida a una diferencia de potencial constante. Aunque desde hace años se proponen diversos tipos de montajes (Luping 1992, Andrade 1993, Castellote et al. 2001) en general, desde hace un par de décadas se puede reconocer que el montaje recurrente para el propósito de determinar el

coeficiente de difusión, es colocar una probeta de concreto o mortero de sección circular de 100mm de diámetro y de 50mm de espesor, entre dos celdas en las que en la primera existe una solución de cloruros y en otra a una solución con concentración de elementos como sodio, Potasio e hidróxidos. La diferencia de potencial hace que se presente el flujo iónico desde la celda con la solución de cloruros hasta la otra celda, a través del concreto. La duración del ensayo depende del espesor de la probeta. De igual forma la cantidad de diferencia de potencial aplicado es una variable que está vinculada a la propiedad de la muestra de resistirse al flujo de los iones.

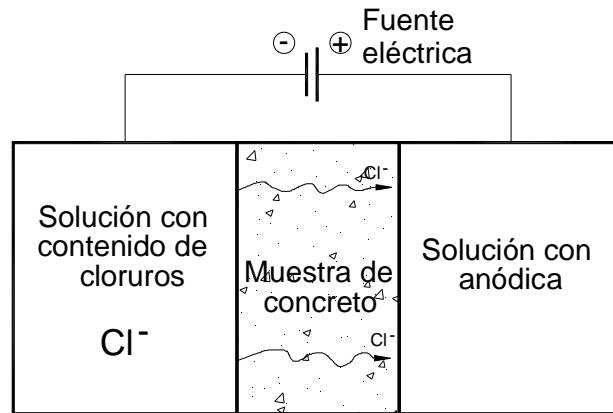


Figura 3.6 Insertar esquema de ensayo de migración

3.2.2.1. Ensayos de migración para estados no estacionarios

Estos ensayos son utilizados principalmente para determinar el Coeficiente de Difusión Efectivo, D_{ef} , que es el que interviene en la segunda Ley de Fik (Ecuación 3.3) y se calcula a partir de la solución analítica de dicha ecuación (Ecuación 3.4). El coeficiente efectivo tiene en cuenta la dificultad de las especies iónicas para atravesar la red de poros del concreto, representadas estas como la tortuosidad, el factor de fijación a la matriz del concreto, la porosidad.

Probablemente el ensayo para estado no estacionario más difundido y ampliamente utilizado en la industria es el conocido como “rapid chloride penetrability test (RCPT)” cuyo procedimiento está descrito por los estándares ASSHTO 277 (AASHTO 2007a) y ASTM C1202 (ASTM 1991) y que fue propuesta hace más de 30 años (Whiting 1981).

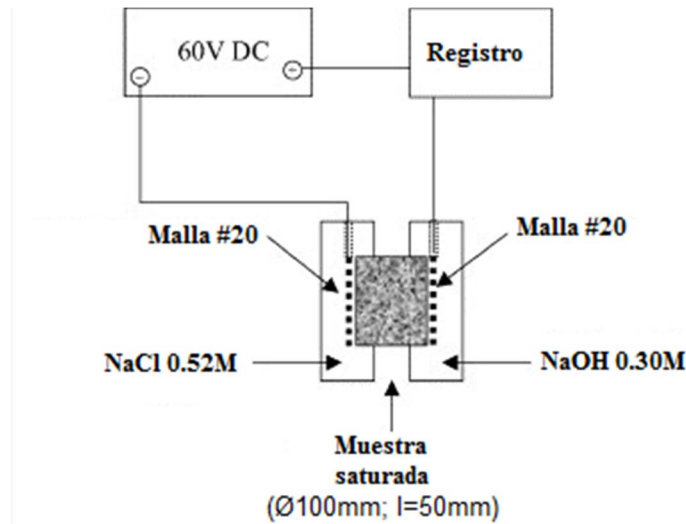


Figura 3.7 Esquema del ensayo RCPT

La figura 3.7 muestra el esquema del montaje del ensayo RCPT. En realidad el ensayo RCPT no calcula el Coeficiente de Difusión, el resultado que arroja este ensayo es cualitativo: La cantidad de corriente que pasa por el circuito a través de la muestra mientras se desarrolla el ensayo se asocia directamente con la calidad o propiedad de la muestra de dificultar el paso de los iones.

Carga que pasa (Coulombs)	Penetrabilidad del ion cloruro
>4000	Alta
2000 – 4000	Moderada
1000 – 2000	Baja
100 – 1000	Muy baja
< 100	Despreciable

Figura 3.8 Rangos de penetrabilidad ensayo RCPT (ASTM 1991)

Este ensayo fue acogido y ampliamente difundido por su sencillez y por obtener resultados de manera expedita. El ensayo RCPT ha sido objeto de numerosas investigaciones desde su publicación, dando como resultado que algunos autores relacionaran los resultados del ensayo RCPT con los resultados del Pounding Test y hayan de alguna manera validado con otras experiencias su utilización. Sin embargo, por otro lado algunos investigadores desestiman un poco su uso dada que su limitación más grande es que no conduce a la obtención del Coeficiente de Difusión. Adicionalmente, se le objeta que los resultados pueden variar dependiendo de la calidad de la muestra. En efecto algunos investigadores han llamado la atención sobre el hecho de que para muestras muy porosas o de baja calidad el paso de corriente por el circuito es considerable y conduce a un aumento significativo de la temperatura (superior a 35°C). Para estas condiciones la relación lineal entre el aumento de temperatura y la permeabilidad no se conserva (Julio-Betancourt & Hooton 2004).

Otro ensayo para estado no estacionario y que en los últimos y cuyo empleo en el sector industrial ha venido incrementándose es el conocido como Nordtest NT-492 (NordTest 1999). La base para este ensayo fue propuesta hace más de 20 años (Luping 1992) donde se provee la base matemática suficiente para el cálculo del Coeficiente de Difusión. La motivación que Luping y Nilsson exponen en esta propuesta es la necesidad de conseguir un método con el cual se obtengan resultados de manera más expedita que con los tradicionales, en ese momento, ensayos de difusión. Aunque ya se conocía la Propuesta de Whiting del ensayo RCPT que posteriormente el AASHTO estandarizaría, los autores objetaban que no se podían obtener resultados que llevaran a la determinación del Coeficiente de Difusión.

En el desarrollo matemático de su propuesta los autores recurren a las leyes de Fick modificadas conocidas como las ecuaciones de Nerst-Planck, propuestas a finales del siglo XIX. Estas ecuaciones surgieron como una de las primeras aproximaciones al problema del potencial de difusión electroquímico en medios ideales:

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,mig} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.5)$$

Dónde:

J_i : Es el flujo iónico total (mol/m²/s)

$J_{i,dif}$: Es el flujo iónico producido por difusión, o un gradiente químico (mol/m²/s)

$J_{i,mig}$: Es el flujo iónico producido por migración, o un gradiente eléctrico (mol/m²/s)

C_i : Es la concentración de la especie iónica i en la solución de poros (mol/m³)

D_i : Es el coeficiente de difusión (m²/s)

Z_i : es la número de valencia de la especie iónica i.

F : Constante de Faraday (96485Coulombs/mol)

E : Potencial eléctrico (V)

R : Constante de un gas ideal (8.3145J/mil/K)

T : Temperatura (T)

La Ecuación 3.5 corresponde a la primera Ley de Fick con la inclusión del término correspondiente al campo eléctrico, E. Al considerar el flujo de las especies iónicas alterado por el campo eléctrico esta ecuación es de gran utilidad en ensayos de migración, a los cuales da su base matemática para el cálculo del coeficiente de Difusión.

De igual forma, la segunda ley de Fick (Ecuación 3.2) que considera la variación en el tiempo, también se modifica debido a la ecuación de Nerst-Planck y presenta en el artículo base para el ensayo NT-Build 492 (Luping 1992):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{z_i FE}{RT} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (3.6)$$

Para obtener el coeficiente de difusión a partir de un ensayo de difusión, las ecuaciones 3.5 y 3.6 son resueltas para valores en la frontera en un espacio semi-infinito:

$$c = c_0, \quad x = 0, \quad t > 0$$

Para la condición inicial se tiene:

$$c = 0, \quad x > 0, \quad t = 0$$

Para un punto ubicado en un punto del espacio semi-infinito:

$$c = 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad t = t_M$$

Dónde, c_0 es la concentración total de iones en la superficie y t_M es un número que tiende al infinito. La solución analítica de la ecuación 3.6 es:

$$c = \frac{c_0}{2} \left[e^{ax} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x - aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3.7)$$

Dónde $a = zFE/RT$ y $\operatorname{erfc}()$ el complemento de la función error:

$$\operatorname{erfc} = (1 - \operatorname{erf}()) \quad (3.8)$$

La Figura 3.6 muestra una distribución típica de los perfiles de penetración del ion cloruro obtenido con la Ecuación 3.8.

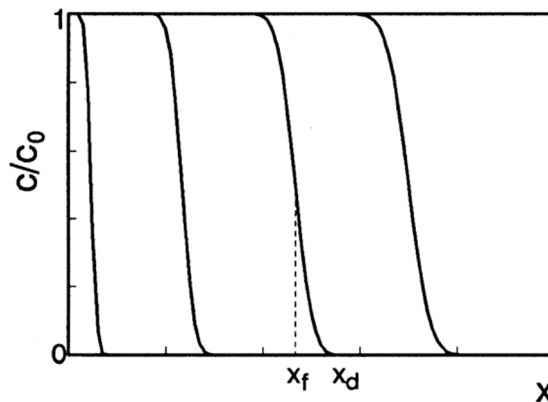


Figura 3.9 Perfil típico de penetración obtenido con la Ecuación 3.7

En la Figura 3.9 se presenta una familia de curvas teóricas para la concentración en cada punto x dentro de la muestra. Teóricamente el punto de inflexión x_f puede ser determinado por la Ecuación 3.9:

$$x_f = \frac{zFE}{RT} Dt \quad (3.9)$$

Durante un ensayo de migración como el NT Build 492 el punto x_d puede ser determinado haciendo una medición directamente sobre la muestra ensayada del perfil de penetración. Con esta información y dando valores habituales de ensayo para las variables restantes de la Ecuación 3.10 se puede determinar el coeficiente de difusión.

El ensayo NT Build 492 (NordTest 1999) recoge la propuesta de los autores Luping y Nilsson para la determinación del Coeficiente de Difusión. En este ensayo se dispone una muestra de concreto o mortero de 100mm de diámetro y 50mm de espesor, en el montaje que muestra la Figura 3.10:

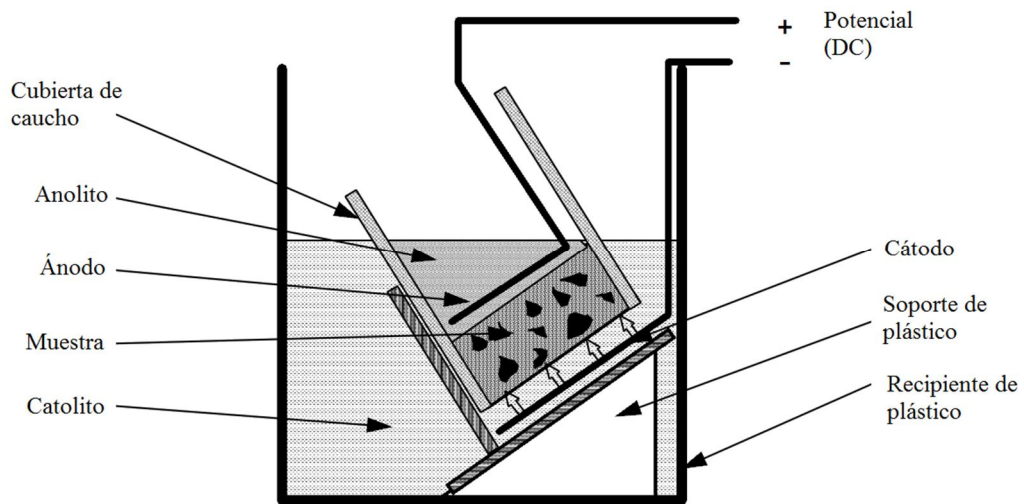


Figura 3.10 Montaje esquemático del ensayo NT Build 492

La ecuación que presenta el estándar NT Build 492 para el cálculo del coeficiente de difusión en para estado no estacionario es:

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273 + T)}{(U - 2)t} \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \quad (3.10)$$

Dónde,

D_{nssm} : Coeficiente de difusión para el estado no estacionario ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

L: Espesor de la muestra (mm).

X_d : Promedio de la profundidad de los perfiles de penetración (mm).

U: Valor absoluto del voltaje aplicado (V).

T: Promedio de la temperatura inicial y final del anolito (°C).

t: Tiempo de duración del ensayo (h).

De la forma en que habitualmente se utilizan las ecuaciones de las leyes de Fick modificadas para campo eléctrico por las ecuaciones de Nerst–Planck (Ecuaciones 3.5 y 3.6) y adaptadas a los ensayos de migración, se considera a los iones cloruro como partículas que no interactúan con los otros iones, al contrario de los que sucede en un proceso de difusión de la práctica real. En este sentido y de la misma manera que el ensayo de RCPT, esta propuesta también ha tenido críticas debido a que no considera la interacción con otros iones que participan en el proceso de migración así como del aumento de temperatura durante el ensayo la cual como se mencionó para el ensayo de RCPT modifica la relación del paso de voltaje y la porosidad.

Otro ensayo para la determinación del coeficiente de difusión en el estado no estacionario fue propuesto por Castellote *et al* (Castellote et al. 2000). En esta propuesta se buscaba aportar al problema de la difusión de especies iónicas la solución incorporando una ecuación de balance de masas de los diferentes iones involucrados en el proceso. Para esto los autores definen un parámetro al cual denominan número de transferencia, t_i :

$$t_i = \frac{z_i c_i \Lambda_i}{\sum z_i c_i \Lambda_i} \quad (3.11)$$

La ecuación 3.11 es un parámetro introducido para modelar el fenómeno cuando se considera la interacción de los demás iones que hacen parte del proceso de migración. La Figura 3.10 muestra un esquema de la propuesta del ensayo para encontrar el coeficiente de difusión para el estado no estacionario.

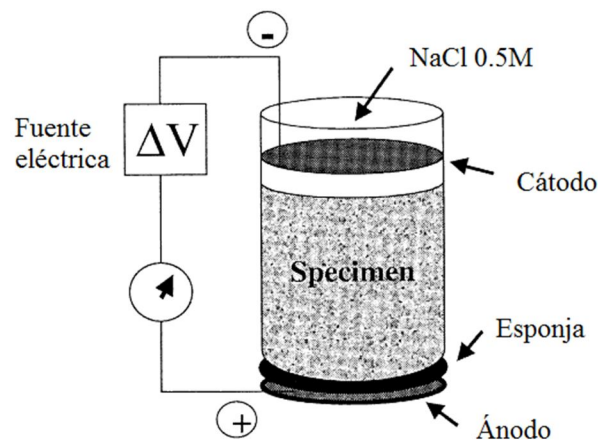


Figura 3.11 Ensayo para estado no estacionario (Castellote et al. 2000)

Como se muestra en la Figura 3.11, la muestra está separada de una solución de 0.5M de NaCl por medio del cátodo el cuál es una malla de acero inoxidable. El ánodo es un disco de acero separado de la muestra por una esponja. El voltaje aplicado en el ensayo es de 12V y el tiempo de la prueba está entre 7 y 28 días.

El concreto como un electrolito

Otra propuesta para el cálculo del coeficiente de difusión es considerar el concreto como un material electrolítico, esto es como un medio que contiene iones libres que a su vez se comportan como conductores eléctricos. Usualmente el término se emplea para soluciones las cuales se denominan soluciones iónicas. Sin embargo, Lu (Lu 1997) propuso utilizar la ecuación de Nerst-Einstein para considerar el concreto como un materia electrolítico, dónde la difusividad de una especie iónica i está relacionada con su conductividad, σ_i .

$$D_i = \frac{RT\sigma_i}{z_i^2 F^2 C_i} \quad (3.12)$$

Dónde σ_i es la conductividad de la especie iónica i (Siemens/cm).

3.2.2.2. Ensayos para el estado estacionario

Los ensayos para medir coeficientes de difusión en el estado no estacionario son análogos a los que se emplean para determinar estos coeficientes en condiciones no estacionaras. La diferencia principal entre estos dos tipos de ensayo está en el tiempo que dura cada uno: en general los ensayos para calcular el coeficiente de difusión en estado estacionario deben tomar más tiempo que los del estado no estacionario. En cuanto a los demás características de los ensayos estas siguen los montajes básicos de los ensayos como el RCPT y el NT Build 492. En efecto, las diferentes propuestas de ensayos parten de montajes muy similares a las de estos dos ensayos y se varían parámetros como el voltaje aplicado, el espesor de la muestra, las concentraciones de la solución de NaCl y las del anolito y también, como se mencionó, el tiempo del ensayo.

Paralelamente a la propuesta del ensayo para estado no estacionario de Castellote *et al* (Castellote et al. 2000) se propuso un ensayo para el estado no estacionario.

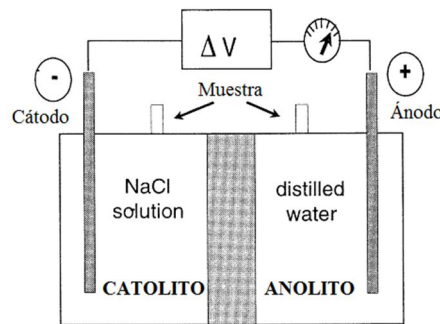


Figura 3.12 Ensayo para el estado estacionario (Castellote et al. 2000)

De igual forma McGrath y Hooton (McGrath & Hooton 1996) plantearon un ensayo de migración para el estado no estacionario. La figura 3.13 muestra el montaje del ensayo propuesto por McGrath y Hooton para calcular el coeficiente de difusión el estado estacionario. En este ensayo la muestra de concreto se dispone entre dos celdas con respectivas soluciones de 0.6l de 0.5M para el ánodo y 1.5l de NaOH a 0.3M para el cátodo. Los electrodos son dos placas de acero inoxidable y se ajusta el voltaje por medio de una solución de referencia de Ag/AgCl. El coeficiente de difusión es determinado a mediante el monitoreo de la concentración de la celda anódica.

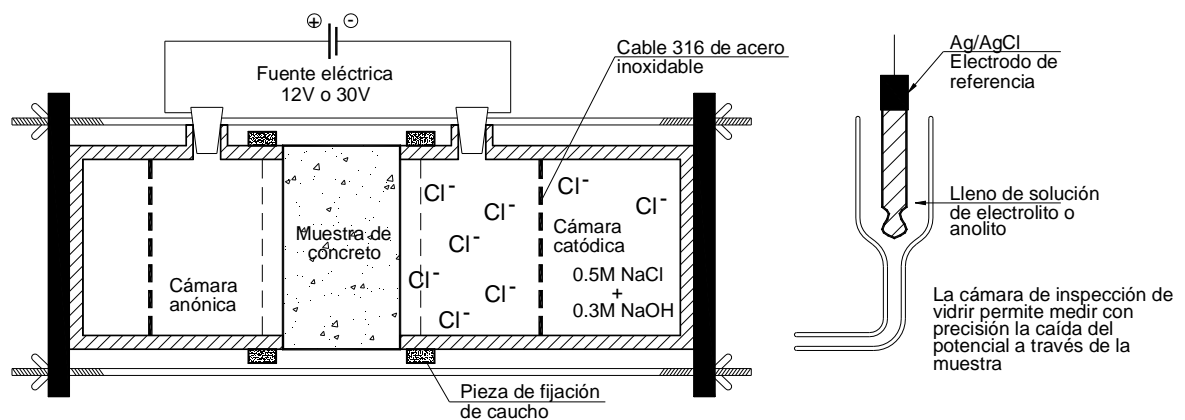


Figura 3.13 Ensayo de migración para el estado estacionario propuesto por McGrath y Hooton (McGrath & Hooton 1996)

3.2.3. Influencia del voltaje aplicado en el cálculo del coeficiente de difusión

Uno de los primeros investigadores en proponer un modelo con una base matemática para el cálculo del coeficiente de difusión basado en estas técnicas fueron Andrade *et al* (Andrade 1993). Desde ese momento estos métodos han constituido una línea fértil en estudios y aplicaciones debido a que proporciona resultados de manera expedita. En efecto, diversos autores han señalado que obtener el coeficiente de difusión para una muestra dada mediante el empleo de un ensayo del estado estacionario puede ser bastante lento, en comparación con los ensayos del estado no estacionario, sobre todo en concretos de alta resistencia. Sin embargo, el éxito de los ensayos de migración depende de una correcta elección del voltaje inicial aplicado al inicio y luego el voltaje en el cual se desarrollará el resto del ensayo. En este sentido se conocen investigaciones que se plantean determinar la influencia de dichos voltajes en el cálculo final del Coeficiente de difusión (McGrath & Hooton 1996, Spiesz & Brouwers 2012) en ensayos de migración. En términos generales, el coeficiente de difusión en ensayos del estado estacionario permanecía aceptablemente

constante, mientras que para ensayos del estado no estacionario los coeficientes de difusión tendían a aumentar. En efecto, se encontró que en morteros de prueba el coeficiente de difusión podía ser incluso hasta un 10% más alto en muestras ensayadas con 60V, comparadas con otras ensayadas con voltajes en el rango de 35V a 50V (Spiesz & Brouwers 2012).

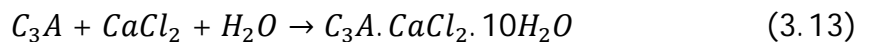
Sin embargo, y como lo explican los mismos investigadores de este tema, el cálculo final del coeficiente de difusión depende también de otras propiedades que no son constantes durante la realización de un ensayo de migración. Estas propiedades están relacionadas con efectos tales como el aumento significativo de pH de la solución catalítica, el incremento de la resistencia de las muestras lo cual reduce la corriente que pasa por las muestras y que terminan influyendo en el coeficiente de difusión.

3.2.4. Coeficientes de difusión variables en el tiempo

En los primeros modelos surgidos para describir la difusión de los cloruros en el concreto, el coeficiente de difusión es constante. Sin embargo diversas investigaciones mostraron que el coeficiente de difusión cambiaba notablemente con algunas variaciones en los montajes para los ensayos de las muestras. En efecto, el flujo de iones dentro del concreto se ve afectado por la estructura de poros, los materiales, la edad del concreto y las prácticas constructivas, entre los factores más importantes. Por esta razón y buscando que los modelos describan mejor la realidad las investigaciones se orientaron hacia hacer variable el coeficiente de difusión.

3.3. Isotermas de fijación

Las isotermas de fijación son expresiones que relacionan las concentraciones de cloruros fijos y los cloruros libres. Los iones cloruro interactúan con las fases hidratadas del concreto produciendo reacciones químicas y físicas. La Ecuación 3.14 muestra la principal reacción química en un proceso de transporte del ión cloruro dentro de la matriz porosa del concreto, cuyo principal producto es la sal de Friedel:



Cuando se da un incremento del aluminato tricálcico (C_3A) y del ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) en los componentes del cemento se produce un incremento de éste e la capacidad de fijación. De otra parte, los cloruros fijados por reacciones físicas son fijados por el Gel C-S-H. A pesar de conocer los factores que incrementan la fijación de cloruros a la matriz de concreto y sus reacciones químicas y físicas, ya e la práctica resulta muy difícil deterinar que porcentaje de cloruros se fija y cuál permanece libre. Por esta razón la fijación de los cloruros al cemento se investiga intensamente aún. En este sentido, las isotermas de fijación son una aproximación a este problema y muy soluciones convenientes para incluir este efecto en los modelos de penetración.

Comúnmente se representan mediante una gráfica donde las ordenadas son los cloruros fijos, expresados como iones absorbidos / volumen de sólidos y en las abscisas se presentan los cloruros libres expresados como iones libres / volumen de poros. La gráfica 3.14 muestra las 3 isotermas más usadas en la literatura, la Lineal, la de Langmuir y la de Freundlich (Lizarazo Marriaga 2010a):

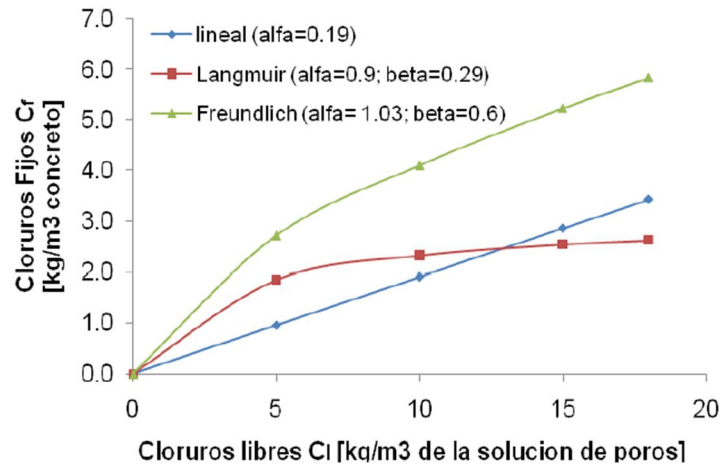


Figura 3.14 Isotermas Lineal, Langmuir y Freundlich.

Las ecuaciones que describen estas tres isotermas son:

Isoterma Lineal:

$$C_f = \alpha C_l \quad (3.14)$$

Isoterma de Langmuir:

$$C_f = \frac{\alpha C_1}{(1 + \beta C_l)} \quad (3.15)$$

Isoterma de Freundlich:

$$3.3.1.1. \quad C_f = \frac{\alpha C_1}{(1 + \beta C_l)} \quad (3.16)$$

Dónde:

C_f: Cloruros fijos (kg/m³)

C_l: Cloruros libres (kg/m³)

α, β: Son constantes obtenida de ensayos de laboratorio.

Las isotermas de fijación son importantes porque en los modelos tradicionales, la segunda Ley de Fick (Ecuación 3.2), la concentración de cloruros, C_i, se refiere exclusivamente los

a los cloruros libres. Sin embargo como lo muestran los datos experimentales la fase hidratada del concreto es capaz de absorber y fijar en su matriz parte de los cloruros que entran en su red de poros. Estos cloruros no participan en el mecanismo de difusión pero pueden eventualmente llegar a desprenderse y participar del proceso.

De acuerdo a la información experimental acumulada con el tiempo, se hizo evidente que las isothermas lineales no se ajustaban bien a los datos experimentales. La naturaleza no lineal de las isothermas de fijación fue experimentalmente verificada por un número considerable de investigadores, entre los que destacan Luping y Nilsson (Luping & Nilsson 1993) por ser de los primeros. Ellos sumergieron muestras pequeñas de mortero en soluciones con diferentes concentraciones de cloruros y midieron las concentraciones de cloruros libres y cloruros totales.

3.4. Concentraciones en desequilibrio

De la misma manera en que la fijación de cloruros en el concreto es una variable que ha adquirido gran relevancia en los modelos de penetración de cloruros, otro fenómeno que se presenta en el proceso de transporte de las especies iónicas e interviene como un factor en las modelos de penetración es el equilibrio de la concentración en las interfaces de los componentes de medio por el que se transportan los iones. En efecto, cuando los iones de cloruro se desprenden de la matriz del concreto o son fijados a esta se presenta un desequilibrio en las concentraciones de la solución de poros y el de la interfase. De acuerdo a diferentes investigaciones realizadas en este sentido, se sabe que el equilibrio de las concentraciones se alcanza no antes de 7 días y es posible llegar a necesitar hasta 10 o inclusive 14 días. De lo anterior se puede inferir que para los ensayos de migración, los cuales tienen lugar en unas cuantas horas este equilibrio no se alcanza.

Esta condición de equilibrio ha sido estudiada por diversos investigadores en un esfuerzo por incluir este efecto en las ecuaciones clásicas para el modelamiento de los procesos de difusión y migración. Un ensayo que tiene en cuenta este parámetro es el conocido como el RMT (AASHTO 2007b) el cual se basa en el NT Build 492 (NordTest 1999). En el ensayo RMT, como en otros de su tipo se incluye la concentración de cloruros totales, C_t (en porcentaje respecto a la masa del concreto) como la suma de las concentraciones de los cloruros libres, c , y los cloruros fijos, C_b :

$$C_t = \frac{\varphi c + (1 - \varphi)\rho_s C_b}{\rho_c} \quad (3.17)$$

Dónde,

ρ_s : Densidad del concreto seco (kg/m³)

ρ_c : Densidad del concreto saturado (kg/m³)

ϕ : Es la porosidad del concreto.

Con la Ecuación 3.17 es posible incluir el efecto de la fijación de los cloruros a la matriz del concreto. Sin embargo se ha de tener cuidado con el empleo de esta ecuación ya que como lo señalan algunos autores (Marchand & Samson 2009) la concentración de la segunda ley de Fick (Ecuación 3.2) solo hace referencia a los cloruro que se encuentran libres y no a los que están fijos en la matriz porosa del concreto. Esto significa que no se puede reemplazar la Ecuación 3.17 en la ecuación 3.2 directamente.

3.5. Modelos tradicionales más empleados

3.5.1. Solución analítica. Función error

La segunda Ley de Fick (Ecuación 3.1) tiene una solución numérica que se conoció hace casi 40 años (Crank 1976). Esta solución (Ecuación 3.3) constituye la primera y más sencilla aproximación al problema de la difusión del ión cloruro en el concreto. Es un modelo donde el flujo se estudia en una sola dimensión.

$$C(x, t) - C_o = (C_s - C_o) \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4tD_{app}}} \right) \right) \quad (3.4)$$

Los datos de entrada son: La concentración de cloruros en la superficie del concreto, C_o ; el coeficiente de difusión aparente, D_{app} ; y por último el tiempo de exposición, t .

A utilizar la Ecuación 3.4 se obtiene una gráfica de la variación de la concentración del cloruro en el espacio unidimensional, lo que se conoce como el perfil de penetración. En este modelo el coeficiente de difusión es constante, sin embargo se sabe que en realidad, el coeficiente de difusión aparente disminuye con el tiempo. Por esta razón se obtienen perfiles de penetración sobreestimados. En estructuras de concreto muy viejas el coeficiente de difusión aparente tiende a ser constante, con lo cual el modelo se acerca a la realidad. Sin embargo en construcciones nuevas los resultados se alejan mucho de la realidad.

3.5.2. Life-365 (ACI)

A comienzos de la década del 2000 el ACI en compañía con la Silica Fume Association desarrolló un programa de computador encaminado al análisis de costos asociados al ciclo de vida útil de las estructuras de concreto (ACI 2010). Estos costos pueden ser de construcción, costos de prevención y futuras reparaciones. Esta iniciativa pretendía cubrir la necesidad de unificar para el ámbito tecnológico e industrial la manera de estimar la vida útil de las estructuras de concreto asociado a su deterioro causado principalmente por el ataque de iones cloruro, ante la creciente aparición para entonces de diversos modelos y propuestas para este fin.

En general Lfe-365 es un programa que está desarrollado a partir del enfoque clásico de los modelos tradicionales basados en la ley de Fick, pero que incorpora durante el procedimiento ajustes de los resultados por condiciones como la fijación de los cloruros a la matriz porosa del concreto y correcciones por variaciones en la humedad y temperatura.

El análisis que hace el programa Life-365 se puede dividir en 4 etapas:

- Cálculo del período de iniciación, t_i .
- Cálculo del tiempo para el cual la estructura alcanza un nivel de deterioro inaceptable y se hace necesario efectuar la primera reparación. El tiempo hasta la primera reparación, t_r , es la suma del periodo de iniciación, t_i , más el periodo de propagación, t_p .
- Determinación de las acciones de reparación
- Estimación de los costos asociados a los procesos de reparación, prevención y futuras reparaciones.

Los dos primeros aspectos del programa están directamente relacionados con la vida útil de la estructura y la incidencia del ataque de los iones cloruro dado un nivel de exposición determinado por el usuario. Para el cálculo de los periodos de iniciación de la primera reparación Life-365 utiliza una solución particular de las ecuaciones que describen las leyes de Fick (Ecuaciones 3.2 y 3.3). Como este programa se basa en un modelo que sólo tiene en cuenta la difusión del ion cloruro y como calcula los tiempos de iniciación y propagación a partir de la solución de las leyes de Fick, esta propuesta se puede enlistar dentro de los modelos tradicionales.

Variables de entrada

A partir de los datos de localización geográfica del proyecto, condiciones de exposición, recubrimiento de concreto, el programa calcula el tiempo de iniciación en el cual tiene en cuenta los siguientes efectos para el cálculo:

- **Concentración en la superficie del concreto**

A partir de los datos de localización y grado de exposición se calcula una concentración máxima esperada en la superficie de la estructura.

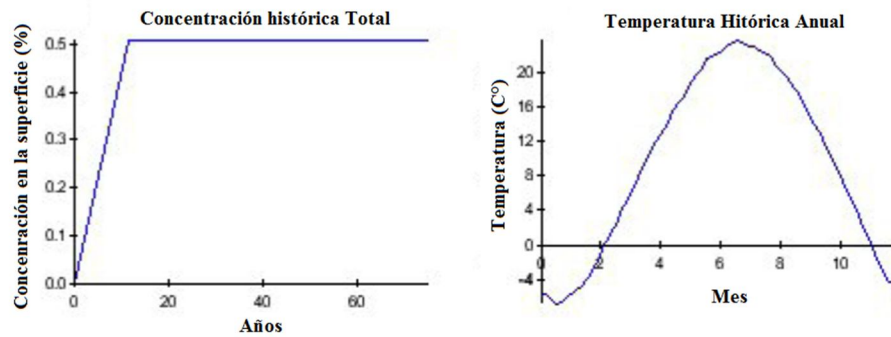


Figura 3.15 Ejemplos de concentraciones y temperaturas históricas para calibrar las variables C_o y T del programa Life-365.

- **Relación agua/Cemento**

El efecto de la relación agua cemento interviene para la corrección del Coeficiente de Difusión, D_{28} , a partir de una base de datos de ensayos de Bulk Diffusion (NordTest 1995).

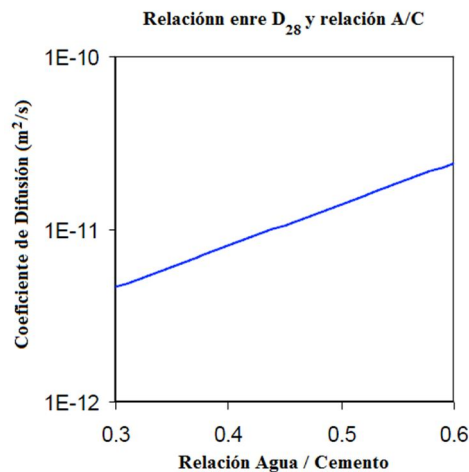


Figura 3.16 Relación entre el Coeficiente de Difusión y la relación Agua / Cemento

La Figura 3.17 muestra la relación entre el Coeficiente de Difusión y la relación Agua / Cemento que utiliza el programa Life-365.

- **Efecto del humo de silice**

La adición de humo de silice tiene un efecto positivo para la durabilidad de las estructuras de concreto. Se sabe que su uso reduce la permeabilidad del concreto y por lo tanto retarda el proceso de deterioro a causa de la penetración de agentes agresivos tales como los cloruros. Para incluir este efecto, el programa Life-365 modifica el Coeficiente de Difusión a partir de la ecuación 3.19:

$$D_{SF} = D_{28} \cdot e^{-0.165 \cdot SF} \quad (3.18)$$

Dónde, D_{SF} (m^2/s) es el Coeficiente de difusión corregido por la adición de cenizas volantes y D_{28} (m^2/s) es el Coeficiente de Difusión inicial (obtenido a los 28 días).

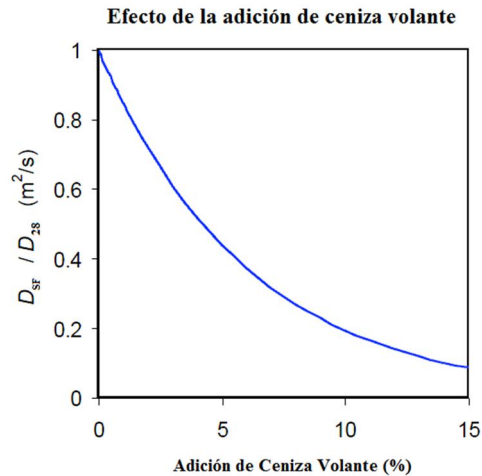


Figura 3.17 Efecto de la adición de cenizas volantes

- **Efecto de las cenizas volantes y escorias**

La presencia de estos materiales afecta la tasa de difusión del cloruro. Sin embargo el ajuste que el programa realiza no lo hace directamente sobre el coeficiente de difusión en edades tempranas, se hace sobre el cálculo del coeficiente aparente.

- **Efecto de los inhibidores de corrosión**

Los inhibidores de corrosión son sustancias o materiales que se fijan a la superficie del concreto de recubrimiento generando una película protectora. El software cuenta con dos: el inhibidor de nitrito de calcio y un producto químico registrado bajo una marca comercial. El efecto de estos inhibidores sobre el programa en general es modificar el coeficiente de difusión en edades tempranas, D_{28} .

Entre otras condiciones que Life-365 tiene en cuenta para ajustar las tasas de difusión se encuentra: Membranas y selladores, las cuales afectan las tasas de difusión del cloruro en una escala de años y solo se aplican después de la primera reparación. Efecto del acero con recubrimiento epóxico, los cuales no tienen efecto sobre la tasa de difusión sino sobre los periodos de iniciación del daño en la vida útil. Por último se tiene el efecto del acero inoxidable, el cual afecta los umbrales de corrosión relacionados con la proporción de cloruros necesaria en la superficie del acero de refuerzo para iniciar el proceso de corrosión.

3.6. Limitaciones de los modelos tradicionales

A pesar de su amplio uso los modelos tradicionales tienen diversas limitaciones que los investigadores conocen desde hace tiempo. Es conocido, por ejemplo, que estas limitaciones parten desde la formulación de las leyes de Fick, las cuales atienden a fenómenos de escala macroscópica, pero que desconocen a otros fenómenos relacionados con la naturaleza eléctrica de los iones, los cuales como se sabe son partículas con carga eléctrica y que nunca están solas en un proceso de penetración de cloruros real y las cuales afectan mutuamente el flujo entre ellas. En este aspecto se puede decir que es sabido que el enfoque basado en las leyes de Fick o tradicional es una aproximación con vacíos conceptuales serios y que su aplicación resulta inadecuada para la representación de un fenómeno tan complejo como el proceso de transporte de una especie iónica en un medio poroso como el concreto. Sin embargo su amplia difusión se debe, como se ha mencionado antes, precisamente a la sencillez con la que se formula el fenómeno.

Como se vio, la segunda ley de Fick (Ecuación 3.2), relaciona la concentración de una sola especie iónica con el flujo en el espacio y en el tiempo mediante un único parámetro como lo es el coeficiente de difusión. De la misma manera se vio que la segunda ley de Fick tiene una solución analítica (Ecuación 3.4). Poder calcular los valores de concentración y flujo iónico mediante la obtención de un solo parámetro y el empleo de una sola expresión representa en ingeniería y en el medio tecnológico e industrial grandes ventajas que redundan en economía de recursos y tiempo. Por esta razón los enfoques clásicos del problema basados en las Leyes de Fick han sido ampliamente utilizados.

Sin embargo, con el desarrollo de un creciente número de investigaciones en esta área y el desarrollo de la técnica se ha evidenciado que la implementación del método clásico en el medio tecnológico constituye una aproximación demasiado grande y que estos métodos tradicionales deben ser relevados por técnicas más consistentes teóricamente y que ofrezcan, naturalmente, resultados validados experimentalmente.

En síntesis las limitaciones de los modelos tradicionales son las siguientes:

- Solo tienen en cuenta el flujo de una sola especie iónica. Aunque de todas las especies iónicas que están presentes en el concreto de recubrimiento de las estructuras de concreto, es el ión cloruro el único con efectos nocivos significativos sobre ellas, su interacción con las demás especies iónicas afecta de manera importante el flujo de este ión.
- Desconocen la naturaleza eléctrica de los iones presentes en fenómenos de transporte, responsable del flujo por fenómenos de migración. El campo eléctrico generado por el propio movimiento de los iones afecta el flujo final de ellos.
- En algunas metodologías no se cumple el principio de conservación de la masa. Como lo describen algunos autores (Marchand & Samson 2009) en el empleo de la solución analítica de la segunda ley de Fick (Ecuación 3.4) la concentración total de cloruros se sustituye en esta expresión sin tener en cuenta que esta es sólo para los

cloruros que están libres en la fase acuosa del concreto, lo cual incumple el principio de conservación de la masa.

- Conduce a la obtención del coeficiente de difusión aparente, el cual no es un buen parámetro de caracterización. Los mismos autores señalan que como consecuencia de esta aplicación inadecuada de la solución analítica de la segunda ley de Fick, se conduce a la obtención del llamado coeficiente de difusión aparente, el cual no se puede utilizar para caracterizar una muestra, ya que este sólo refleja las condiciones de exposición de una muestra de concreto, y estas son diferentes en la realidad y en el laboratorio.

Capítulo 4

Modelos Multi-especie

En este capítulo se presentan los modelos de predicción del perfil de penetración del ion cloruro que tienen en cuenta la interacción que este ión con las demás especies iónicas que se involucran en un proceso real de difusión. Estos modelos se conocen en la literatura sobre el tema como modelos de multi-especie o modelos de multi-ión. El capítulo inicia con una breve motivación acerca de la conveniencia de la formulación de modelos que expliquen el fenómeno de transporte del ión cloruro teniendo en cuenta la interacción con otros iones que pueden hacer parte del proceso de difusión. Se presenta este conjunto de modelos como una propuesta que surge de la necesidad de suplir las limitaciones inherentes a la formulación tradicional basadas en las leyes de difusión de Fick. Se hace una breve exposición de una selección de los modelos de multi-especie más relevantes que se han propuesto, presentando la base matemática sobre la cual opera cada uno de ellos. Finalmente se exponen los fenómenos de naturaleza electroquímica que afectan la difusión del ión cloruro y la manera como estos son tenidos en cuenta por los modelos de multi-ión.

4.1. Justificación de los modelos Multi-ión

Como se mencionó en el capítulo 3, los modelos tradicionales para el estudio del ingreso de cloruros en el concreto están ampliamente difundidos en el campo tecnológico e industrial. Esto en virtud de sus facilidades de implementación y de la obtención de resultados en períodos de tiempo relativamente cortos y procedimientos expeditos. Adicionalmente han sido objeto de numerosos estudios en el campo académico. Sin embargo, fruto de los muchos y extensos estudios realizados sobre ellos se ha hecho evidente que los resultados obtenidos, muchas veces no reflejan la realidad y otras veces los resultados muestran una gran dispersión, dando la impresión de que algo está “perdido” o está haciendo falta en la formulación del problema. En este sentido, diversos autores han llamado la atención sobre la el hecho que un fenómeno tan complejo como el ingreso de cloruros en el concreto no puede ser analizado de manera exitosa con el uso de ecuaciones que simplifican el fenómeno demasiado por no considerar la interacción del cloruro con otros iones (Narsilio et al. 2007, Marchand & Samson 2009).

Es por ello que en un intento por fortalecer la base teórica y con ello validar y encontrar resultados más satisfactorios, surgieron hace un poco más de una década, las primeras aproximaciones (Truc 2000, Johannesson 2003) que pretendían estudiar el fenómeno de una manera más integral, incluyendo la interacción del ión cloruro con los otros iones.

4.2. Desarrollo histórico de los modelos de multi-especie

Los primeros trabajos e investigaciones registradas sobre la formulación de modelos que consideraban simultáneamente el movimiento de más de una especie iónica en un proceso de fijación se registraron a mediados de la década de los 90 y tuvo su mayor desarrollo en la primera década del siglo XXI. A continuación se presentan algunos de los modelos de penetración de cloruros que tienen en cuenta el flujo de otros iones.

4.2.1. Modelo de Johannesson (2003)

Este modelo fue desarrollado por Johannesson (Johannesson 2003) y fue uno de los primeros en proponer una base matemática para la modelación de la penetración de diferentes especies iónicas en el concreto. Básicamente el modelo encuentra el flujo de cada especie de iones como el resultado combinado de los siguientes fenómenos que tienen lugar de manera simultánea en un proceso de transporte:

Flujo por difusión y migración, que es el ocasionado por una diferencia en la concentración y por la presencia de un gradiente eléctrico, respectivamente.

Flujo por convección, ocasionado por el movimiento de la fase acuosa dentro de la matriz porosa del concreto, que conlleva un desplazamiento de los todos los iones.

Finalmente en el modelo implementa el principio de conservación de la masa, para tener en cuenta el intercambio de iones entre la fase acuosa y la fase sólida de la matriz porosa.

Los datos de entrada de este modelo son: Propiedades de la matriz de concreto y de los iones como tortuosidad, coeficiente de difusión, valencia de los iones y condiciones de borde. Con esta información el modelo puede calcular los perfiles de penetración por cada ión que participe en el proceso.

4.2.2. Modelo de Stanish, Hooton y Thomas (2004)

Este modelo surgió, como lo mencionan sus autores (Stanish et al. 2004a, Stanish et al. 2004b) de la necesidad de obtener un modelo de penetración de cloruros basado en una teoría que atienda específicamente a los fenómenos que se dan en los mecanismos de transporte de los iones en la matriz porosa del concreto. En efecto ellos mencionan que los modelos disponibles hasta ese entonces se basaban principalmente en las leyes de Fick y algunos en la ecuación de Nernst-Planck y que estas teorías estaban desarrolladas para el transporte de iones en medios no porosos como el concreto.

Por esta razón el modelo propone que el movimiento de las especies iónicas es el resultado del movimiento de las partículas en una solución, descritas por las ecuaciones de Nernst-Planck, y la resistencia a este movimiento ofrecido por un medio poroso. La manera como se introduce este concepto de resistencia en el modelo propuesto es mediante la definición de un parámetro denominado en esa investigación penetrabilidad, \mathbf{P} . Esta es una medida del flujo de las partículas iónicas atravesando una solución, modificada a su vez por el \mathbf{P}_p , que es un parámetro que modifica el valor de \mathbf{P}_s , por efecto de la estructura de poros. Estos conceptos se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$P = P_s P_p \quad (4.1)$$

La ecuación 4.1 representa un concepto donde se determina un flujo o penetrabilidad de un ión dado, \mathbf{P}_s , y luego este se afecta por un factor de reducción \mathbf{P}_p , que modifica el avance de la especie iónica por el efecto del transporte en un medio poroso.

El valor de \mathbf{P}_s , se refiere a la penetrabilidad cuando el ión solo atraviesa una solución, y solo se presenta difusión. Se puede calcular como:

$$P_s = D \frac{zF}{RT} \quad (4.2)$$

Sin embargo, el modelo no toma como constante el valor de \mathbf{P}_p , sino que lo introduce como una función que depende básicamente de la composición de la matriz porosa. Los autores suponen que el concreto está conformado por un determinado número de cuerpos porosos que los iones deben atravesar. Como la determinación de las funciones de \mathbf{P}_p de estas formaciones porosas es indeterminada se propone utilizar una distribución probabilística logarítmica para encontrar una función de \mathbf{P}_p , que se muestra a continuación:

$$P_p(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\ln(\zeta))^2 \ln(y)}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(y) - \ln(\lambda)}{\ln(\zeta)}\right)^2\right) \quad (4.3)$$

Donde los términos ζ y λ son constantes que dependen de propiedades de la matriz de poros tales como la tortuosidad y la composición. El término y es un parámetro para a definición de la función \mathbf{P}_p y se calcula como:

$$y = \frac{x}{\left(\frac{zF\phi Dt}{RTL}\right)} \quad (4.4)$$

Donde L es la longitud del espécimen (m), z la valencia, F la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión del ion en una solución infinitamente diluida, t es el tiempo, R la constante universal de los gases y T la temperatura. La concentración del ión se calcula como:

$$C = C_o [1 - F(y, \lambda, \zeta)] + C_i \quad (4.5)$$

Donde, C , C_0 , C_i son los valores de concentración, concentración inicial (mol/m^3) en la superficie del concreto y la concentración existente, respectivamente. La función F está relacionada con la distribución logarítmica.

Las variables de entrada de este modelo son: Propiedades constitutivas del concreto como la porosidad, para definir la función de distribución, logarítmica y la composición iónica. Los datos de salida son los perfiles de penetración.

4.2.3. Modelo de Narsilio et al. NP-EN (2007)

Este modelo surgió de un estudio realizado por los autores, para comparar los valores de difusión obtenidos de algunos ensayos de migración. El estudio simula los ensayos de migración mediante una solución numérica de la ecuación de Nernst-Planck combinada con el principio de electroneutralidad, utilizando el método de los elementos finitos (Narsilio et al. 2007).

Dentro de las suposiciones y principios con los que trabaja el modelo se encuentra que: los fenómenos de convección, actividad química (gradiente químico) y el componente de transporte por difusión de la ecuación de Nernst-Planck son despreciados, porque el modelo está pensado para simular ensayos de migración donde estas condiciones no son significativas.

El modelo básicamente propone representar los ensayos clásicos de ensayos de migración, donde una muestra de espesor y propiedades conocidas se encuentra en medio de dos celdas en la que una es una fuente de cloruros y la otra es una solución libre de cloruros. Para ello utiliza dos modelos unidimensionales: el primero compuesto por tres regiones, donde estas regiones son la muestra de concreto entre las celdas y las celdas y un segundo modelo de una sola región compuesta solamente por la muestra.

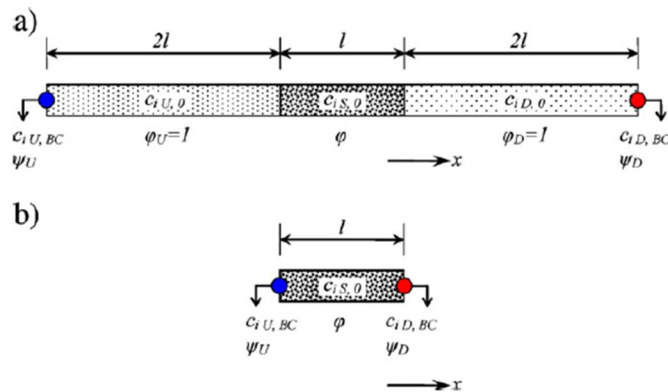


Figura 4.1 Representación gráfica del modelo en EF para la modelación de los ensayos de migración (Narsilio et al. 2007)

En la figura 4.1 se observa los modelos para la representación numérica de los ensayos de migración, junto con las condiciones de borde utilizados en esta propuesta. En a) está

representado el modelo de tres dominios y b) muestra el modelo de un dominio. Para la solución del problema los autores utilizan la ecuación del principio de conservación de la masa combinada con el principio de electroneutralidad.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (4.6)$$

$$\sum z_i c_i = 0 \quad (4.7)$$

Las ecuaciones 4.6 y 4.7 representan el principio de conservación de la masa y el principio de electroneutralidad, de los cuales se hablará más adelante. Combinadas estas ecuaciones originan un sistema de n+1 ecuaciones diferenciales, con n+1 incógnitas (n concentraciones c_i y el voltaje E), que puede ser solucionado aplicando condiciones de frontera apropiadas.

Para la solución de este sistema de ecuaciones los autores emplearon el método de los elementos finitos (EF) a través de un paquete de software denominado COMSOL, el cual está desarrollado para la solución de problemas de ingeniería en el campo de la química mediante el empleo del método de los elementos finitos.

4.2.4. Modelo de Truc, Khitab Código MsDiff

El primer desarrollo de este modelos se dio a conocer en el año 2000 en una tesis doctoral (Truc 2000). Este modelo tiene gran relevancia en la literatura sobre el tema de penetración de cloruros debido a que fue uno de los primeros en proponer un procedimiento en forma de algoritmo codificado para la implementación de la solución numérica de un sistema de ecuaciones de Nernst-Planck. El desarrollo de este enfoque, según los autores era posible gracias al aumento en la capacidad y velocidad de cálculo de los computadores.

El modelo propuesto trabaja solucionando las siguientes tres ecuaciones unidimensionales, mediante el método de los elementos finitos:

- n Ecuaciones de flujo, $J_i(x,t)$ descritas por la ecuación de Nernst-Planck (Ecuación 3.5)
- Una ecuación de campo eléctrico $E(x,t)$

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = - \frac{RT}{F} \frac{J_{e,i} + \sum_i z_i D_{e,i} \left(\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} + \frac{c_i(x,t)}{\gamma_i(x,t)} \frac{\partial \gamma_i(x,t)}{\partial x} \right)}{\sum_i z_i^2 D_{e,i} c_i(x,t)} \quad (4.8)$$

- Una ecuación de continuidad

$$p \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} + (1-p)\rho \frac{\partial B_i(c_i(x,t))}{\partial t} = \frac{\partial J_{e,i}(x,t)}{\partial x} \quad (4.9)$$

La Ecuación 4.9 relaciona el intercambio de cloruros libres y fijos entre la fase porosa y la fase acuosa del concreto, mediante la isoterma de Freudlich (Ecuación 2.9).

4.2.5. Modelo de la Universidad de Coventry

Este modelo fue desarrollado por el grupo de investigación de la universidad de Coventry, el cual simula ensayos de migración, en los cuales se somete una muestra de concreto a una diferencia de potencial para propiciar el movimiento de los iones por migración eléctrica.

Un reciente desarrollo de este modelo teórico se ha presentado en la tesis doctoral del Ingeniero Juan Manuel Lizarazo (Lizarazo Marriaga 2010b), en este se simulan condiciones similares al de un ensayo de RCPT para 4 iones, que bien puede ser modificado para considerar más. Adicionalmente se considera el efecto de la no linealidad del componente del campo eléctrico conocido como membrana de potencial (Marriaga & Claisse 2009).

Los datos de entrada que requiere este modelo son:

- Geometría de la muestra (diámetro y longitud) y como porosidad.
- Concentraciones iniciales y coeficientes de difusión intrínsecos de cada ión.
- Factores de fijación de cada ión.
- Voltaje aplicado, temperatura ambiente y duración del ensayo.
- El factor de pérdida de temperatura.

Como resultado el programa determina los siguientes datos:

- La variación en el tiempo y la distancia de la corriente en la muestra.
- La variación de la membrana de potencial con la distancia.
- La variación de las concentraciones de cada ión para diferentes instantes a lo largo de la muestra.
- La variación de la temperatura.

4.3. Base teórica de los modelos multi-especie

En la actualidad y dentro del conjunto de los métodos conocidos como de multi-especie, los esfuerzos de investigación para producir aproximaciones numéricas para predecir el perfil de penetración de estos iones en el concreto, están orientados a plantear el fenómeno como de naturaleza electro-química. Esto significa que el potencial de difusión de estos iones está estrechamente relacionado con su actividad eléctrica entre si representada por su valencia. En un fenómeno de transporte iónico los iones interactúan entre si generando movimiento entre ellos, este movimiento está asociado a la generación de un campo eléctrico donde el principio de electroneutralidad se cumple. El campo eléctrico generado de la conservación del principio de electroneutralidad se denomina potencial de difusión.

La primera solución al problema de la difusión de iones dentro de un campo eléctrico fue propuesta por Planck en 1890. Esa solución consistía en una extensión de la solución propuesta por Nernst sobre movilidad de iones y dio origen a la expresión conocida como la Ecuación de Nernst-Planck, presentada en el capítulo 3, como base de los ensayos de

migración donde se generaba un campo eléctrico externo para inducir el movimiento en los iones:

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,el} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.6)$$

La ecuación 3.6 se presentó en el Capítulo 3 como una extensión de la segunda Ley de Fick y es útil para determinar el flujo de las especies iónicas, donde exista un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser externo al sistema u originado por el movimiento iónico, sin que esto afecte los resultados para el cálculo del coeficiente de difusión.

Un gran número de modelos de multi-especie están basados de la ecuación de Nernst-Planck, y resultan de la solución simultánea de esta ecuación formulada para todas las especies iónicas que se quieran considerar en un fenómeno de transporte, comúnmente de migración.

Para poder resolver el sistema de ecuaciones formulado, y con el fin de ajustar mejor los resultados a los ensayos de laboratorio, comúnmente se introduce otro grupo de ecuaciones al sistema asociadas a un principio físico que se supone se cumple durante un proceso de migración. De manera general, es habitual encontrar que estos principios son básicamente: el principio de conservación de la masa y el principio de electroneutralidad.

En efecto, dentro del considerable número de investigaciones realizadas sobre el enfoque de multi-especies de los fenómenos de transporte del cloruro en el concreto, es posible identificar que la gran mayoría de ellas gravitan alrededor de elementos comunes en lo referente a sus principios de funcionamiento y más aún coinciden en las técnicas numéricas utilizadas para la solución de las ecuaciones resultantes. Muchos de estos elementos y principios comunes tienen sentido en los enfoques de multi-especie mas no en los tradicionales, sencillamente porque están basados en fenómenos que se presentan cuando existe la presencia de más de una especie iónica.

4.3.1. Potencial electroquímico

Conocido también como gradiente electroquímico, el potencial electroquímico combina en una sola expresión los conceptos de potencial eléctrico y potencial químico. De manera general este potencial indica en cual dirección crece con mayor rapidez el potencial eléctrico y el potencial químico o concentración en una solución no homogénea. En la teoría de la modelación de multi-especies es utilizada ampliamente como la fuerza conductora que genera el movimiento de los iones. Matemáticamente puede ser descrita como:

$$\tilde{u}_i = u_i + z_i F \varphi \quad (4.10)$$

Dónde u_i es el potencial químico (J/mol), z_i es la valencia de la especie iónica i , F es la constante de Faraday (9.65×10^4 J/V/mol) y φ es el potencial eléctrico (V).

De otra parte el potencial químico puede ser calculado mediante la expresión:

$$u_i = u_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (4.11)$$

Dónde u_i^0 es el potencial químico de un estado de referencia (J/mol) y a_i es la actividad del soluto i.

4.3.2. Principio de electroneutralidad

Este principio es una técnica ideada por Linus Puling para estimar la carga en moléculas o iones complejos y está basada en la suposición de que la carga global de las moléculas se distribuye en valores entre -1 y 1, es decir -1, 0 y 1. Este principio aplicado a las disoluciones iónicas se puede presentar en su forma más simplificada estableciendo que en un volumen determinado de una disolución de iones, la carga total de los iones positivos debe ser igual a la carga total de los iones negativos, en otras palabras la carga total de la disolución iónica es igual a cero (Aguilar Sanjuan 1999). Para efectos de las aproximaciones y metodologías de multi-especie, este concepto es fundamental y de gran importancia pues se puede obtener para cada especie que se considera en un modelo de transporte, el producto de su carga o valencia, z_i , por su concentración, C_i . La sumatoria de estos productos debe ser igual a cero:

$$\sum z_i c_i = 0 \quad (4.7)$$

Esta ecuación que representa el principio de electroneutralidad en su forma más elemental, se puede formular en cada instante de tiempo y en cada punto de la muestra durante un proceso de difusión o migración.

4.3.3. Membrana de potencial

Previamente se ha mencionado que durante un proceso de migración, el movimiento de los iones se encuentra influenciado por la presencia de un campo eléctrico, \mathbf{E} , que puede ser inducido y ser externo al sistema como en el caso de un ensayo de migración, o bien puede presentarse por el mismo movimiento de los iones. La membrana de potencial es la componente no lineal de la variación del campo eléctrico que está presente en un proceso de migración de especies iónicas. Su descripción teórica surge de la combinación de la ecuación de Nernst-Planck (Ec. 3.6), que describe el flujo, J_i , de las especies iónicas involucradas en un proceso de migración, con las leyes de Kirchoff de corriente eléctrica y la ley de Faraday.

En el Capítulo 3 se mencionó que el flujo de los iones puede constar de dos componentes: el flujo por difusión debido a un gradiente químico y el flujo por migración debido a un gradiente eléctrico:

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,mig} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.6)$$

La ecuación 3.6 se conoce como la ecuación de Nernst-Planck y si se tiene en cuenta sólo esta ecuación se ve que el flujo de cada especie iónica, i , es independiente de las demás. Sin embargo cuando el proceso de transporte comienza los iones comienzan a interactuar entre ellos y su flujo se ve afectado por el movimiento de los otros iones.

Vistas de manera individual, las componentes del flujo, J_i , de cada especie iónica puede representarse como:

$$J_{i,dif} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3.1)$$

La Ecuación 3.1 es la primera Ley de Fick presentada en el Capítulo 3 y describe el movimiento para un proceso de difusión.

$$J_{i,mig} = -u_i z_i F c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (4.12)$$

Dónde,

u_i : Movilidad ($m^2/s/V$)

La ecuación 4.2 representa el flujo de una especie iónica, i , debido a un campo eléctrico E . Para poder relacionar las Ecuaciones 3.1 y 4.2 se introduce una ecuación que relaciona el coeficiente de Difusión, D_i , con la movilidad, u_i .

$$D_i = RTu_i \quad (4.13)$$

Dónde T es la tortuosidad. Al reemplazar la Ecuación 4.3 en la 4.2, se tiene la componente de la Ecuación de Nernst-Planck para que describe el flujo por migración, debido a un campo eléctrico, E .

Como se mencionó atrás, si se toma en cuenta sólo la ecuación de Nernst-Planck el flujo de cada especie iónica no está relacionado con el de las demás, sin embargo como esto no corresponde con la realidad se deben incluir ecuaciones que permitan tener en cuenta esta condición. En este sentido, el principio de electroneutralidad de Pauling se aplica para relacionar la carga de las especies iónicas. De la misma manera se ha observado que la primera Ley de Kirchoff se cumple en los ensayos de migración (Marriaga & Claisse 2009):

$$0 = F \sum_i z_i J_i \quad (4.14)$$

Otro principio que se introduce en la teoría de los ensayos de migración es la ley de inducción de Faraday, la cual relaciona la densidad de corriente con el flujo iónico:

$$i_i = -z_i F J_i \quad (4.15)$$

Dónde i_i es la densidad de corriente (amperios, A). Ahora en soluciones electrolíticas como la de los ensayos de migración, donde están presentes gradientes químicos y eléctricos entre las especies iónicas, la densidad de corriente total, i_t , debe calcularse a partir del flujo total, J_i (Ecuación 3.6):

$$i_t = - \sum_i z_i F (J_{dif} + J_{mig})_i \quad (4.16)$$

Al desarrollar la ecuación 4.6 a partir de los términos $J_{i,dif}$ y $J_{i,mig}$ de las Ecuaciones 3.1 y 4.2 se tiene:

$$i_t = - \sum_i z_i F \left(-D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - u_i z_i F c_i \frac{\partial E}{\partial x} \right)_i \quad (4.17)$$

Al expresar el coeficiente de Difusión en términos de la movilidad, u_i , de la Ecuación 4.3:

$$i_t = - \sum_i z_i F \left(-RT u_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - u_i z_i F c_i \frac{\partial E}{\partial x} \right)_i \quad (4.18)$$

$$i_t = \sum_i z_i F R T u_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \sum_i u_i z_i^2 F^2 c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (4.19)$$

Ahora para expresar el la variación en el espacio del campo eléctrico, E :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{i_t}{\sum_i z_i^2 F^2 u_i c} - \frac{\sum_i z_i F R T u_i (\partial c_i / \partial x)}{\sum_i z_i^2 F^2 u_i c} \quad (4.20)$$

La ecuación 4.12 expresa la variación del campo eléctrico, E , en el espacio como la suma de dos componentes. El primer componente de esta variación se conoce como potencial óhmico el cual varía de manera lineal en el espacio y el segundo término se le llama membrana de potencial y no varía de manera lineal en el espacio (Marriaga & Claisse 2009). Algunos autores han utilizado el concepto de membrana de potencial para explicar la no linealidad de la magnitud del campo eléctrico, E , a los largo de la muestra de concreto durante un ensayo de migración. En este sentido se ha dicho que el primer término de la Ecuación 4.6 relacionado con el potencial óhmico se presenta cuando un campo eléctrico externo es aplicado y el segundo término relacionado con la membrana de potencial aparece debido a que las diferentes especies de iones tienen diferente movilidad, u_i .

4.3.4. Principio de conservación de la masa

En los modelos de transporte de iones, se busca que el principio de conservación de la masa se cumpla, con el propósito de obtener modelos más consistentes. Para explicar la implementación de este principio se recurre habitualmente a un volumen de control infinitesimal como el de la Figura 4.2.

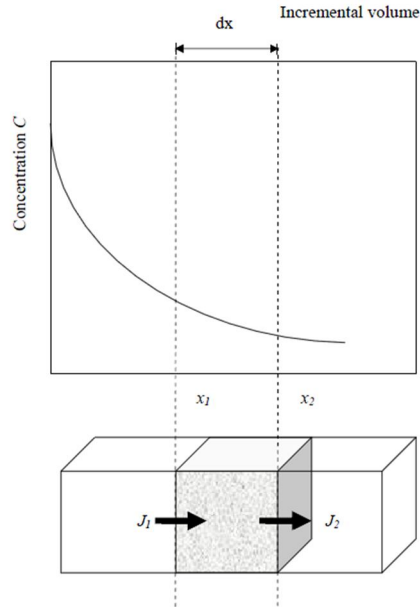


Figura 4.2 Representación esquemática del principio de la conservación de la masa

En este modelo se considera una muestra de concreto que se encuentre saturada y donde esté presente un proceso de transporte iónico, se establece que el flujo \mathbf{J}_1 sobre un área A del elemento infinitesimal de longitud dx . Después de un tiempo dt , un flujo \mathbf{J}_2 sale del elemento infinitesimal de volumen. Se puede decir, basados en las leyes de Fick que la diferencia entre los dos flujos debe estar relacionada con el cambio de concentración, dc . De manera cuantitativa puede expresarse como:

$$(J_1 - J_2)A\partial t = A dx \partial c \quad (4.21)$$

Suponiendo además que el flujo es una función continua de x , se puede escribir:

$$(J_1 - J_2) = -\frac{\partial J}{\partial x} dx \quad (4.22)$$

Al combinar las ecuaciones 4.7 y 4.8 se obtiene:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (4.23)$$

Si se toma la Ecuación de Nernst-Planck (Ecuación 3.6) y reemplaza en la ecuación 4.9, se obtiene:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (4.6)$$

La ecuación 4.6 está planteada para el flujo ideal a través de un volumen infinitesimal, pero no considera la adhesión de iones a la matriz del cemento. Para tener en cuenta esta

condición se debe modificar la Ecuación 4.10 introduciendo la diferencia entre cloruros libres y cloruros fijos. Se establece que C_t es la concentración total en mol/m³ que entran al volumen infinitesimal, J_1 y adicionalmente que los cloruros totales C_t son la suma de los cloruros libres, C_l y los cloruros fijos, C_f . Matemáticamente se puede determinar la concentración total de cloruros en términos de la concentración de los cloruros libres y totales, haciendo uso del principio de conservación de la masa:

$$C_t = p c_i + (1 - p) \rho c_f \quad (4.24)$$

Donde p es la porosidad del material y ρ es la densidad del material seco (kg/m³). Como se vio en el Capítulo 2 con las isothermas de fijación es posible eliminar una variable de la Ecuación 4.11, expresando la concentración de cloruros fijos como una función de la concentración de los cloruros libres (Ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.9).

4.3.5. Efecto de Doble Capa Eléctrica (Electrical double layer)

El efecto de doble capa es un fenómeno de naturaleza eléctrica formado en la capa exterior del concreto, que se presenta al igual que la membrana de potencial, por las diferencias entre la movilidad de los diferentes iones que participan en un proceso de difusión o migración (Zhang & Gjrv 1996). La propuesta de este efecto surgió de la necesidad de explicar los fenómenos que no eran predecibles a partir de las leyes de Fick y se presenta como uno de los fenómenos que afecta el potencial químico de los iones, responsable en gran medida del movimiento de estos en una solución electrolítica. Al ser un fenómeno que se explica a partir de la presencia de más de un ión, es importante y constituye un concepto importante en la formulación de los modelos de multi-especie.

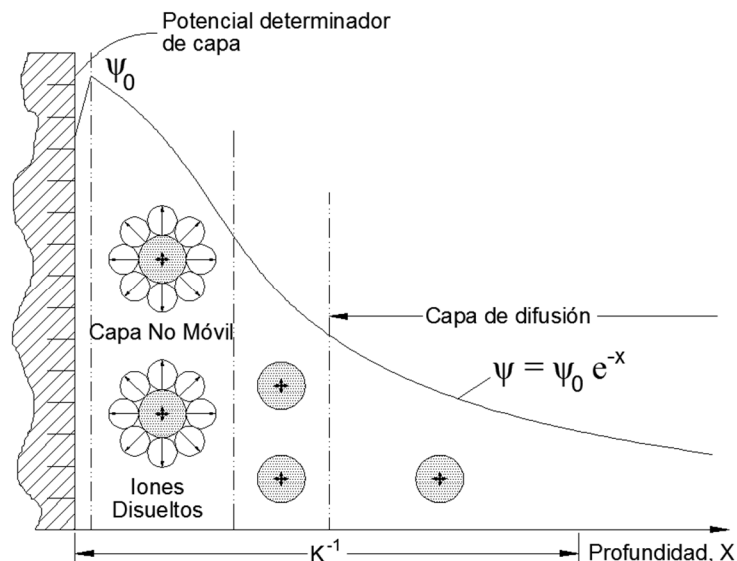


Figura 4.3 Efecto de doble capa eléctrica (Zhang & Gjrv 1996)

La figura 4.3 muestra el modelo de la doble capa eléctrica. Básicamente este modelo propone que en un proceso de ingreso de iones en el concreto se forman dos regiones o capas distinguibles por la notable diferencia de movilidad de los iones en cada una de ellas, siendo la primera capa la que está en contacto con la superficie interna del capilar donde la movilidad de los iones es muy baja, esta capa es conocida como la capa de Stern y la Figura 4.1 usualmente utilizada describir el modelo de EDL se conoce como el modelo de Stern. En ésta capa se tienen iones disueltos con movilidades muy bajas, por el efecto eléctrico generador de una viscosidad ocurrida en la interfase de la superficie interna de los poros y la fase líquida y donde los iones están sujetos a la matriz de poros por las fuerzas de Van der Waals. Se necesita que de una determinada distancia, desde la pared interna del capilar para que los iones venzan esas fuerzas capilares y avancen con mayor movilidad.

La figura 4.4 muestra un perfil teórico de la distribución de la movilidad de los iones en función de su posición dentro de un poro.

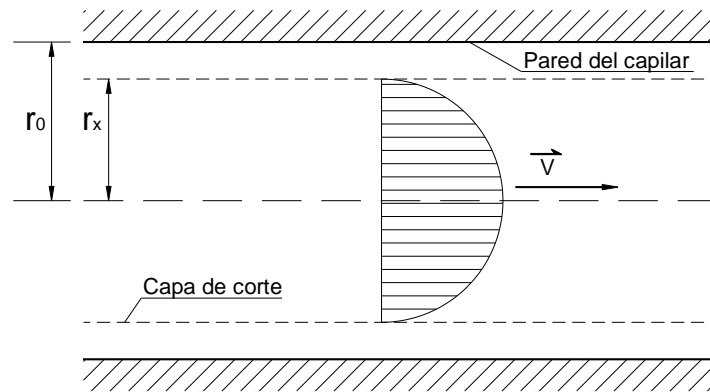


Figura 4.4 Perfil típico de distribución de velocidades dentro de un capilar (Zhang & Gjørv 1996)

El efecto de viscosidad de origen eléctrico y conocido como EDL (Electrical Double Layer) en las vecindades de la superficie de las paredes internas de los capilares, reduce el flujo iónico de las especies dentro del concreto. El potencial en la interface del EDL se conoce como el *potencial z* , y este se es descrito por la ecuación de Poisson y la distancia en la que está presente se conoce como la *longitud de Debye*, la cual a su vez depende de la temperatura, la concentración de los iones.

4.3.6. Leyes de Kirchoff

De la misma manera, una condición ampliamente implementada en los modelos de multi-especies está relacionada con la ley de corrientes de Kirchoff (Ecuación 4.4), que al ser combinada con la ecuación de 4.12 de Nersnt-Planck para flujo en medios porosos saturados se obtiene:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{RT \sum_i z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}}{F \sum_i z_i^2 D_i c_i} \quad (4.25)$$

La Ecuación 4.24 relaciona el campo eléctrico que se genera del movimiento en direcciones contrarias de los deferentes iones con la concentración para cada especie iónica, y constituye la base para muchos de los modelos de multi-especie propuestos (Khitab 2005). La Ecuación 4.24 es el segundo término de la Ecuación 4.18 donde se presentó como la variación no lineal del campo eléctrico y se denominó membrana de potencial. En algunas referencias se le conoce como el potencial de unión líquida (Liquid junction potential). Ésta ecuación no tiene solución numérica y debe ser resuelta mediante métodos numéricos y en este punto donde pueden encontrarse diversas propuestas de soluciones numéricas en la literatura.

4.4. Sistema de Ecuaciones de Nernst-Planck

Se conoce como un sistema de ecuaciones de Nernst-Planck a cualquier conjunto de ecuaciones que exprese de manera simultánea el flujo iónico, \mathbf{J}_i , de un número \mathbf{n} de especies iónicas como función de las fuerzas conductoras de origen electroquímico descritas por la ecuación de Nernst-Planck (Ecuación 3.6). En la teoría de modelos de multi-especie disponible la notación matricial condensada es la más utilizada. Estos sistemas de ecuaciones son muy difíciles o imposibles de resolver de manera analítica, por esta razón frecuentemente se recurre a aproximaciones como soluciones numéricas por métodos como el de los elementos finitos.

Los modelos de multi-especie están formulados para considerar la difusión de un número \mathbf{n} , de especies dentro de una solución. En el caso del estudio del ingreso del ión cloruro en las estructuras de concreto se estudia este principalmente por su reconocido efecto nocivo sobre el refuerzo y el de otros iones como Hidroxilo OH^- , Sodio Na^+ , Calcio Ca^{2+} y Potasio K^+ , cuyo efecto sobre el deterioro de las estructuras de concreto reforzado no es negativo como en el caso del ion cloruro. Sin embargo, como se ha mencionado en este capítulo la presencia de estos iones que son partículas cargadas eléctricamente, afectan el transporte del ion cloruro, lo cual justifica su estudio y consideración en la formulación de los modelos numéricos de simulación de fenómenos de transporte. La ecuación 3.5 es la Ecuación de Nernst-Planck y representa el flujo de una especie iónica debido a los gradientes químicos y eléctricos, cuando el ión está en una solución electrolítica infinita.

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,mig} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (3.5)$$

Sin embargo, la Ecuación de Nernst-Planck es de amplio uso en el campo científico y tiene diversas aplicaciones. Para utilizarla de manera correcta la modelación numérica del ingreso de iones en medios porosos saturados debe modificarse adecuadamente en atención de los fenómenos que ocurren durante los procesos de transporte y que afectan la concentración de las especies iónicas. Uno de ellos es, como se vio previamente los

fenómenos de absorción de iones de la matriz porosa representados mediante las isothermas de fijación. Luego, para obtener resultados reales se debe modificar la Ecuación 3.5 como:

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_{e,i} c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (4.26)$$

En la Ecuación 4.12 se han sustituido los valores correspondientes al flujo y a los Coeficientes de Difusión presentes en la Ecuación 3.5 por otros análogos pero que únicamente se refieren al flujo de los iones libres el medio acuoso de los poros saturados. Éstas dos variables se conocen como el Flujo efectivo, $J_{e,i}$ y el Coeficiente de Difusión Efectivo, $D_{e,i}$.

Capítulo 5

Modelación Numérica

En este capítulo se presenta la implementación de dos técnicas de modelación pertenecientes a las dos tendencias de modelación más empleadas y expuestas en los capítulos 3 y 4 del presente trabajo: modelación tradicional y modelación multi-especie. Se ha escogido una técnica de modelación por cada enfoque con el objeto de hacer una exposición breve de cada técnica, con el objeto de evidenciar de manera concisa las principales variables de entrada, así como analizar los datos de salida de cada modelo. Para el enfoque tradicional se eligió el software Life-365 desarrollado por el ACI y el Silica Fume Association, basado en la solución de las leyes de Fick y que fue desarrollado, además, para calcular los gastos asociados al deterioro de la vida útil de las estructuras de concreto. De otra parte, el modelo elegido para la exposición de la técnica de multi-especie es el conjunto de procedimientos agrupados bajo el código denominado “*Voltaje de Control*”, elaborado en la tesis doctoral del Ingeniero Juan Manuel Lizarazo, bajo la dirección del Dr. Peter Claisse (Marriaga & Claisse 2009), y cuyo trabajo está enfocado al estudio de las técnicas de modelación multi-especie. Se procuró que las muestras elegidas para las respectivas modelaciones fueran similares a las de las muestras ensayadas en el módulo experimental que se desarrolló en este trabajo, con el propósito de efectuar una comparación de resultados. El capítulo finaliza con una breve síntesis de los principales resultados obtenidos de la modelación.

5.1. Modelación con Life-365

El Software Life-365 se desarrolló en el año 2000 y está basado en la solución de las ecuaciones de la segunda y primera ley de Fick, como se describió en el capítulo 3 del presente trabajo. Este software es de particular aceptación dado que es de fácil implementación y libre distribución. Sin embargo, como se verá tiene algunas limitaciones. Para el ejercicio de modelación presentado se utiliza la versión v2.0.1 (ACI 2010).

5.1.1. Definición del problema a modelar

Por definición el Software Life-365 está diseñado para trabajar con elementos estructurales de concreto reales y convencionales, esto es muros, vigas y columnas, representados por medio de secciones rectangulares y circulares. De manera preliminar se estudia una sección circular, definida en el programa como columna con acero y recubrimiento de 4cm. Esta geometría es similar a la de las probetas comúnmente utilizadas en los ensayos de penetración de cloruros, de esta manera esta elección de la geometría facilitará una comparación con los resultados de los ensayos realizados.

5.1.2. Datos de entrada modelo Life-365

Life-365 cuenta con una interfaz gráfica para la definición de la geometría del elemento estructural en concreto reforzado que se desea analizar.

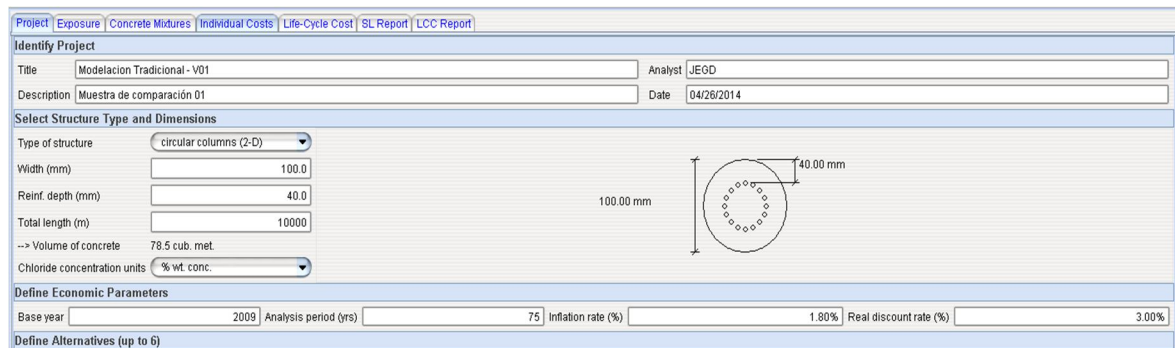


Figura 5.1 Interfaz Life 365. Definición geométrica de la muestra.

Posteriormente a la definición geométrica del elemento a utilizar, el programa Life-365 pide la definición de las características ambientales importantes para la penetración de cloruros del lugar donde se localizará la muestra. Life-365 ofrece valores por defecto para la elección de estas variables y que corresponden a diferentes zonas del territorio estadounidense. Nuevamente, con el propósito de comparar los resultados de la modelación con Life-365 con el de los ensayos realizados, se escoge una que sea similar a los ensayos efectuados, los cuales son ambientes saturados con elevadas concentraciones de cloruro.

De acuerdo a esto, y con el propósito de compararlo posteriormente con el ensayo de Bulk Diffusion Test (NordTest 1995), se calculó la concentración de cloruros del ensayo para introducirlo en las unidades que Life-365 lo requiere. Life-365 considera la concentración de cloruros variable en el tiempo en una escala de años. En el ensayo de Bulk Diffusion la concentración del ensayo se supone constante durante todo el ensayo (2.8M). Ahora para calcular la concentración de NaCl en el ensayo, en porcentaje en peso (requerido por Life-365):

$$2.8M NaCl = \frac{2.8 \times 58.5 \text{ gr}}{1L} \times \frac{1L}{1000 \text{ gr}} \times 100\% \quad (5.1)$$

$$2.8M NaCl \cong 16.38\%NaCl \quad (5.2)$$

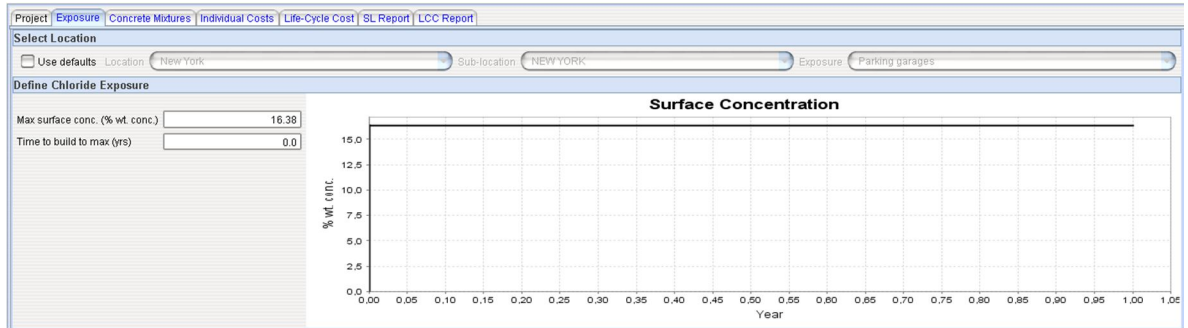


Figura 5.2 Interfaz Life-365. Grado de exposición de la muestra en el tiempo

La temperatura también es una variable de entrada, variable en el tiempo en escala de meses. Como se intenta modelar un ensayo convencional de Bulk Diffusión se supondrá una temperatura ambiente constante de 18°C.

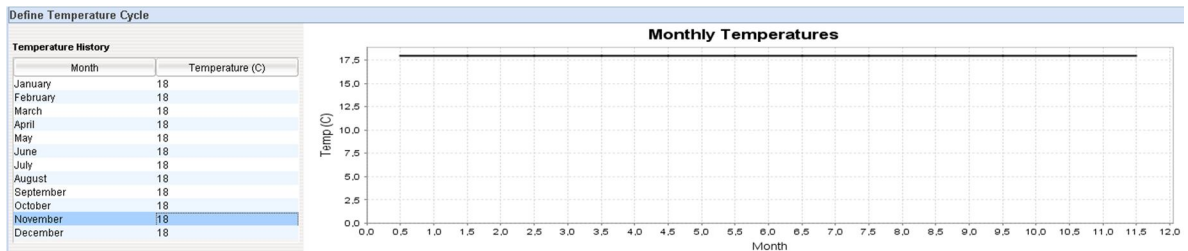


Figura 5.3 Interfaz Life-365. Valor de la temperatura en el tiempo.

El siguiente módulo del software define el diseño de la mezcla utilizada para el concreto. En el caso de la muestras del ensayo de Bulk Diffusion, se trata de una mezcla de mortero, con las siguientes relaciones:

- Relación Agua / Cemento = 0.55
- Relación Arena / Cemento = 2.75

De igual forma el programa permite considerar el porcentaje de adiciones de ceniza volante y escoria. Como el caso que se pretende analizar es un mortero, tales composiciones de adición son cero.

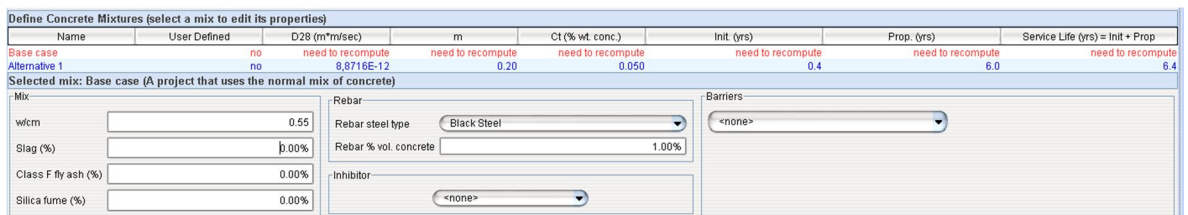


Figura 5.4 Interfaz Life-365. Composición de la muestra de mortero.

Con estas definiciones el programa calcula el coeficiente de difusión aparente D_{app} a los 28 días, a partir de la correlación en función de la relación agua/cemento. Al valor de coeficiente de difusión encontrado lo modifica de acuerdo a los porcentajes de escoria y ceniza volante. Finalmente, este coeficiente de difusión es el que el programa utiliza en la solución de las ecuaciones de Fick.

5.1.3. Datos de salida

A partir de la entrada de los datos de geometría y composición de las muestras, el programa calcula el coeficiente de Difusión, D_{28} para ser utilizado en la solución de las ecuaciones de Fick. Los análisis que hace el Software Life-365 son los siguientes:

- Tiempo en el que los cloruros alcanzan y empieza la corrosión en el acero de refuerzo, comúnmente conocido como período de iniciación, t_i . Para su cálculo, el programa utiliza una aproximación basada en las leyes de Fick.
- Período de propagación, t_p . Este periodo se interpreta como el tiempo que le toma al refuerzo para llegar a un nivel de corrosión inaceptable, medido desde el momento desde que éste se empieza a corroer, es decir al finalizar el período de iniciación, t_i . El tiempo de la primera reparación es entonces: $t_r = t_i + t_p$.
- Programación de reparaciones, después del periodo de propagación, t_p .
- Estimación de los costos de todo el ciclo de servicio de la estructura.

El presente trabajo se centra en los primeros dos módulos descritos y que tienen que ver directamente con el fenómeno de penetración de cloruros. Los análisis de costos de la vida útil están asociados a la economía, recursos y técnicas disponibles en cada región y su análisis escapa al alcance de este trabajo.

A continuación se muestran los resultados encontrados por el software Life-365:

Name	User Defined	D28 (m ² /m ³ sec)	m	Ct (kg/cub. m)	Init. (yrs)	Prop. (yrs)	Service Life (yrs) = Init + Prop
Base case	no	1,8197E-11	0.20	1.175	0.2	6.0	6.2
Alternative 1	no	8,8716E-12	0.20	1.175	0.4	6.0	6.4

Figura 5.5 Interfaz Life-365. Resultados Life-365

El programa expresa el período de vida de servicio de la muestra como la suma de los periodos de iniciación y de propagación.

Período de iniciación, t_i :

$$t_i = 0.2 \text{ años (2 meses y medio)}$$

Período de propagación, t_p :

$$t_p = 6 \text{ años}$$

El periodo de iniciación, es básicamente el tiempo que toma a los agentes agresores, en este caso los iones cloruros recorrer el recubrimiento y atacar al acero de refuerzo. En este caso este período de iniciación es bajo, pues la exposición es elevada y constante, adicionalmente la relación de agua cemento es relativamente baja y no se tienen adiciones que ralenticen el avance de los iones cloruros, como por ejemplo la adición de cenizas volantes.

Perfiles de penetración de cloruros

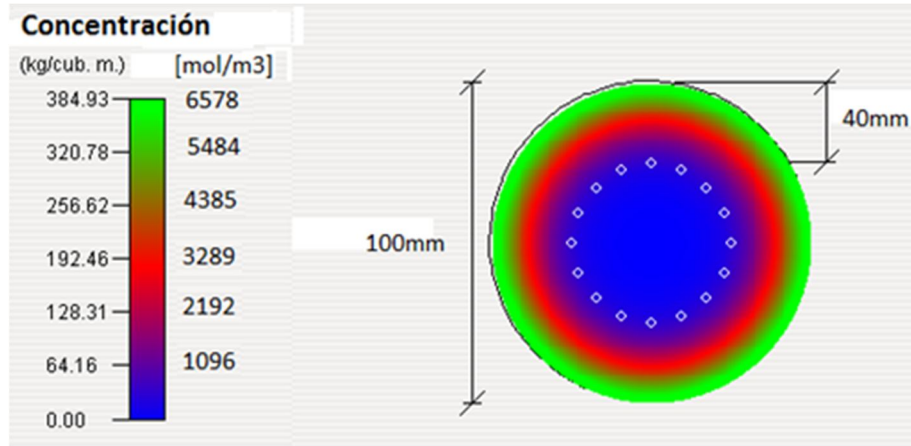


Figura 5.6. Datos de salida LIFE-365. Concentración bidimensional de cloruros en la sección transversal de la muestra.

En la Figura 5.6 se muestra la representación gráfica bidimensional de la concentración de cloruros, de otra parte en la Figura 5.7 se grafica esta información pero de manera unidimensional.

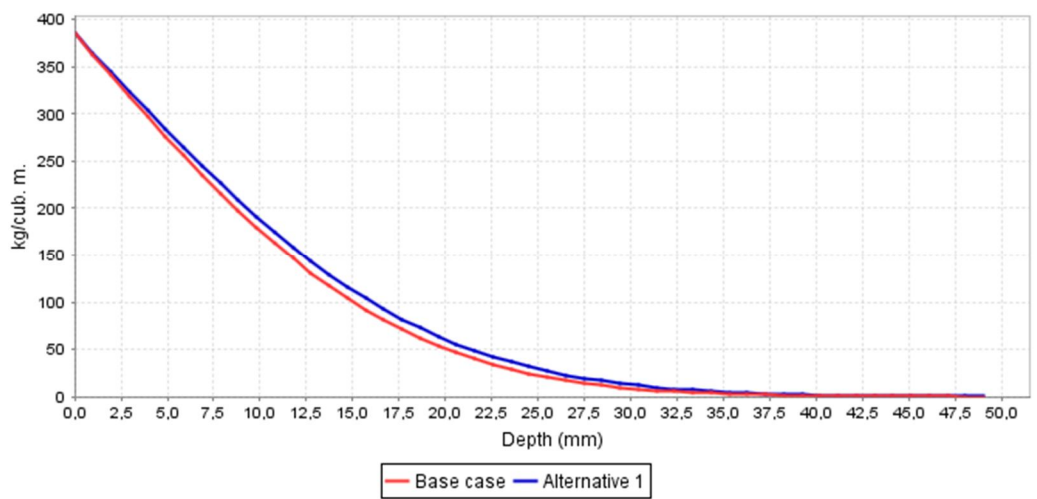


Figura 5.7. Datos de salida Life-365. Perfil de penetración de cloruros. Representación unidimensional.

El programa Life-365 obtiene los valores de concentración de la Figura 5.7 para el caso unidimensional solucionado las ecuaciones de las leyes de Fick.

La Figura 5.7 corresponde típicamente a un perfil teórico de penetración de cloruros para un caso unidimensional de difusión. De otra parte la Figura 5.6 que representa la concentración en dos dimensiones, no es más que una extensión de los resultados de la Figura 5.7. Sin embargo el programa adapta la información obtenida de la solución de las ecuaciones de Fick para presentar la información en dos dimensiones para contextualizar un poco mejor la información la solución que el programa obtiene.

5.2. Modelación con Voltaje de Control (Modelo Universidad de Coventry)

En el presente trabajo se le denomina Voltaje de Control al conjunto de procedimientos agrupados en un código desarrollado en la tesis doctoral del ingeniero Juan Manuel Lizarazo Marriaga (Lizarazo Marriaga 2010b). Este código es una implementación tecnológica de los métodos conocidos como multi-especie los cuales como se ha dicho estudian el movimiento de los iones cloruros dentro del concreto, teniendo en cuenta la interacción de otros iones comúnmente presentes en condiciones reales durante la vida útil de una estructura de concreto. Los procedimientos utilizados por la rutina Voltaje de Control están desarrollados para simular ensayos de migración, donde se induce un campo eléctrico, E , a los iones para acelerar su desplazamiento, particularmente está diseñado para simular condiciones similares a las del ensayo RCPT. Este procedimiento resuelve la ecuación de Nerst-Planck en el tiempo y el espacio.

5.2.1. Definición de los ensayos a modelar

Empleando el modelo de la Universidad de Coventry se reproducirán condiciones similares a las dadas en dos ensayos de migración convencionales y de amplia utilización en el ámbito académico y tecnológico. Se modelará una muestra similar a la utilizada en el ensayo NT Build 492 (NordTest 1999) y de igual forma se modelarán las condiciones dadas durante un ensayo de RCPT. Estos modelos corresponden a los ensayos conocidos como de migración, donde una muestra es expuesta a una diferencia de potencial para propiciar el flujo de los iones dentro de la muestra de concreto.

Adicionalmente a estos dos modelos, se presenta otro par de modelos que pertenecen al conjunto de ensayos donde el flujo de los iones es causado solamente por fenómenos de difusión, esto es sin la presencia de un campo eléctrico, E . Estos modelos corresponden a ensayos como el Bulk Diffusion, y se pueden realizar por medio de los procedimientos de la rutina de voltaje de control mediante ligeros ajustes. Estos modelos se presentan en este trabajo como un ejercicio académico útil para mostrar las posibilidades de modelación del procedimiento conocido como Voltaje de Control y debido a que mediante su implementación se puede llegar a observaciones útiles para la comprensión del fenómeno y de las variables más influyentes en la modelación de fenómenos de penetración de cloruros.

Modelación sin corrección de voltaje

En este primer tipo de modelación se analizará la muestra de los tres ensayos propuestos, utilizando el modelo de la Universidad de Coventry. Sin embargo, la corrección de voltaje en cada paso de la iteración en la rutina, derivada de la aplicación de la Ley de Kirchhoff no se hará. Los resultados obtenidos en este tipo de modelos como se verá, corresponden a perfiles variables en el tiempo a lo largo de la muestra, los cuales corresponden a los resultados predichos matemáticamente, como lo han mostrado algunos investigadores (Luping 1992).

Modelación con corrección del voltaje

Se modelarán los tres tipos de ensayo propuestos con la rutina como inicialmente se ha diseñado el procedimiento, esto es haciendo una corrección de voltaje en cada instante de la iteración. Esta corrección, como se mencionó antes, corresponde a la aplicación de la Ley de Kirchhoff, para el circuito que se conforma en todo ensayo de migración. Esta corrección de voltaje que se hace es para que en cada paso de la rutina la corriente sea la misma en todo el circuito, en cumplimiento de la Ley de Kirchhoff. Con este método de corrección, se tiene en cuenta la interacción de los iones en el proceso de migración.

Esencialmente en los modelos de este tipo, que cumplen con la ley de Kirchhoff la rutina está desarrollada para que se cumplan las siguientes condiciones adicionales:

- Se cumple el principio de electroneutralidad. Lo cual significa que para cada instante de tiempo de ejecución del ensayo, después del tiempo cero cuando el ensayo ha comenzado a ejecutarse, la suma algebraica de las corrientes en cada punto a lo largo de la muestra debe ser nula.
- No hay generación espontánea de carga eléctrica. Cuando se modela un ensayo de migración y se mide la carga eléctrica para un determinado instante de tiempo, ésta tiene valores diferentes para dos o más puntos. Como la medición se hace para el mismo instante de tiempo quiere decir que entre los dos puntos de la muestra se produce una pérdida o ganancia de corriente, lo cual físicamente no es posible.

5.2.2. Modelo Multi-especie #1

Aplicando el modelo de la Universidad de Coventry se analizará una muestra típica sometida a un ensayo de RCPT (ASTM 1991). En este caso se ajustarán las variables de entrada para el caso a analizar y adicionalmente no se hará corrección de voltaje en ningún paso de la iteración, esto es no se tendrá en cuenta la Ley de Kirchhoff.

Datos de entrada

En la Figura 3.7 se presenta un esquema simplificado de un ensayo de RCPT, el cual se propone modelar con algunas variaciones.

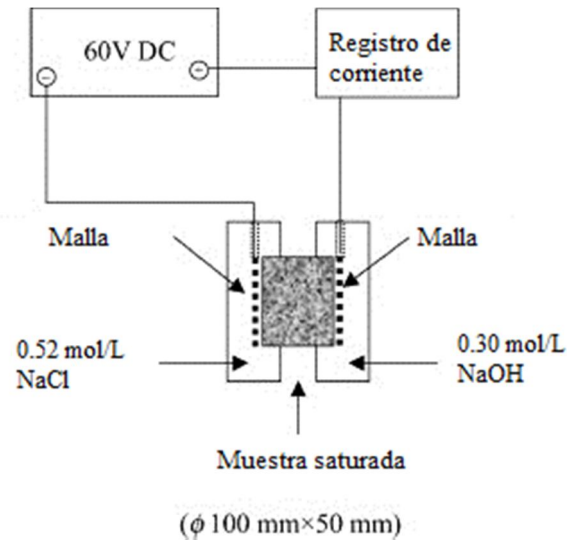


Figura 3.7. Esquema del ensayo RCPT

La definición de un problema de modelación utilizando el procedimiento de Voltaje de control, y de manera general para los modelos de multi-especie, necesita más variables de entrada que las requeridas por modelos tradicionales basados en las leyes de Fick. En general se define la geometría de la muestra, así como las condiciones en las que se encuentra, como la temperatura y el voltaje al que se somete. A continuación se exponen las variables de entrada del código de Voltaje de Control.

Divisiones de la muestra	100
No. De iones	5
Corregir Voltaje (si=1: no=0)	0
Tiempo entre pasos [s]	1
Voltaje aplicado [V]	60
Longitud de la muestra [m]	0.10
Radio de la muestra [m]	0.05
Temperatura [K]	291
Duración del ensayo [hr]	15
Porosidad	0.19
Volumen de celda [m3]	5.00E-02
Factor de pérdida de calor	0.30

Figura 5.8 Interfaz #2 Voltaje de Control. Variables de entrada Modelo ME #1 Ejecución 1

El anterior cuadro es el utilizado para definir las variables de entrada, concernientes a la geometría, propiedades y condiciones en las que estará la muestra. A continuación se describen las variables de entrada de este primer cuadro utilizado por el procedimiento Voltaje de Control:

- Divisiones de la muestra: Es el grado de discretización que se desea para el análisis del problema. La longitud de la muestra se divide en este número de partes, de las cuales a cada una se le denomina celda.
- No. de iones: Es el número de iones que se desea analizar. Posteriormente se debe dar información de cada uno de estos iones.
- Corregir Voltaje: Si la variable de entrada es 1 la rutina ajustará el voltaje al final de cada iteración o paso. Esto quiere decir que la suma de las corrientes en todo el circuito debe cumplir la ley de Kirchhoff, esto es deberán sumar cero. Si la variable de entrada es 0 (cero), la corrección del voltaje no se realizará.
- Tiempo entre pasos: Es el grado de discretización en el tiempo, tras las cuales se van sucediendo las iteraciones.
- Voltaje aplicado: Es el voltaje con el que se inicia la simulación del ensayo de migración.
- Longitud de la muestra: Es la dimensión de la muestra medida en el sentido en el que los iones analizados la atraviesan.
- Radio de la muestra: El procedimiento está configurado para analizar muestras cilíndricas, por tanto esta variable corresponde al radio de la sección transversal de la muestra, la cual es perpendicular al sentido en que los iones recorren la muestra.
- Temperatura: Es la temperatura en escala absoluta con la que inicia el ensayo.
- Duración del ensayo: Es el periodo de tiempo en el cual la muestra está sometida al campo eléctrico.
- Porosidad: Es la porosidad de la muestra (Volumen de vacíos / Volumen de total).
- Volumen de la celda: Es el volumen de cada una de las celdas que la muestra tiene en sus extremos.
- Factor de pérdida de calor: Es una estimación de la razón con la que el ensayo varía su temperatura inicial, conforme las iteraciones se van sucediendo.

Después de definir los valores anteriores, se deben definir las variables para los iones que se desean considerar en el análisis y que en este caso deben corresponder a un ensayo similar al RCPT.

Los iones que se consideran para el análisis del modelo multi-especie considerado son: Cloruro, hidroxilo, sodio y potasio. Estos tres últimos iones están comúnmente presentes en las fases acuosas y solidas de la matriz del concreto. En el ensayo de RCPT el cloruro de sodio se encuentra en la celda denominada negativa y representa el cloruro entrando desde el exterior. De la misma forma los iones de sodio e hidroxilo están presentes en la celda del ensayo RCPT denominada positiva. Aun cuando los iones hidroxilo, sodio y potasio no tengan un efecto nocivo sobre el refuerzo, su presencia condiciona el movimiento del ión cloruro.

IÓN	Valencia z	Coeficiente Dif. Int. D [m ² /s]	Concentración mol/m ³ (en líquido)			Factor de fijación
			Negativo	Muestra	Positivo	
Hidroxilo	-1	1.60E-10	0	2.40E+02	300	0.19
Cloruro	-1	3.00E-10	529	4.71E-15	0	0.30
Sodio	1	4.00E-11	529	7.92E+01	300	0.19
Potasio	1	9.00E-12	0	1.61E+02	0	0.19
Anión	1	0	0	0.00E+00	0	0.19
		Electroneutrality	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

Figura 5.9 Interfaz #1 Voltaje de Control. Definición de variables de entrada Modelo Multi-especie #1 – Ejecución 1

Las variables de entrada que se ingresan en la interfaz No. 1 (Figura 5.9) corresponden a:

- Valencia: Es el número de valencia correspondiente para cada ión.
- Coeficiente de Difusión [m²/s]: Es el coeficiente de difusión intrínseco, interpretado de manera análoga al encontrado para los iones cloruro y que representa una medida del flujo de los iones presentes en la fase líquida durante un proceso de difusión, calculado por unidad de área de la sección transversal. Los valores aquí presentados corresponden a los encontrados en la literatura técnica al respecto. Vale la pena mencionar desde ahora que la consecución de los coeficientes de difusión para cada uno de los iones constituye uno de los mayores inconvenientes con la modelación de multi-especie, dado que no existen por ahora procedimientos aceptables para la determinación de estos valores.
- Factor de fijación: Es la relación entre la concentración de iones totales y los libres. Cuando no hay absorción de iones por parte de la matriz porosa el factor de fijación es igual a la porosidad.

Datos de salida

Después de que el procedimiento ha finalizado este da como resultado la siguiente información:

- Perfiles de penetración de cada uno de los iones involucrados, a través de la muestra para diferentes tiempos durante el ensayo.
- Valores de la corriente total en el circuito discriminada por cada ión en cada punto de la muestra y para diferentes instantes de tiempo durante la ejecución del ensayo.

Perfiles de penetración de los iones

Una vez analizado el modelo para los datos indicados contenidos en las tablas de las figuras 5.6 y 5.7, los cuales son valores típicos y corresponden a las condiciones exactas del ensayo RCPT, se obtienen los perfiles de penetración de todos los iones. Sin embargo, estos datos deben ser analizados antes de ser presentados, como se verá. La primera vez que el modelo se ejecuta es útil hacer una evaluación de los perfiles de penetración, particularmente del perfil del ión cloruro, para determinar si la información arrojada por el procedimiento es de

utilidad práctica. A continuación se muestra la gráfica de penetración del ión cloruro, para las condiciones determinadas por los datos de entrada mostrados en las figuras 5.6 y 5.7:

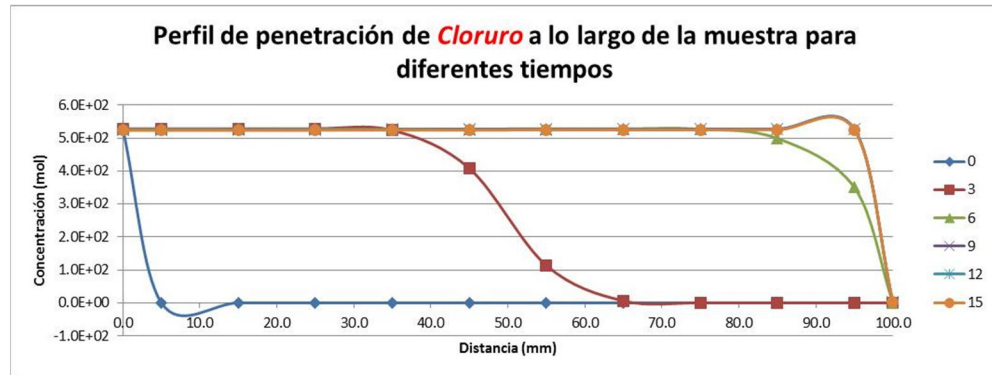


Figura 5.10 Perfil de penetración del ión cloruro para Modelo Multi-especie #1. Ejecución 1.

La figura 5.10 muestra el perfil de penetración del ión cloruro a lo largo de la muestra para diferentes instantes de tiempo, como resultado de la primera ejecución del programa, la cual corresponde con las condiciones del ensayo RCPT. En esta primera ejecución del procedimiento por medio de la figura 5.9 se puede notar que la concentración de cloruro es máxima para el instante $t=0s$ en la celda negativa ($x=0mm$) y conforme se desarrolla la modelación del ensayo la concentración de este ión aumenta progresivamente para diferentes puntos dentro de la muestra. Se puede establecer con la gráfica 5.9 que para el tiempo de duración del ensayo establecido el perfil de penetración del ión cloruro alcanza a recorrer la totalidad de la muestra. Si por ejemplo se ejecuta de nuevo la rutina pero esta vez analizando la muestra para un tiempo menor como 8 horas, se encontrará que los perfiles encontrados describen mejor el avance de la concentración del ión cloruro dentro de la muestra. Luego se vuelve a ejecutar la rutina pero reduciendo el tiempo de ejecución a 8 horas. La siguiente figura muestra los datos de entrada para la ejecución 2 del modelo de multi-especie #1.

Divisiones de la muestra	100
No. De iones	5
Corregir Voltaje (si=1: no=0)	0
Tiempo entre pasos [s]	1
Voltaje aplicado [V]	60
Longitud de la muestra [m]	0.10
Radio de la muestra [m]	0.05
Temperatura [K]	291
Duración del ensayo [hr]	8
Porosidad	0.19
Volumen de celda [m3]	5.00E-02
Factor de pérdida de calor	0.30

Figura 5.11 Interfaz #2 Voltaje de Control. Variables ejecución 2 del modelo No. 1

En la figura 5.11 se muestran los valores de los datos de entrada para la segunda ejecución de la rutina, donde se cambia el valor de duración del ensayo a 8 horas. Una vez ejecutada la rutina del modelo de la Universidad de Coventry se encuentran los siguientes resultados:

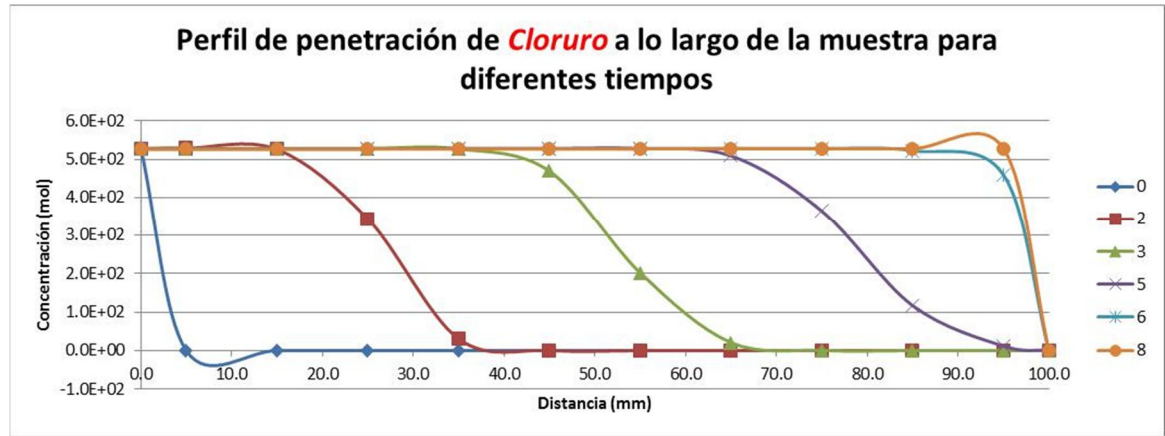


Figura 5.12 Perfil de penetración del ión cloruro para Modelo Multi-especie #1. Ejecución 2.

La Figura 5.12 muestra el perfil de penetración del ión cloruro para una duración del ensayo de 8 horas. De la observación de esta gráfica se puede notar que al cabo de las 8 horas la muestra es recorrida en su totalidad, para un tiempo de ejecución que está entre las 6 horas y las 8 horas. Esta tendencia en las gráficas de los perfiles de penetración del ión cloruro corresponde a la encontrada después de resolver teóricamente la Ecuación de Nernst-Planck, como es propuesto en investigaciones que abordan este tema (Luping 1992).

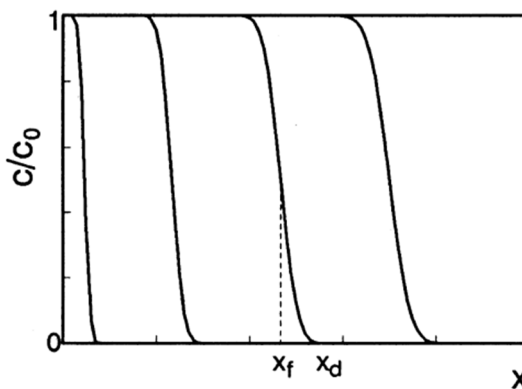


Figura 3.9. Perfil típico de penetración resolviendo la ecuación de Nernst-Planck (Luping 1992).

Como se puede ver la figura 5.12 que corresponde al perfil de penetración del cloruro obtenido por la ejecución del procedimiento de la universidad de Coventry corresponde al perfil teórico esperado después de resolver la Ecuación de Nernst-Planck (Ecuación 3.5).

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,mig} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (5.3)$$

Adicionalmente después de la ejecución de la Rutina esta encuentra los perfiles de penetración de los demás iones involucrados:

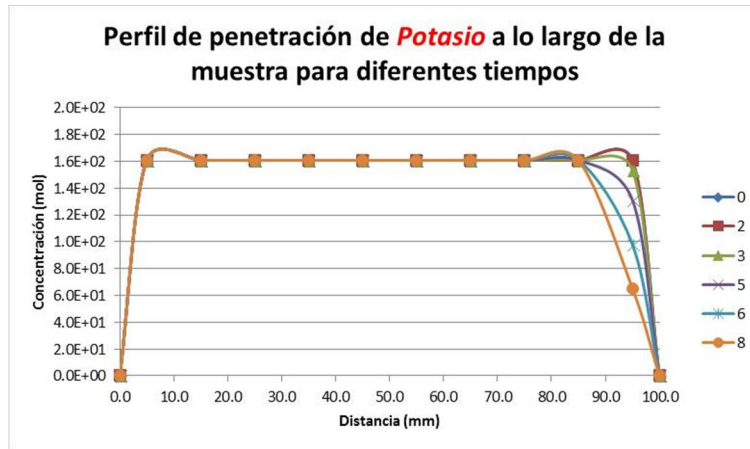


Figura 5.13. Perfil de penetración del ión potasio. Modelo Multi-especie #1. Ejecución 2.

El potasio es un ión que normalmente está presente en la solución de poros contenida en la matriz del concreto. En el caso de la modelación mediante el procedimiento de la Universidad de Coventry, el cual simula las condiciones de un ensayo de RCPT, empieza su recorrido desde la celda positiva y durante la ejecución de la rutina la concentración empieza a aumentar hacia la celda negativa.

De acuerdo a la Figura 5.12 el ión potasio solo inicia su tránsito desde la celda positiva hacia la negativa cuando la simulación del ensayo hasta aproximadamente a la mitad. Es un ión que no presenta una rápida difusión. A continuación se presenta el perfil de penetración del ión sodio.

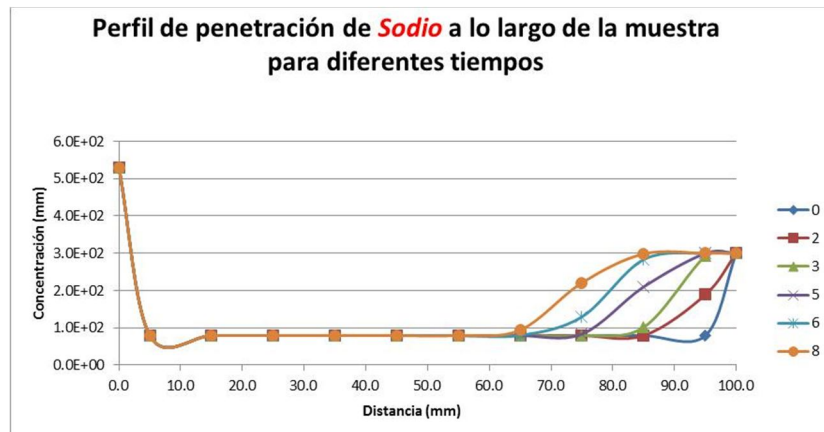


Figura 5.14. Perfil de penetración del ión sodio. Modelo Multi-especie #1. Ejecución 2.

En la figura 5.14 se muestra el perfil de penetración del ión sodio. La concentración de este ión aumenta desde su nivel máximo en la celda negativa, donde se encuentra el NaOH hacia la celda negativa que representa el exterior de la muestra en una situación real. Al cabo de las 8 horas de simulación del ensayo este ión ha recorrido aproximadamente un tercio de la muestra.

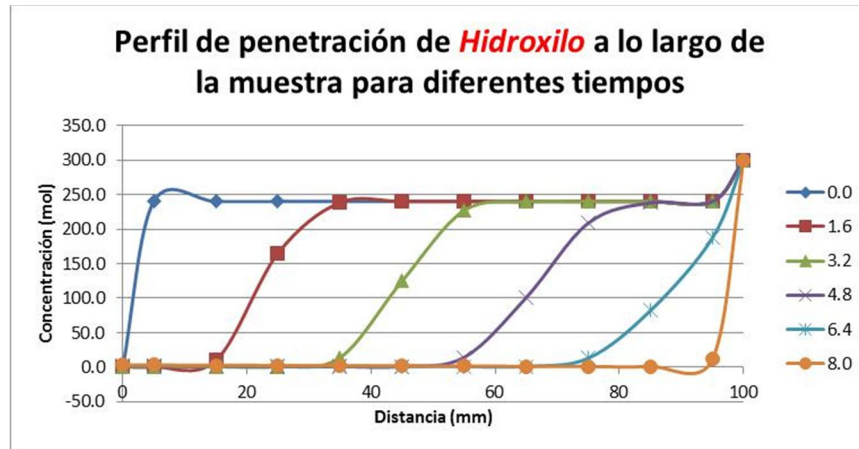


Figura 5.15. Perfil de penetración del ión hidroxilo. Modelo Multi-especie #1. Ejecución 2.

En la figura 5.15 se muestra el perfil de penetración del ion hidroxilo. El perfil de penetración avanza de manera rápida desde la celda negativa hasta la celda positiva debido a que su coeficiente de difusión es más alto que el de los demás iones. Por esta razón cabo de las 8 horas de simulación de la ejecución del modelo el ión hidroxilo ha recorrido la totalidad de la muestra.

Otro conjunto de resultados importantes que el modelo de la Universidad de Coventry puede presentar es la medición de la variación de la corriente en el tiempo a lo largo de la muestra. Este conjunto de resultados es importante porque justamente es donde el procedimiento permite verificar el cumplimiento de la primera ley de Kirchhoff.

Para el modelo de multi-especie #1 no se hace la corrección del voltaje y por esta razón la corriente no es la misma en cada punto del circuito, como se verá a continuación.

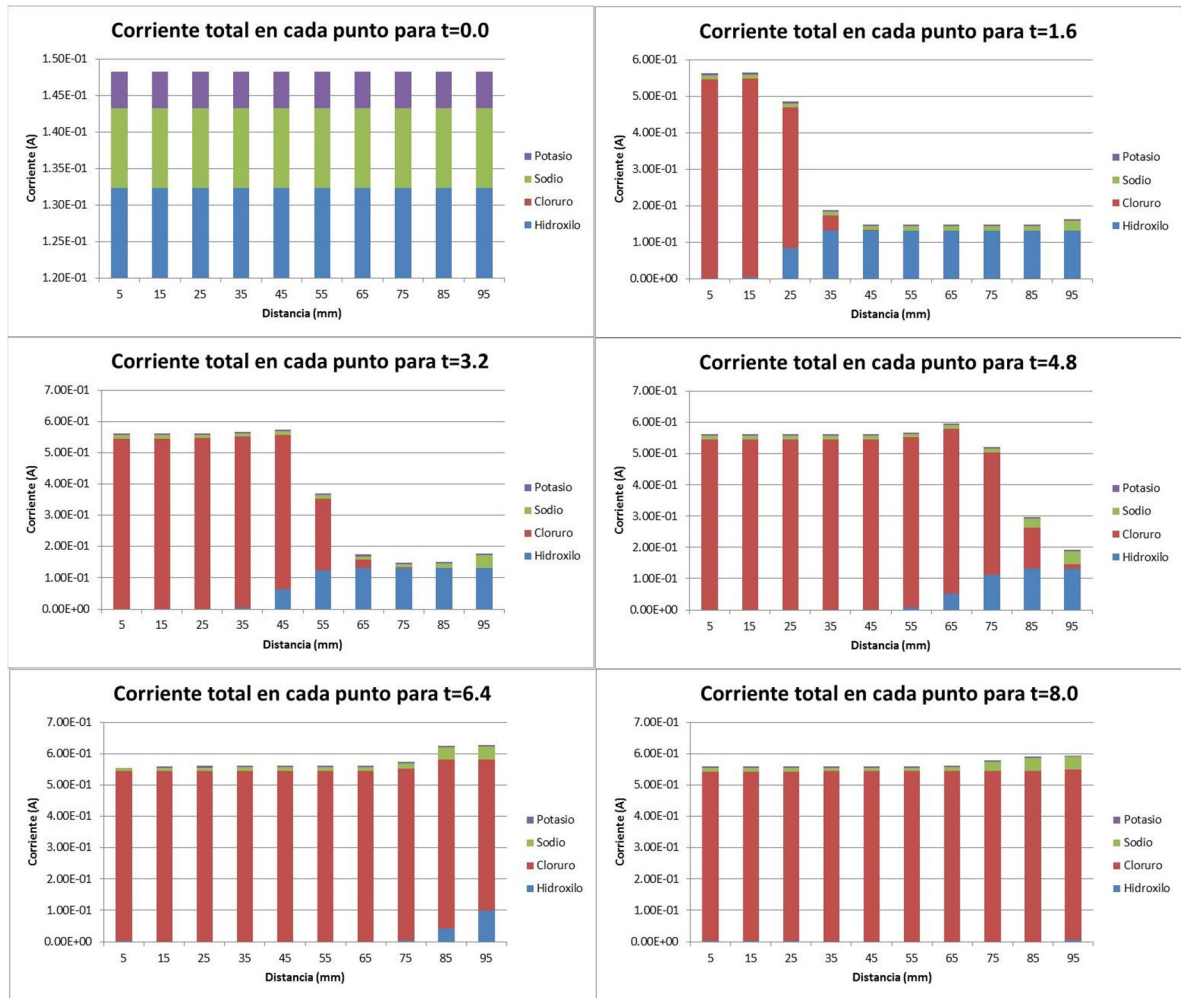


Figura 5.16 Variación de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Modelo de multi-especie #1.

La figura 5.16 muestra la variación en el tiempo de la corriente a lo largo de la muestra. En esta figura se puede observar que la corriente no tiene el mismo valor en diferentes puntos de la muestra para tiempos iguales, salvo para el tiempo cero. En los ensayos de migración, a medida que el tiempo de la prueba avanza, la fase acuosa de esta empieza a tener mayor concentración de iones y la corriente empieza a aumentar. En este caso a medida que la concentración de cloruros aumenta la corriente empieza a transmitirse mediante estos iones y disminuye la corriente en los demás iones.

Cuando la simulación inicia el valor de la corriente es un valor dado dependiente del valor del voltaje aplicado y de la calidad de la muestra. La figura 5.15 muestra la corriente en el instante en que se inicia la simulación. Cuando el ensayo inicia cada ión considerado tiene un valor determinado de corriente, calculado a partir de su concentración inicial y de su valencia.

Se debe enfatizar que este enfoque sin corrección de voltaje no es consistente físicamente debido a que no se cumple el principio de electroneutralidad, por esta razón se ve que para iguales instantes de tiempo la suma algebraica de las corrientes no es cero, lo cual implicaría generación espontánea de carga eléctrica dentro de la muestra.

5.2.3. Modelo de multi-especie #2

Siguiendo con la implementación de los modelos de multi-especie se ejecuta el mismo modelo planteado en el modelo de multi-especie #2, pero esta vez corrigiendo el voltaje en durante la ejecución del modelo. Este proceso se hace de igual manera con el procedimiento de la Universidad de Coventry el cual puede incluye la opción de corregir el voltaje, es decir hacer que se cumpla la ley de las corrientes de Kirchhoff.

Datos de entrada

En esencia se conservan los mismos datos de entrada del modelo de multi-especie #1 analizado en el numeral anterior, pero haciendo el cambio de la variable que controla la corrección de voltaje en cada secuencia. Con este cambio el voltaje es corregido y el valor de corriente es el mismo a los largo de la muestra para un mismo tiempo.

Divisiones de la muestra	100
No. De iones	5
Corregir Voltaje (si=1: no=0)	1
Tiempo entre pasos [s]	1
Voltaje aplicado [V]	60
Longitud de la muestra [m]	0.10
Radio de la muestra [m]	0.05
Temperatura [K]	291
Duración del ensayo [hr]	8
Porosidad	0.19
Volumen de celda [m3]	5.00E-02
Factor de pérdida de calor	0.30

Figura 5.17 Interfaz #2 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo de multi-especie #2

En la figura 5.17 se muestran los datos de entrada del modelo #2, los cuales son iguales a los del modelo de multi-especie #2 salvo por la variable de entrada que controla la corrección del voltaje.

Datos de salida

Con esos datos de entrada el modelo se ejecuta y se encuentran los perfiles de penetración de los iones así como los valores de la corriente a lo largo de la muestra.

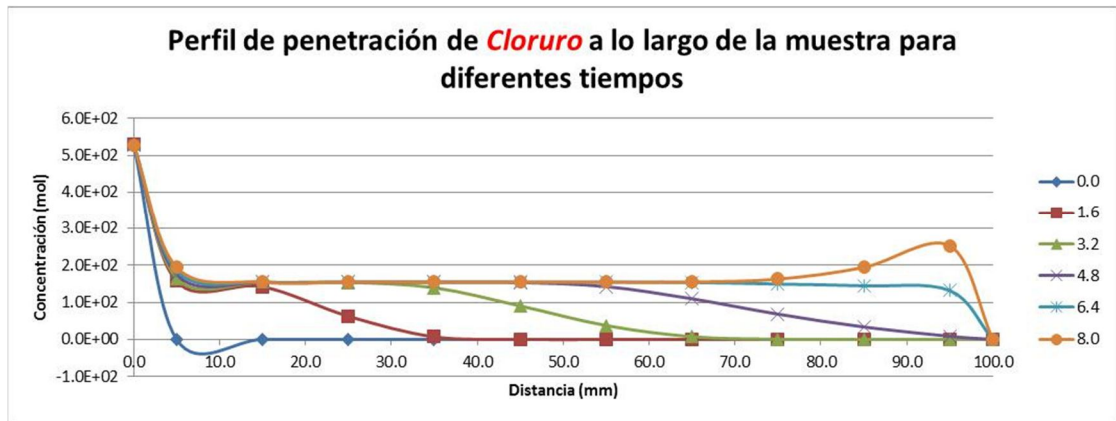


Figura 5.18 Perfil de penetración del ión cloruro del modelo de multi-especie #2

La figura 5.18 muestra el perfil de penetración obtenido con el modelo de multi-especie #2. En esta gráfica el perfil de penetración muestra que la concentración de cloruro recorre toda la muestra, sin embargo el frente de avance del ión cloruro no lo hace con la misma concentración que muestra el perfil obtenido con el modelo de multi-especie #1.

En este caso la concentración es máxima en el exterior de la muestra y cuando el cloruro entra ingresa no lo hace con la misma concentración. En vez de esto lo hace con una concentración menor que se conserva hasta recorrer toda la muestra.

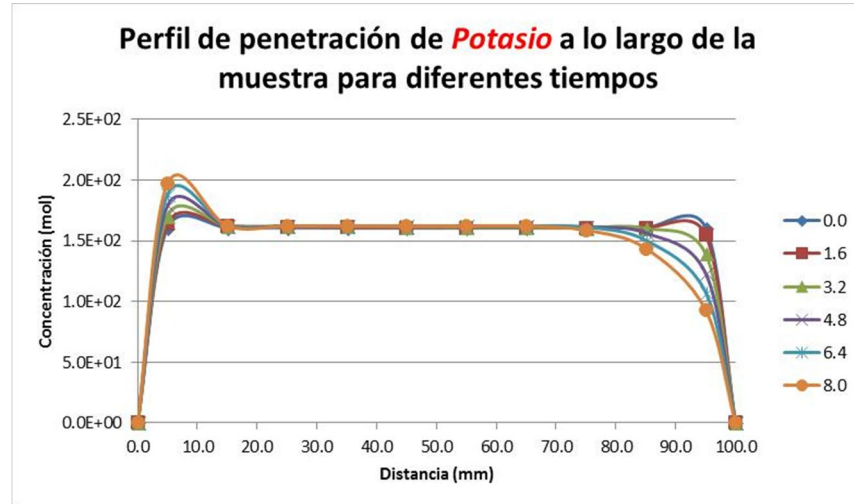


Figura 5.19. Perfil de penetración del ión potasio. Modelo de multi-especie #2

El perfil de penetración del potasio obtenido con el modelo de multi-especie #2 tiene una tendencia similar a la encontrada con el modelo #1, en el cual no se hacía la corrección de voltaje. Sin embargo, también se puede identificar una disminución en la concentración de este ión respecto del modelo que no hace la corrección por voltaje.

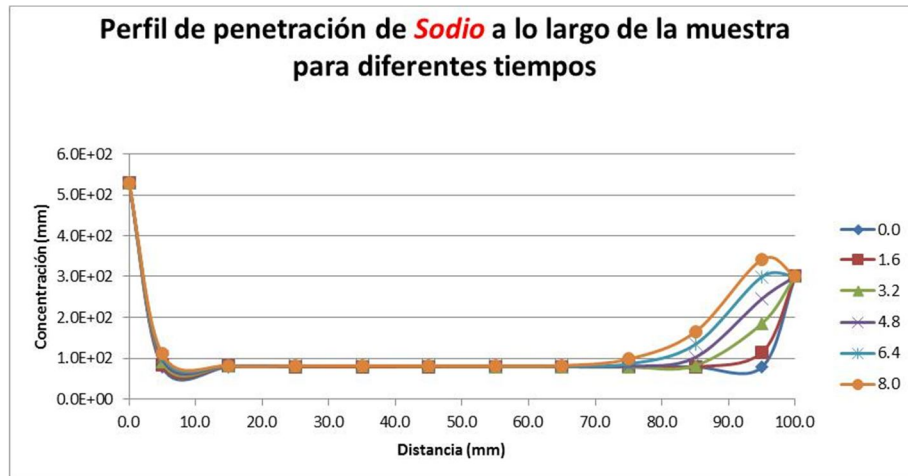


Figura 5.20. Perfil de penetración del ión potasio. Modelo multi-especie #2.

El el perfil de penetración del sodio del modelo #2 de multi-especie, que se muestra en la Figura 5.20, es similar el encontrado mediante el modelo #1 en cuanto a la concentración, sin embargo se aprecia una disminución en el avance del perfil dentro de la muestra. Es así como en la Figura 5.19 se puede ver una ralentización del frente de avance del ión sodio.

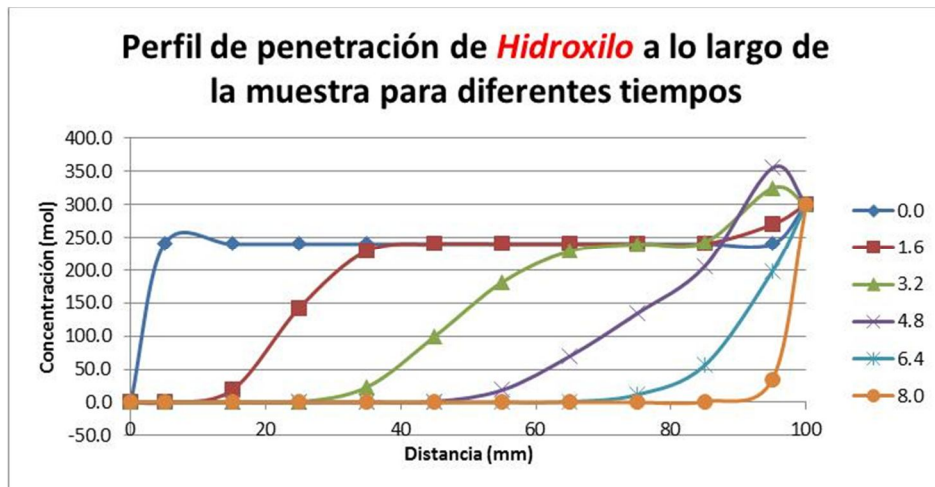


Figura 5.21. Perfil de penetración del ión hidroxilo. Modelo Multi-especie #2.

En la figura 5.21 se muestra el perfil de penetración del ión hidroxilo para el modelo de multi-especie #2. Este perfil se asemeja al obtenido con el modelo #1, el cual no hacía la corrección por voltaje. Los dos perfiles encontrados para la penetración del ión hidroxilo son similares en cuanto a la velocidad de penetración y en los valores de la concentración.

Ahora se muestran las gráficas de los valores de la corriente a lo largo de la muestra en diferentes valores de tiempo, que fueron obtenidos mediante la ejecución del modelo de Multi-especie #2.

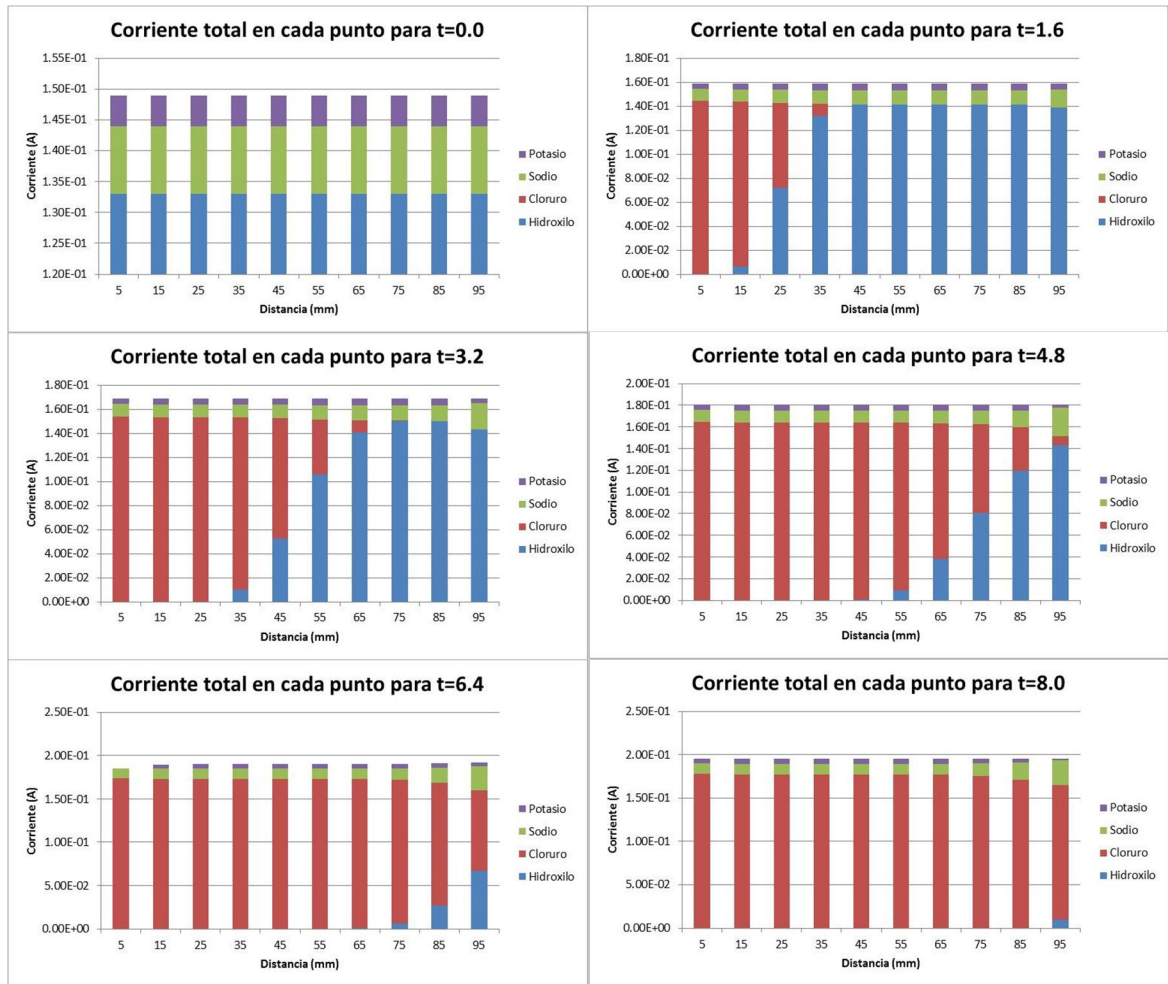


Figura 5.22. Variación de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Modelo de multi-especie #2.

En la Figura 5.22 se muestran los valores de corriente total en cada punto de la muestra para diferentes instantes de tiempo obtenidos con el modelo de multi-especie #2. Como característica general de las gráficas se puede notar que el valor de corriente (expresado en amperios), es el mismo en todos los puntos de la muestra para un instante de tiempo dado. Esta propiedad se presenta porque el modelo considera en su ejecución el cumplimiento la ley de las corrientes de Kirchhoff.

De observación de la Figura 5.22 se puede identificar que con el transcurso del tiempo la corriente en la muestra se va incrementando gradualmente. Esto se puede explicar porque los iones eléctricamente cargados del cloruro ingresan a la muestra, facilitando la transmisión de la carga eléctrica. De igual manera, se puede notar de la Figura 5.21 que la transmisión de la corriente pasa principalmente por los iones cloruro y es cada vez mayor a medida que estos iones van ingresando en la muestra.



Figura 5.23. Perfiles de penetración de cloruros para t=3.2h - Modelos #1 y #2.

En la Figura 5.23 se establece la comparación entre los perfiles de penetración de los modelos 1 y 2 del ensayo de migración propuesto, para el mismo tiempo. Se puede ver que los valores de concentración coinciden en los puntos iniciales de la muestra, debido a que la concentración en la celda negativa es la misma para las dos condiciones. Sin embargo, para puntos interiores las concentraciones son diferentes.

En el perfil del modelo de multi-especie #1 el cloruro entra con la misma concentración que tiene en el exterior, caso contrario el encontrado en el perfil del modelo de multi-especie #2, en el cual el frente de cloruros entra con una concentración menor que la de la celda negativa.

No linealidad del potencial de membrana para cualquier tiempo y posición

Un concepto importante en la teoría de los modelos de multi-especie es el relacionado con el potencial de membrana, la cual puede estudiarse con el procedimiento de la Universidad de Coventry.

Como se presentó en el capítulo 4 de este trabajo, la ecuación 4.20, derivada de la ecuación de Nernst-Planck, que muestra la variación del campo eléctrico, E , como la suma de dos componentes: al primer componente se le denomina potencial óhmico y al segundo potencial de membrana, los cuales se suponen varían linealmente en el espacio.

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{i_t}{\sum_i z_i^2 F^2 u_i c} - \frac{\sum_i z_i F R T u_i (\partial c_i / \partial x)}{\sum_i z_i^2 F^2 u_i c} \quad (5.4)$$

Sin embargo, en este sentido existe una propuesta del modelo de Voltaje de Control de la Universidad de Coventry (Marriaga & Claisse 2009), el cual consiste en verificar mediante simulación, la no linealidad en el espacio del potencial de membrana.

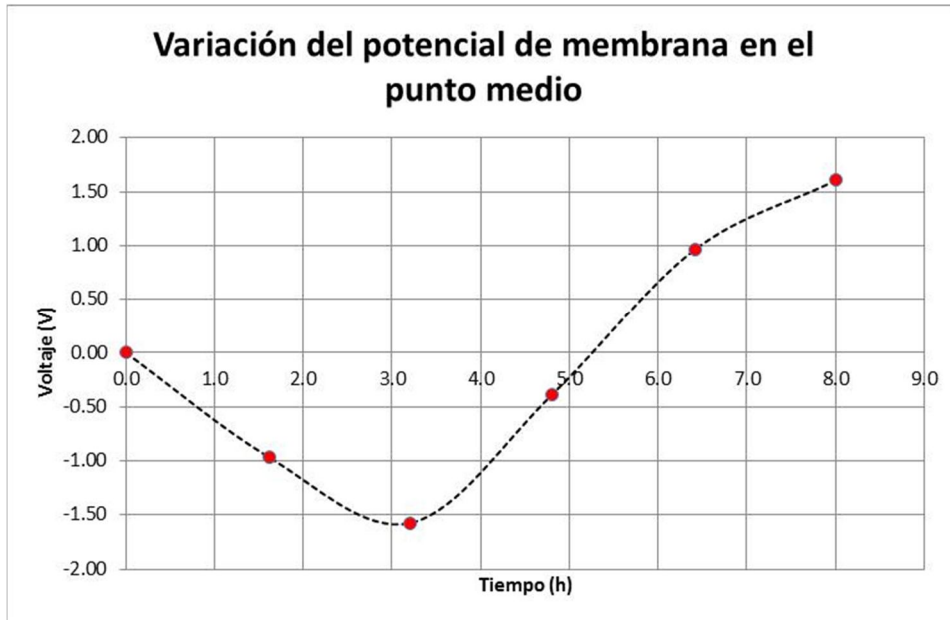


Figura 5.24 Variación no lineal de la membrana de potencial evaluada en el punto medio

La figura 5.24 y verifica la propuesta del modelo de la Universidad de Coventry, esto es que los incrementos en el voltaje en el espacio no son lineales, existe una variación en la magnitud de los incrementos del voltaje.

Variación de la temperatura en el tiempo

Durante el desarrollo de los ensayos de migración la temperatura varía debido a la resistencia óhmica al flujo que la muestra constituye. Se sabe, por estudios en este sentido que los resultados de los ensayos de migración pueden ser afectados por esta condición. Para el cálculo de la variación de la temperatura, el modelo de Voltaje de Control de la Universidad de Coventry utiliza la suposición de que la razón de variación de la temperatura es proporcional a la diferencia de temperatura entre la muestra y el lugar en donde se realiza el ensayo. Para representar esa proporcionalidad el modelo utiliza una relación denominada Factor de Pérdida de Temperatura.

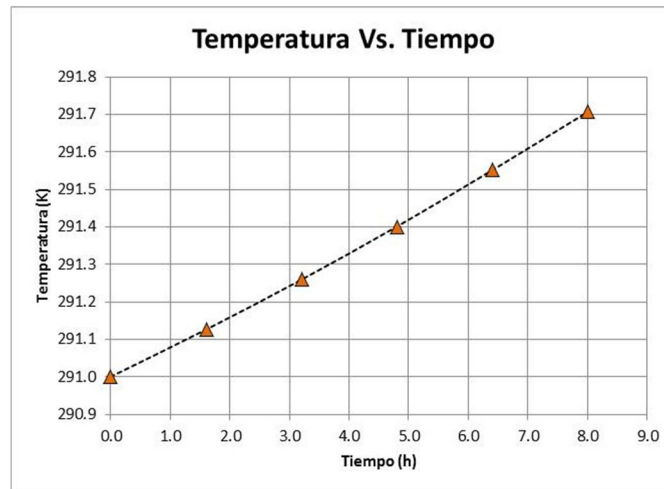


Figura 5.25 Variación de la temperatura durante la simulación del ensayo de migración

5.2.4. Modelo de Multi-especies #3

En este modelo de multi-especie se propone estudiar un ensayo habitual de penetración de cloruros donde el fenómeno sólo está gobernado por mecanismos de difusión, es decir la muestra no está sometida a una diferencia de potencial, como en los ensayos de migración habituales, sino que se permite que el cloruro penetre por el gradiente químico existente entre el medio y la muestra de concreto. Para este caso se ha elegido representar el ensayo conocido como Bulk Diffusión (NordTest 1995). Para la simulación de este ensayo se utilizará el modelo de la Universidad de Coventry y no se tendrá en cuenta la corrección de voltaje, es decir no se tendrá en cuenta la ley de las corrientes de Kirchhoff.

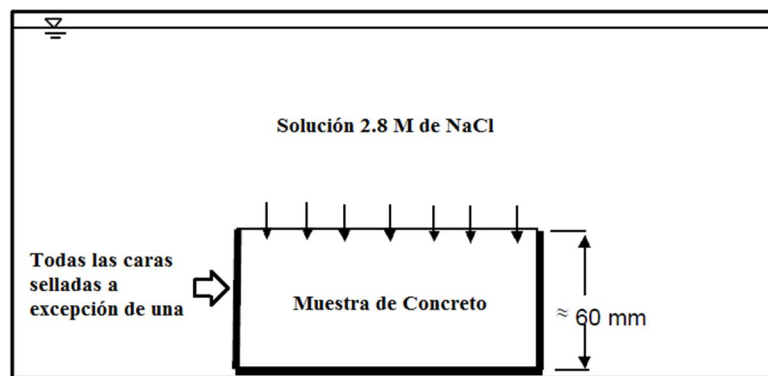


Figura 3.4. Montaje esquemático del ensayo de Bulk Diffusion.

La Figura 3.4 muestra el esquema básico del montaje del ensayo de bulk diffusion. En este ensayo se sumerge una muestra de concreto en una solución de 2.8 molar de NaCl durante 90 días. Al cabo de este tiempo se efectúan mediciones en la muestra para determinar el perfil de penetración del cloruro.

Datos de entrada

Se deben ajustar los variables de entrada en el modelo de la Universidad de Coventry, para simular adecuadamente las condiciones de un ensayo de migración. Las variables cambiadas respecto a las de los modelos de multi-especie #1 y #2 son principalmente:

- Voltaje aplicado: Por tratarse de un ensayo de difusión, la muestra no está sometida a una diferencia de potencial generada en el exterior. Por esta razón el voltaje aplicado es cero.
- Duración del ensayo: Como el transporte iónico sólo es generado por la diferencia de concentraciones entre la solución que rodea la muestra y la solución de poros en el concreto, se necesita de meses para que el perfil de penetración presente una tendencia y sea apreciable. Para este caso se colocará el número de horas equivalente a 4 meses.
- Concentración de cloruro y sodio: Se coloca la indicada en el estándar del ensayo de Bulk Diffusión: 2.8 molar, cantidad que es equivalente a 2800 moles/m³.
- Coeficiente de difusión del cloruro: Los coeficientes de difusión dependen en gran medida del ensayo que se utilice para medirlos. Es así como un solo valor de coeficiente de difusión no puede describir satisfactoriamente los perfiles encontrados, bajo condiciones diferentes. En general para un ensayo de difusión los coeficientes de difusión encontrados suelen ser de menor valor que los de un ensayo donde se aplique un voltaje externo, por esta razón se adopta un valor para el coeficiente de difusión del cloruro un orden de magnitud menor.
- Volumen de la celda: Se hace corresponder al volumen de solución en que se encuentra sumergida la muestra.

De otra parte, las demás variables de entrada conservan los valores de los modelos #1 y #2.

IÓN	Valencia z	Coeficiente Dif. Int. D [m2/s]	Concentración mol/m3 (en liquido)			Factor de fijación
			Negativo	Muestra	Positivo	
Hidroxilo	-1	1.60E-10	0	2.40E+02	300	0.19
Cloruro	-1	3.00E-11	2800	4.71E-15	0	0.30
Sodio	1	4.00E-11	2800	7.92E+01	300	0.19
Potasio	1	9.00E-12	0	1.61E+02	0	0.19
Anión	1	0	0	0.00E+00	0	0.19
		Electroneutrality	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

Figura 5.26. Interfaz #1 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo Multi-especie #3

Divisiones de la muestra	100
No. De iones	5
Corregir Voltaje (si=1; no=0)	0
Tiempo entre pasos [s]	1
Voltaje aplicado [V]	0
Longitud de la muestra [m]	0.10
Radio de la muestra [m]	0.05
Temperatura [K]	291
Duración del ensayo [hr]	2880
Porosidad	0.19
Volumen de celda [m3]	1.00E+00
Factor de pérdida de calor	0.30

Figura 5.27. Interfaz #2 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo Multi-especie #3

Las Figuras 5.26 y 5.27 muestran los valores de datos de entrada tomadas para el procesamiento del modelo de multi-especie #3.

Datos de salida

Después de la ejecución de la rutina de la Universidad de Coventry se encuentran los resultados para los parámetros seleccionados.

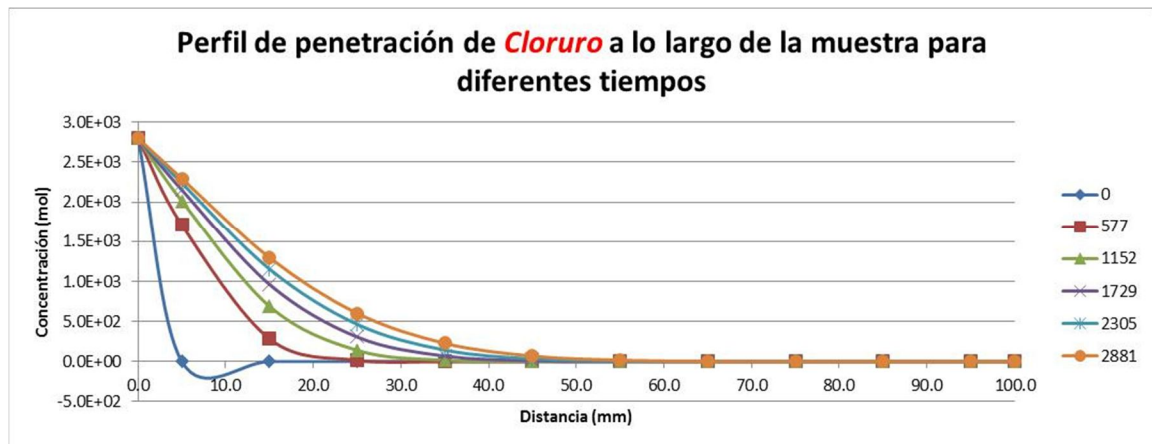


Figura 5.28. Perfil de penetración ión cloruro modelo de multi-especie #3.

La Figura 5.28 muestra el perfil de penetración para el ión cloruro a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Para este caso en particular se muestra una penetración que sigue una tendencia similar a las curvas teóricas correspondientes a las descritas por las soluciones analíticas de la segunda ley de Fick.

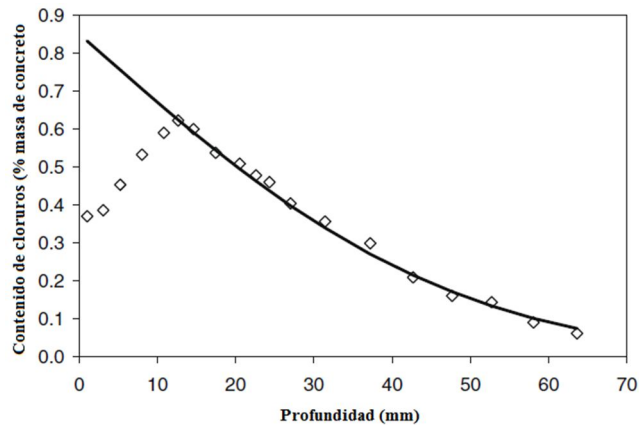


Figura 3.4 Perfil típico de penetración de cloruros (Ecuación 3.4)

La figura 3.4 muestra en línea continua el perfil teórico de penetración del ión cloruro resolviendo las ecuaciones de las leyes de Fick. Los puntos indican una medición típica de los valores de concentración real.

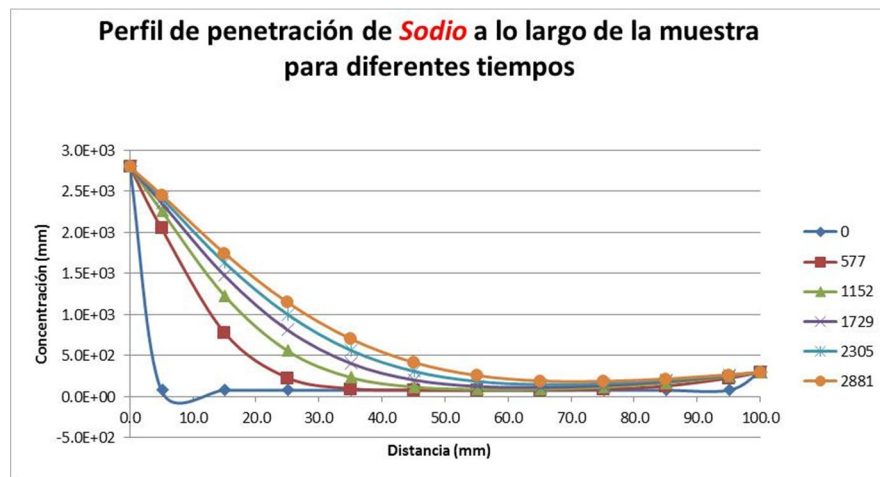


Figura 5.29. Perfil de penetración para el ión cloruro. Modelo de multi-specie #3

La figura 5.29 muestra el perfil de penetración del ión sodio. Este perfil tiene una tendencia similar a la del ión cloruro, con curvas crecientes en el tiempo del valor de la concentración a lo largo de la muestra.

Cabe anotar que los valores de concentración de los iones sodio y cloruro para el modelo #3 son significativamente menores que las de los modelos #1 y #2 debido a la concentración inicial de cada uno de ellos. En el modelo #3 que solo se presenta el transporte de especies iónicas se da principalmente por la existencia de un gradiente químico, esto es diferencias entra las concentraciones.

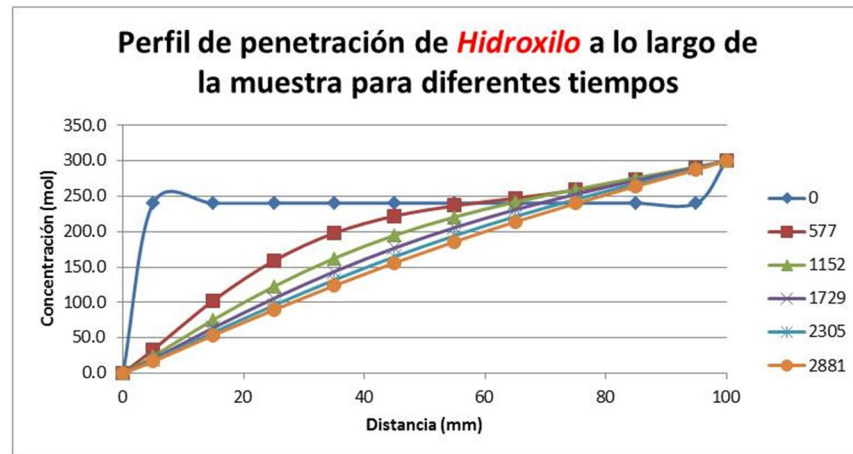


Figura 5.30. Perfil de penetración del ión hidroxilo. Modelo de multi-especie #3

En la Figura 5.30 se muestra el perfil de penetración para el hidroxilo con el modelo de multi-especie #3. En estas grafica se puede notar que la concentración del hidroxilo tiene un valor constante a lo largo de la muestra para en tiempo cero. Para instantes de tiempo diferentes a cero, se aprecia una disminución de la concentración, desde el lado de la celda negativa hacia la positiva. Esta tendencia de los valores de concentración indican que el ión hidroxilo experimenta una difusión hacia el exterior de la muestra. En el modelo #2 de multi-especie también se apreciaba esta misma tendencia de transporte hacia el exterior de la muestra. Para las condiciones planteadas en el modelo #2 el ión hidroxilo salía completamente de la muestra.

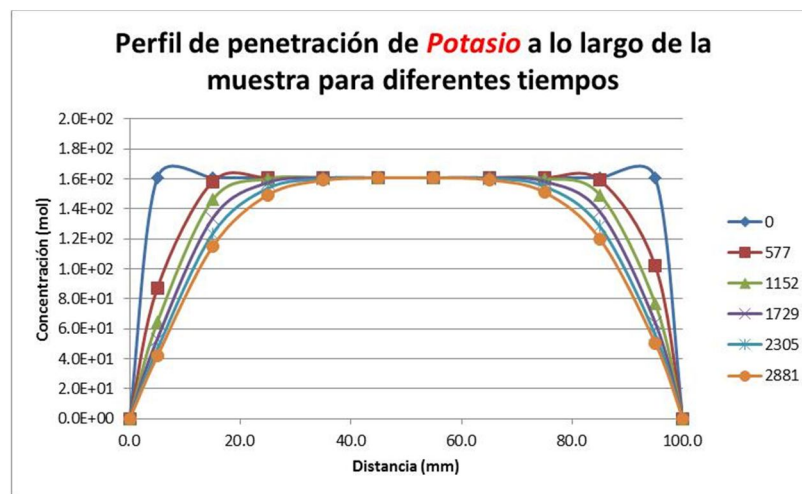


Figura 5.31. Perfil de penetración del ión potasio. Modelo de Multi-especie #3

La Figura 5.31 muestra el perfil de penetración del ión potasio. Este perfil presenta la misma tendencia del perfil encontrado con el modelo #2. En ambos perfiles la concentración es máxima en los puntos interiores y disminuye en la vecindad de las celdas.

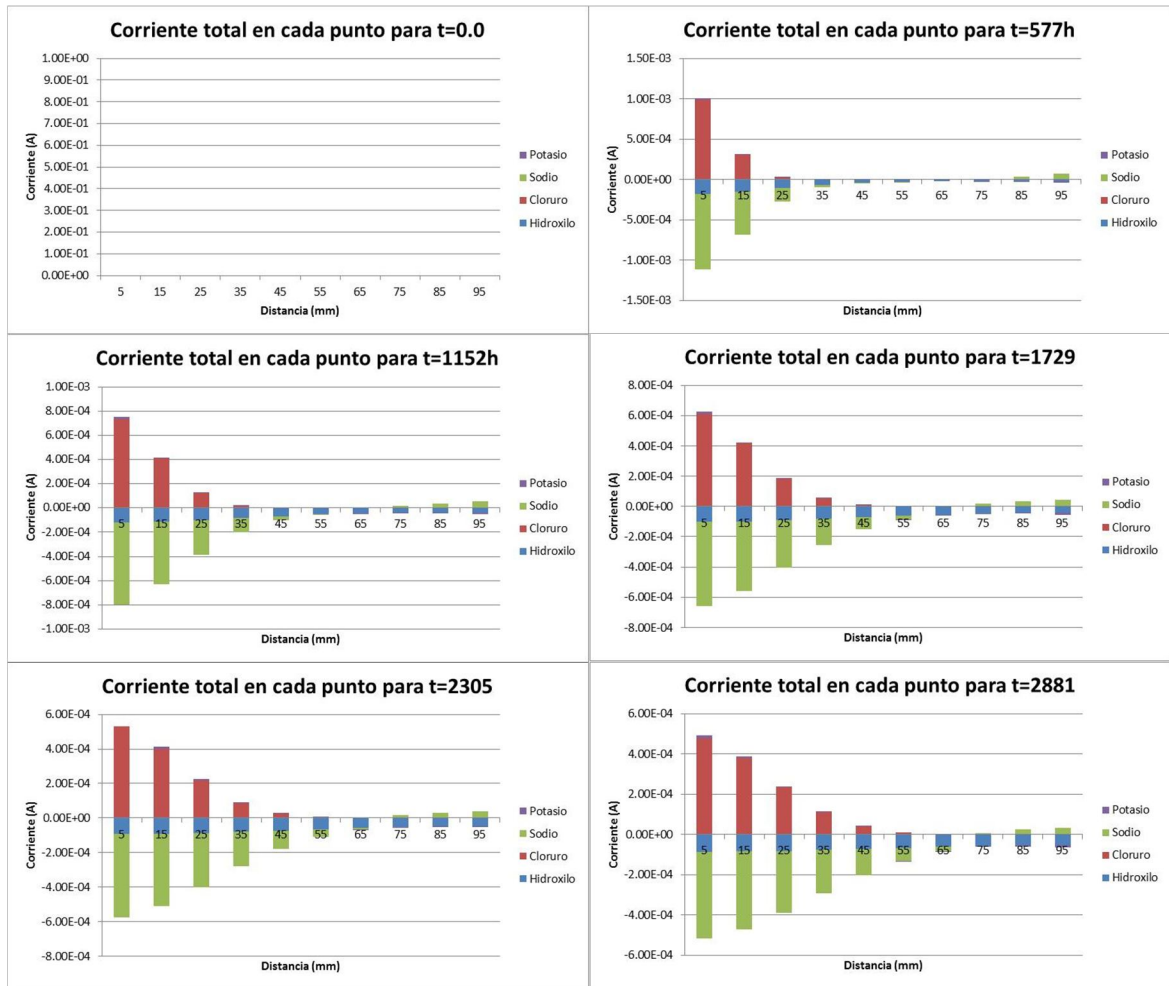


Figura 5.32. Variación de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Modelo de multi-especie #3.

La figura 5.32 muestra los valores de corriente a lo largo de la muestra para diferentes instantes de tiempo. En el instante de $t=0s$ la corriente es cero en la muestra, y empieza a tener crecer desde el valor de cero a medida que las concentraciones de los iones aumentan.

Los valores de corriente aumentan principalmente por el aumento de la concentración del ión cloruro, sin embargo como no se hace la corrección de voltaje los valores de corriente en la muestra no se mantienen constantes en diferentes puntos de la muestra para iguales instantes de tiempo.

En este modelo el concepto de potencial de membrana no tiene significado físico y su magnitud es cero pues no se genera una diferencia en de potencial generada desde el exterior de la muestra.

Sin embargo, como se mencionó en el modelo #1 en el cual tampoco se cumplía el principio de electroneutralidad, la variación de la corriente para diferentes puntos para el mismo instante de tiempo, significaría que dentro de la muestra se genera carga eléctrica, lo cual no es consistente físicamente.

5.2.5. Modelo de multi-especie #4

Para este modelo se estudia la misma muestra del modelo de multi-especie #3, es decir una simulación del ensayo de Bulk Diffusion. Para este propósito se utilizará el procedimiento de la Universidad de Coventry, tal como se utilizó en el modelo de multi-especie #3, salvo que en esta ocasión se hará que se corrija el voltaje en cada iteración en cumplimiento de la ley de las corrientes de Kirchhoff.

Datos de entrada

Para este modelo se toma las mismas variables correspondientes a las del ensayo de difusión, pero a la variable que controla que el procedimiento efectúe la corrección por voltaje se le asigna un valor 1, con lo cual este ajuste tendrá lugar.

IÓN	Valencia z	Coeficiente Dif. Int. D [m ² /s]	Concentración mol/m ³ (en líquido)			Factor de fijación
			Negativo	Muestra	Positivo	
Hidroxilo	-1	1.60E-10	0	2.40E+02	300	0.19
Cloruro	-1	3.00E-11	2800	4.71E-15	0	0.30
Sodio	1	4.00E-11	2800	7.92E+01	300	0.19
Potasio	1	9.00E-12	0	1.61E+02	0	0.19
Anión	1	0	0	0.00E+00	0	0.19
Electroneutrality			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

Figura 5.33. Interfaz #1 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo Multi-especie #4

Divisiones de la muestra	100
No. De iones	5
Corregir Voltaje (si=1: no=0)	1
Tiempo entre pasos [s]	1
Voltaje aplicado [V]	0
Longitud de la muestra [m]	0.10
Radio de la muestra [m]	0.05
Temperatura [K]	291
Duración del ensayo [hr]	2880
Porosidad	0.19
Volumen de celda [m ³]	1.00E+00
Factor de pérdida de calor	0.30

Figura 5.34. Interfaz #2 Voltaje de Control. Datos de entrada modelo Multi-especie #4

Las figuras 5.33 y 5.34 muestran los parámetros de entrada para el análisis del modelo de multi-especie #4. Como se ve en las dos interfaces, los valores corresponden a los del

modelo de multi-especie #3, salvo por la variable que controla la corrección de voltaje la cual tiene en este caso un valor de 1 para que el procedimiento efectúe el ajuste.

Datos de salida

Después de la ejecución de la rutina de la Universidad de Coventry se encuentran los resultados para los parámetros seleccionados.

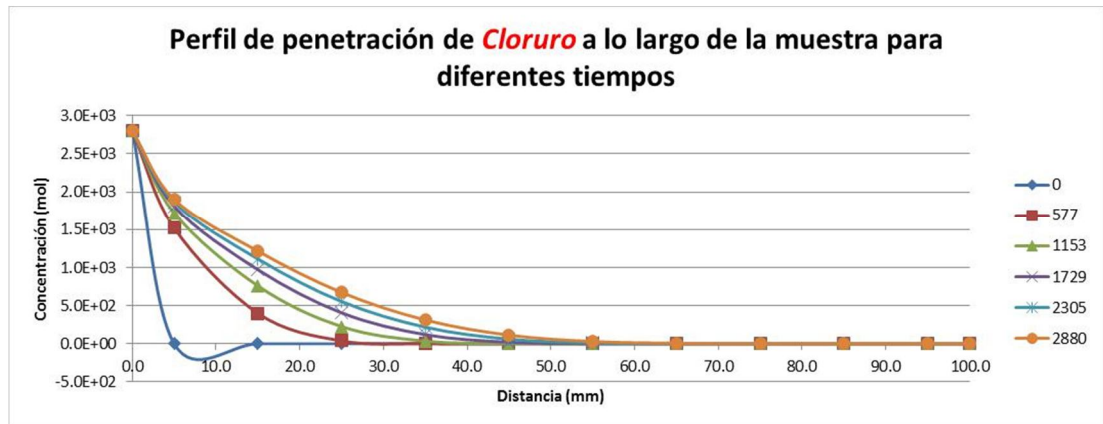


Figura 5.35. Perfil de penetración ión cloruro modelo de multi-especie #4.

El perfil de penetración del ión cloruro mostrado en la Figura 5.35 presenta una tendencia similar a la encontrada en el modelo #3 y al igual que en el perfil del modelo de multi-especie #3, la familia de curvas sigue la tendencia teórica de penetración para el caso de transporte por migración.

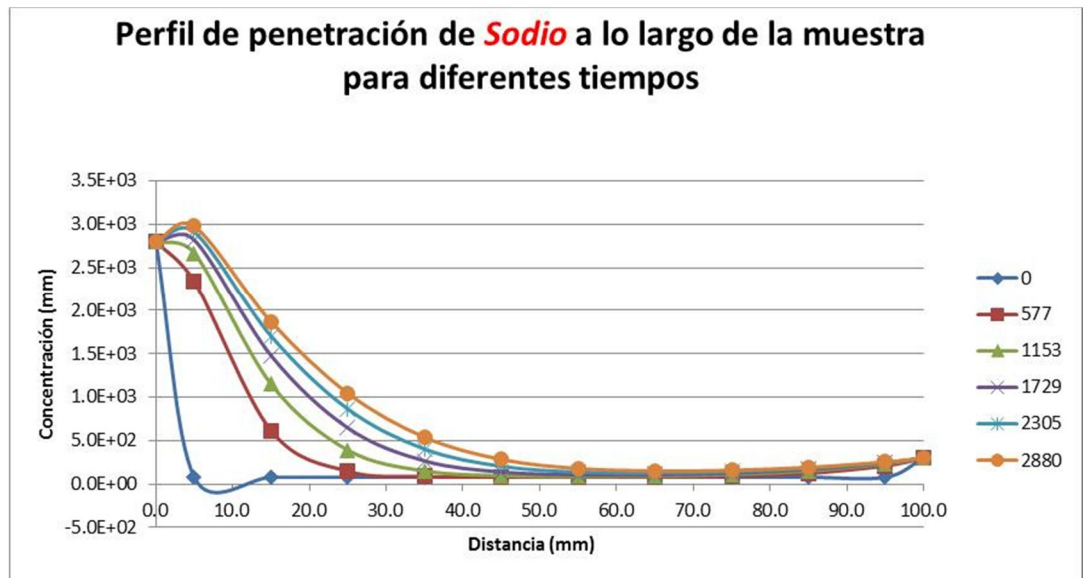


Figura 5.36. Perfil de penetración ión cloruro modelo de multi-especie #4.

La Figura 5.36 muestra el perfil de concentración del ión sodio. En este caso se observa que la concentración de este ión sigue una tendencia de concentraciones crecientes, similar a la encontrada en el modelo #3. Sin embargo, existe un incremento de la concentración para los instantes de tiempo cercanos a la finalización del ensayo en las vecindades de la celda negativa, es decir de la cara de la muestra expuesta al exterior.

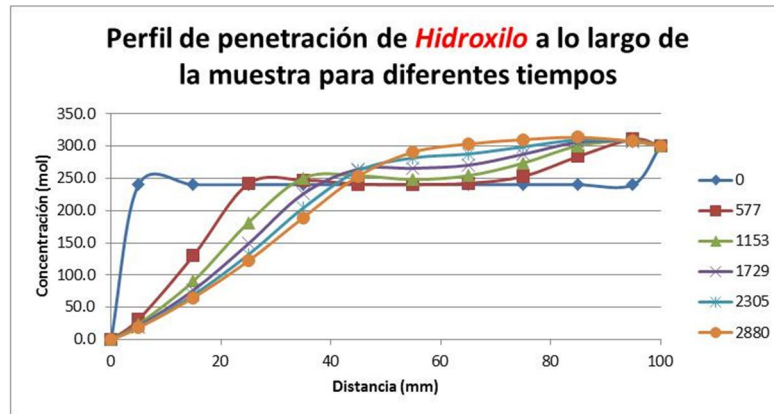


Figura 5.37. Perfil de concentración del ión hidroxilo modelo de multi-especie #4.

La Figura 5.37 muestra el perfil de concentración del ión hidroxilo. La concentración de este ión es creciente en la muestra en sentido de la celda positiva a la negativa, es decir que existe un tránsito iónico desde el interior de la muestra hacia el exterior. En comparación con el perfil de este mismo ión en el modelo #3, se puede ver que la familia de curvas de este modelo no se presenta un descenso en los valores de concentración en las vecindades de la celda positiva, sino que la concentración que existe en la celda positiva en el instante cero se extiende completamente a los puntos interiores de la muestra.

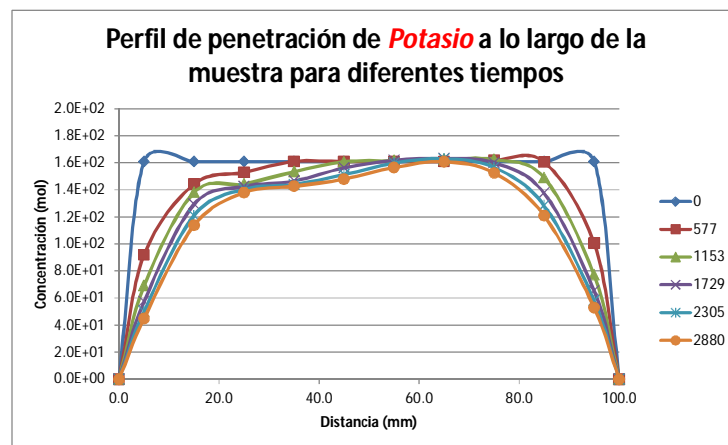


Figura 5.38. Perfil de concentración del ión potasio modelo de multi-especie #4

El perfil de penetración para el ión potasio del modelo de multi-especie #4 que se muestra en la Figura 5.38, es similar a la tendencia de las curvas de concentración encontradas para

el mismo ión en el modelos de multi-especie #3, sin embargo se alcanza a apreciar cierta tendencia a la disminución en los valores de concentración para los instantes de tiempo cercanos a la finalización del ensayo.

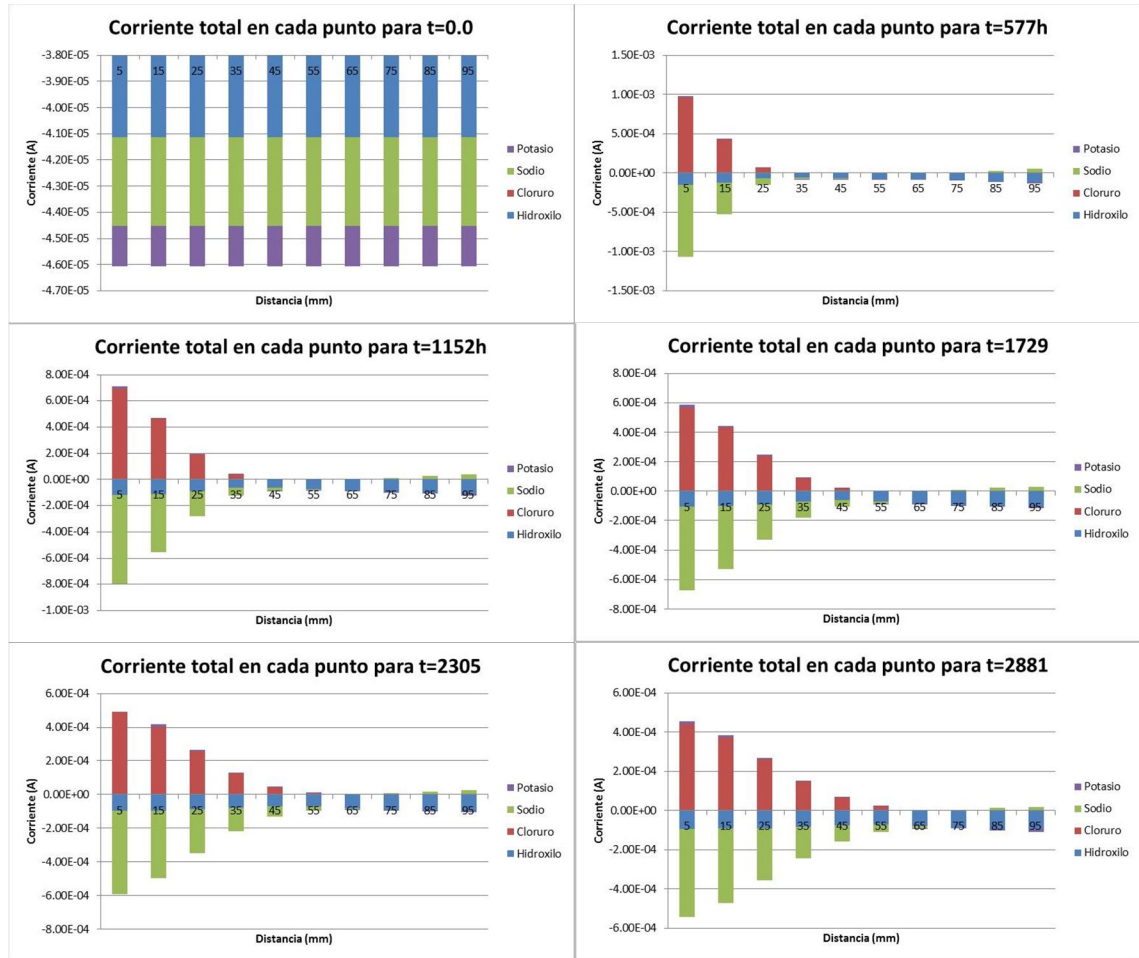


Figura 5.39. Variación de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes tiempos. Modelo de muti-especie #4.

En la Figura 5.39 se muestra un conjunto de gráficas de la corriente a lo largo de la muestra para diferentes instantes de tiempo para el modelo de multi-especie #4. En este caso se puede ver que los valores de corriente no son los mismos para diferentes puntos en un mismo instante de tiempo. Sin embargo, al tener en cuenta los valores negativos de corriente que aparecen y sumarlos algebraicamente, los valores de corriente si son constantes en toda la muestra para cada instante de tiempo. Los valores de corriente negativos no tienen significado físico alguno, sin embargo el modelo encuentra esta solución, matemáticamente consistente con la ley de las corrientes de Kirchoff pero como se dijo, no tiene sentido físico.

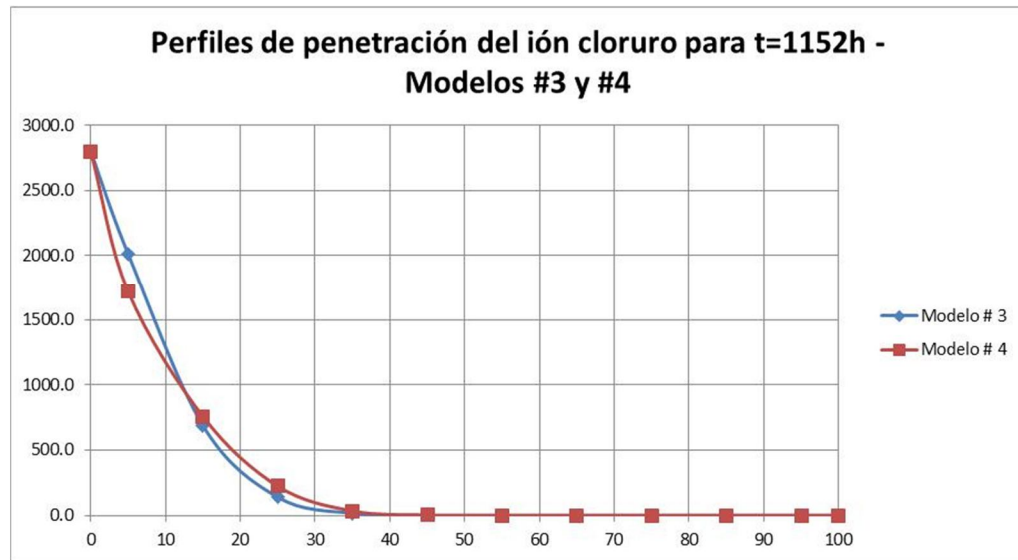


Figura 5.40. Perfiles de penetración de cloruros para t=1152h - Modelos #1 y #2

La Figura 5.40 presenta los perfiles de penetración del ión cloruro obtenidos con el modelo de multi-especie para el modelo #3 que no corrige el voltaje y para el modelo #4 que si lo hace. La incidencia en este caso es apenas apreciable. La incidencia de la corrección de voltaje es más alta en los modelos de ensayos de migración donde se aplica u voltaje externo.

Capítulo 6

Validación experimental

En este capítulo se resumen los resultados de un programa experimental propuesto con el fin de comparar datos obtenidos en laboratorio con los conseguidos mediante la modelación numérica de estos ensayos. El objeto de los ensayos es obtener datos que sirvan para ajustar los parámetros con los cuales se ejecuta la rutina de modelación para una experiencia determinada. Para la reproducción de los ensayos de forma numérica se utilizará el procedimiento de la Universidad de Coventry, denominado Voltaje de Control expuesto en el capítulo anterior.

6.1. Caracterización y ensayos realizados

El programa experimental propuesto contempla tres ensayos de penetración de cloruros:

- RCPT (ASTM 1991)
- NT-BUILD 492 (NordTest 1999)
- Bulk Diffusion (NordTest 1995)

Las muestras ensayadas son morteros de concreto de peso normal con las siguientes propiedades de mezcla:

- Relación Agua / Cemento: 0.55
- Relación Arena / Cemento: 2.75

Los tres ensayos que se proponen son ampliamente utilizados en los medios académico, tecnológico e industrial y sobre ellos existe una extensa bibliografía. Las muestras para ensayar son morteros debido a que se tiene el propósito de simplificar los ensayos debido a la gran cantidad de variables de entrada involucradas en la ejecución de modelo de multi-especie utilizado. Una muestra de concreto de mortero puede ser descrita con mayor facilidad desde el punto de vista de la modelación numérica. De los ensayos propuestos, el RCPT y el NT-BUILD 492 son de tipo eléctrico donde el mecanismo principal de transporte iónico es la migración por la presencia de un gradiente eléctrico o diferencia de

potencial, inducida desde el exterior. De otra parte, el ensayo NT-BULID 443 conocido como Bulk Diffusion Test es un ensayo donde el transporte iónico se debe principalmente a la presencia de un gradiente químico, es decir una diferencia entre las concentraciones de los iones.

6.1.1. Preparación de muestras y programación de los ensayos

Se prepararon 13 probetas con forma cilíndrica de 10cm de diámetro y 20cm de longitud, se preparó la mezcla y se fundieron las probetas todas el mismo día. Al día siguiente se desencoformó y se sumergieron totalmente en un tanque de agua.

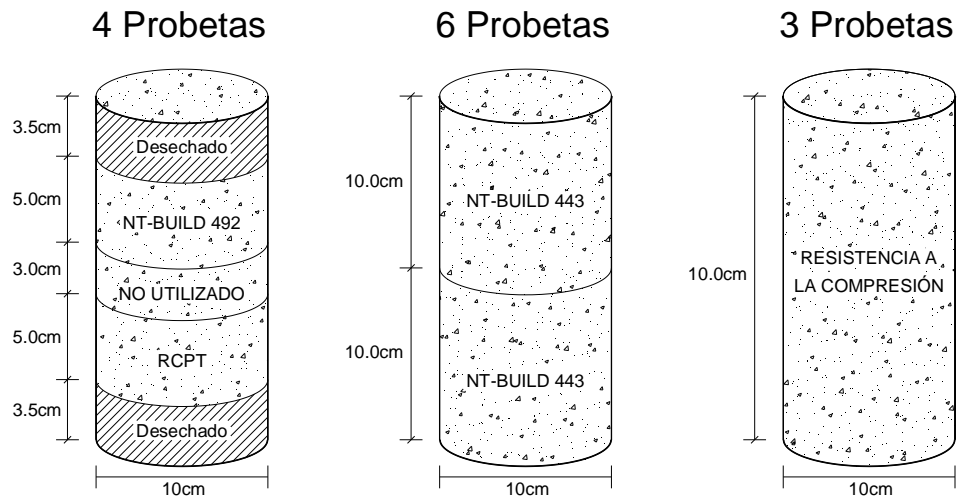


Figura 6.1. Dimensiones y número de probetas para cada ensayo realizado

La Figura 6.1 muestra la división de las probetas originales en secciones más pequeñas para conformar el grupo de muestras que serán ensayadas.

6.2. Procedimiento de medición de cloruros totales

Para los tres ensayos propuestos se medirá la concentración de cloruros totales en la muestra al finalizar cada ensayo. La medición de cloruros totales se realizó de acuerdo al estándar C1152 del ASTM (ASTM 1990).

Básicamente lo que plantea este procedimiento es tomar muestras denominados puntos a lo largo de la probeta ensayada y disolverlas en ácido. Cuando las muestras de los puntos se disuelven en ácido todos los cloruros, los libres y los fijos en la matriz cementicia pueden ser medidos. A continuación se presenta una descripción del procedimiento de medición de cloruros totales.

6.2.1. Estándar ASTM C1152

Este procedimiento, o alguna de sus variantes, se utilizan para medir los cloruros totales en una muestra de concreto. Por cloruros totales se debe entender aquellos que están libres en la fase acuosa presente en los poros del concreto y los cloruros que se encuentran fijos en la fase sólida de a muestra de concreto. Para poder medir los cloruros totales se debe disolver la fase sólida en ácido. De manera análoga, existe un procedimiento estandarizado en el cual las muestras son disueltas en agua, con los cual se miden solamente los cloruros libres (ASTM 1992).

Reactivos

- Cloruro de sodio, NaCl.
- Nitrato de plata, AgNO_3 solución estándar
- Cloruro de potasio, KCl.
- Naranja de metilo
- Ácido nítrico HNO_3 (1:1)
- Peróxido de Hidrógeno H_2O_2 .

Equipo

- Titulador electrónico
- Electrodo de ión selectivo

Procedimiento de titulación

A continuación se expone de manera general el procedimiento de titulación de cloruros

- Pesar 10gr de la muestra y transferirla a un vaso de precipitado de 250ml.



Figura 6.2. Pesado de la muestra Ensayo típico C1152.

- Dispersar la muestra con 75ml de agua
- Poco a poco agregar 25ml de ácido nítrico rompiendo los grumos que se puedan formar.

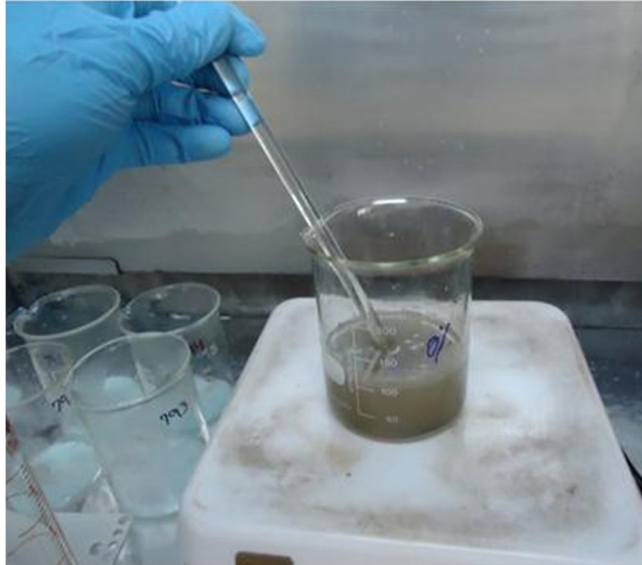


Figura 6.3. Ensayo C1152. Agregar 25 ml de ácido nítrico.

- Si el olor a sulfuro es muy fuerte, agregar 3ml de peróxido de hidrógeno.
- Añadir 3 gotas de naranja de metilo.



Figura 6.4. Ensayo C1152. Agregar 3 gotas de naranja de metilo.

- Cubrir el vaso de precipitado con un vidrio y dejar reposar 1 o 2 minutos.
- Si la solución por encima de los sólidos no es de color rosa, agregar gota a gota ácido nítrico, hasta obtener un color rosado o rojizo.

- Calentar el vaso de precipitado y dejar que hierva por 10 segundos.



Figura 6.5. Ensayo C1152. Calentar la muestra y dejarla hervir por 10 segundos.

- Dejar enfriar y filtrar la muestra por medio de una bomba de vacío y papel filtro.



Figura 6.6. Ensayo C1152. Embudo, matraz y bomba de vacío para el filtrado de la muestra



Figura 6.7. Ensayo C1152. Filtrado de la muestra.

- Enfriar el filtrado a temperatura ambiente. El volumen del filtrado no debe exceder 175ml.
- Agregar 2.0ml de solución de 0.05N NaCl al vaso de la muestra enfriada.
- Colocar el filtrado de la muestra en el titulador electrónico para tomar la lectura de la concentración de cloruros totales.



Figura 6.8. Ensayo C1152. Medición de cloruros totales mediante el titulador electrónico.

La lectura de la concentración de cloruros libres se puede hacer directamente en el titulador electrónico, este ya tiene programadas las ecuaciones del estándar C1152 para entregar la concentración en porcentaje en masa.

Este procedimiento se aplica a las muestras obtenidas de los tres ensayos propuestos, con el fin de graficar el perfil de penetración de cloruros en la muestra.

6.3. NT-BUILD 492

El ensayo de NT-Build 492 es un ensayo de migración, cuyo montaje está explicado en el estándar del Nordtest correspondiente (NordTest 1999). A continuación se muestra Figura 3.10 muestra el esquema básico del montaje para el ensayo del NT-Build 492.

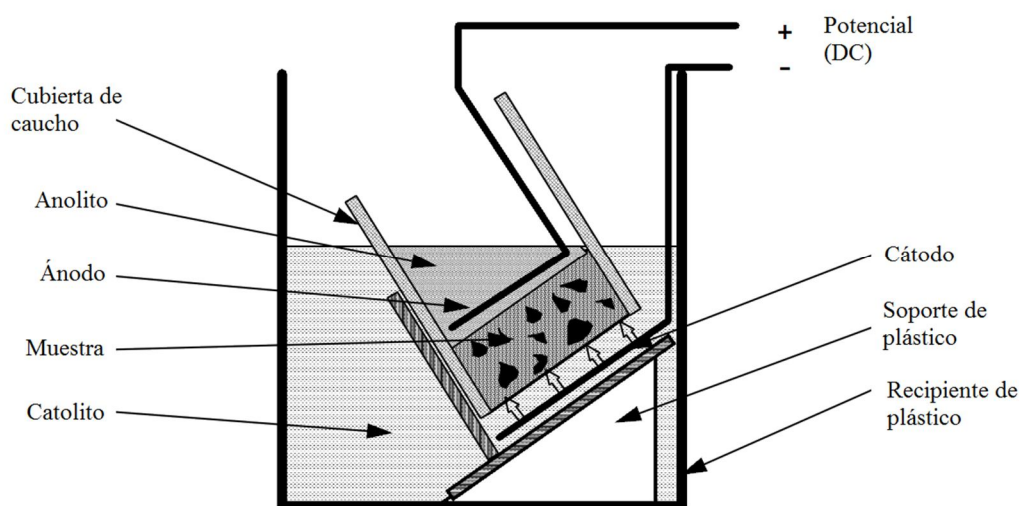


Figura 6.9 Montaje esquemático del ensayo NT Build 492

6.3.1. Reactivos y equipo

Los siguientes son los reactivos utilizados en el ensayo NT Build 492:

- Hidróxido de Calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$:
- Cloruro de Sodio, NaCl . Es el catolito concentrado al 10% en masa en agua destilada.
- Hidróxido de Sodio, NaOH . Se utiliza como anolito a una concentración de 0.3N.-
- Nitrato de plata, AgNO_3 . Se utiliza para identificar por inspección visual el perfil de penetración de cloruros al interior de la muestra.

El equipo básico para realizar el ensayo es:

- Fuente eléctrica con capacidad de generar una diferencia de potencial de hasta 60V.

- Voltímetros.
- Contenedor y bomba de vacío con capacidad de 5kPa.
- Botella con atomizador.
- Regla.

6.3.2. Procedimiento del ensayo NT Build 492

A continuación se presenta un resumen del procedimiento del montaje del ensayo de NT Build 492.

- Preparación de las muestras: Se deben introducir las muestras a ensayar en un contenedor conectado a una bomba de vacío. La cámara de vacío debe contener agua con hidróxido de calcio en su punto de saturación.
- Montaje de las muestras: Se ensayan tres muestras con forma cilíndrica de 10cm de diámetro y 5cm de largo. Cada una de estas muestras se recubre en sus caras laterales con una manguera flexible que es ajustada mediante un par de abrazaderas. La manguera que rodea la muestra debe estar suficientemente fija para impedir el paso de líquido desde el anolito hacia el catolito.



Figura 6.10. Montaje NT Build 492. Disposición de las muestras. Vista posterior

Las muestras deben estar conectadas en paralelo a una fuente de voltaje, para asegurar que por ellas la diferencia de voltaje es la misma.



Figura 6.11. Montaje NT Build 492. Disposición de las muestras. Vista frontal



Figura 6.12. Montaje NT Build 492. Muestras conectadas en paralelo.

En la Figura 6.12 se aprecia el montaje completo del ensayo NT Build 492, en el cual se pueden ver las muestras conectadas en paralelo a la fuente.

- Una vez completado el montaje se aplica una diferencia de potencial de 30V y se toma la lectura de corriente en las muestras. Dependiendo del valor de la corriente inicial se establece la duración del ensayo y la diferencia de potencia a la cual estarán sometidas las muestras.

Initial current I_{30V} (with 30 V) (mA)	Applied voltage U (after adjustment) (V)	Possible new initial current I_0 (mA)	Test duration t (hour)
$I_0 < 5$	60	$I_0 < 10$	96
$5 \leq I_0 < 10$	60	$10 \leq I_0 < 20$	48
$10 \leq I_0 < 15$	60	$20 \leq I_0 < 30$	24
$15 \leq I_0 < 20$	50	$25 \leq I_0 < 35$	24
$20 \leq I_0 < 30$	40	$25 \leq I_0 < 40$	24
$30 \leq I_0 < 40$	35	$35 \leq I_0 < 50$	24
$40 \leq I_0 < 60$	30	$40 \leq I_0 < 60$	24
$60 \leq I_0 < 90$	25	$50 \leq I_0 < 75$	24
$90 \leq I_0 < 120$	20	$60 \leq I_0 < 80$	24
$120 \leq I_0 < 180$	15	$60 \leq I_0 < 90$	24
$180 \leq I_0 < 360$	10	$60 \leq I_0 < 120$	24
$I_0 \geq 360$	10	$I_0 \geq 120$	6

Figura 6.13. Valores de voltaje a y duración del ensayo en función del voltaje y corriente inicial.

La figura 6.13 muestra una tabla con valores de ajuste del voltaje al cual estarán sometidas las muestras durante todo el ensayo. El voltaje inicial que se aplica siempre es 30V y la tabla de la Figura 6.13 esta calibrada para este voltaje inicial estandarizado. Dependiendo en que rango se encuentre el valor de la corriente inicial en las muestras, I_0 , se ajusta el voltaje y se establece el tiempo de duración del ensayo.



Figura 6.14. Montaje NT Build 492. Lectura de la corriente inicial, I_0 .

La Figura 6.14 muestra la lectura de la corriente I_0 , en el momento en que se aplica la diferencia de potencial estandarizada de 30V. El valor de corriente inicial es:

$$I_o = 60mA$$

De acuerdo a la tabla de la Figura 6.13, para un valor del 60mA de corriente inicial, se debe someter la muestra una diferencia de potencial constante de 25V y el ensayo tendrá una duración de 24 horas.

- Se someten las muestras a la diferencia de potencial indicada en la Figura 6.13 y se deja el ensayo en progreso durante el tiempo también indicado por la Figura 6.13, en este caso 24 horas.
- Al cabo del tiempo de ejecución del ensayo se desconecta la fuente y se desmontan las muestras.
- Se fallan las muestras por la mitad por medio de una prensa.



Figura 6.15. Montaje NT Build 492. Muestras falladas al finalizar el ensayo.

- Se rocía la cara recién expuesta de las muestras por medio de una botella con atomizador con nitrato de plata concentrado 0.1M. Los cloruros al interior de la muestra reaccionan con el nitrato de plata formando una capa de tonalidad azul o violeta, haciendo que el perfil de penetración de cloruros sea reconocible por inspección visual.

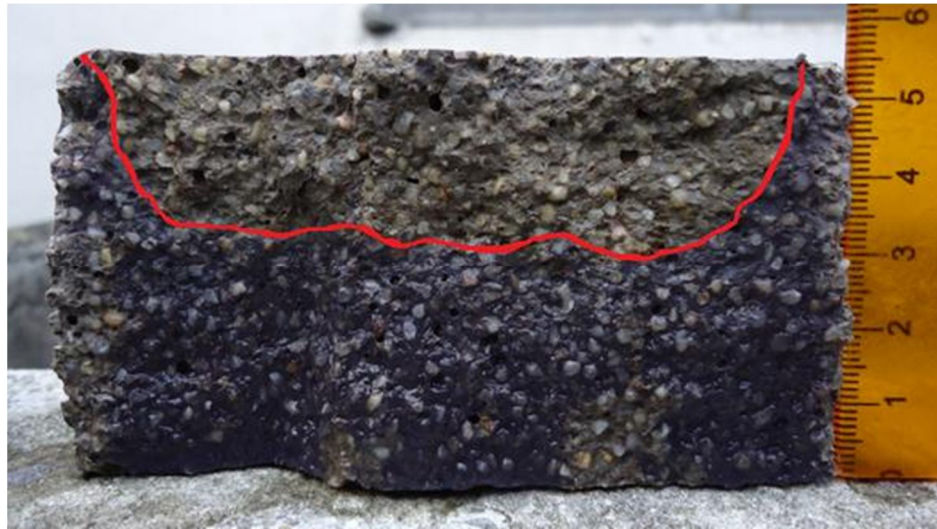


Figura 6.16. Ensayo NT Build 492. Muestra con frente de avance de cloruros identificable por reacción con nitrato de plata.

La Figura 6.16 muestra un como el perfil de penetración de cloruros es evidente instantes después de rociar la muestra con solución 0.1M de nitrato de plata. La línea roja representa el frente de avance de los cloruros.

- Una vez se tiene identificado el perfil de penetración de cloruros visualmente, se toman 7 medidas cada 10mm de cuanto ha penetrado el cloruro en la muestra, tal como lo muestra el siguiente esquema:

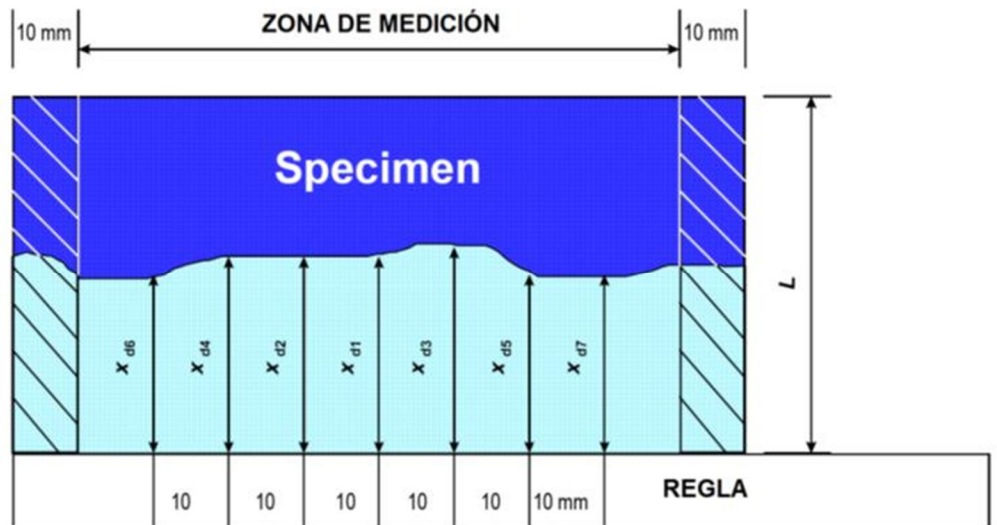


Figura 6.17. Ensayo NT Build 492. Localización de las 7 mediciones de penetración del perfil de cloruros.

- Cuando se tienen las 7 mediciones se aplica al siguiente ecuación dada por el estándar del ensayo, para obtener el coeficiente de difusión para el estado no estacionario:

$$D_{ne} = \frac{0.0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde,

D_{ne} : Coeficiente de difusión para el estado no estacionario [m^2/s]

T: Promedio de las temperaturas inicial y final [C]

U: Voltaje aplicado durante el ensayo [V]

t: Duración del ensayo [h]

x_d : Promedio de las mediciones de penetración, x_i [mm]

L: Longitud de la muestra [m]

El estándar NT Build 492 contempla el ensayo hasta aquí, sin embargo se puede continuar midiendo la concentración de cloruros para diferentes puntos dentro de la muestra.

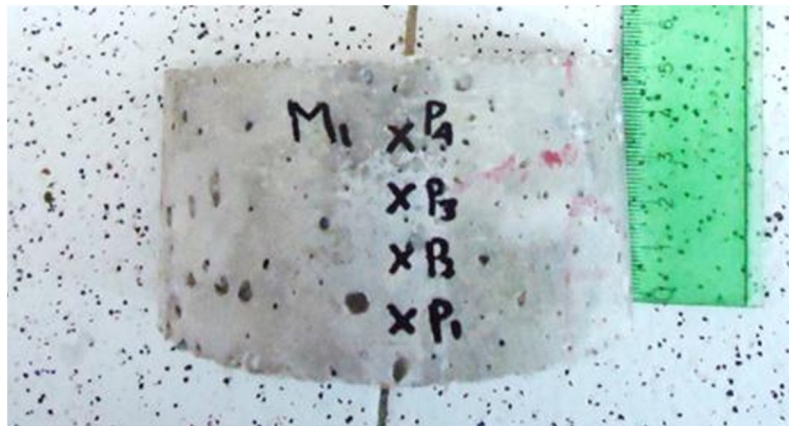


Figura 6.18. Ensayo NT Build 492. Identificación de puntos para tomar muestras para medición de cloruros.

La Figura 6.18 muestra un esquema de identificación típico de puntos para la toma de muestras para la posterior medición de cloruros.



Figura 6.19. Toma de muestras mediante un taladro de árbol.

La Figura 6.19 muestra la disposición para la toma de muestras sobre una probeta que ha sido ensayada. Cada línea representa una profundidad diferente en el sentido del ingreso de los cloruros y están separadas cada 10mm.

Después de que se toman las muestras se aplica el procedimiento del ASTM C1152 de medición de cloruros totales.

6.3.3. Número de puntos tomados

Se ensayaron 3 probetas con el procedimiento de NT Build 492 y de cada una se tomaron 4 puntos distanciadas 10mm. En total se tomaron 12 puntos para aplicarles el procedimiento de ASTM C1152 de medición de cloruros totales.



Figura 6.20. Número total de muestras tomadas de las probetas del ensayo NT Build 492.

6.4. Ensayo RCPT

El ensayo del RCPT es de tipo eléctrico, donde el flujo de los iones es debido principalmente a un voltaje que se aplica desde el exterior y está estandarizado por el ASTM (ASTM 1991). Está ampliamente difundido debido a su relativamente fácil implementación y rapidez con la que entrega resultados. El RCPT establece una diferencia de potencial en la muestra y mide la corriente total que pasa por la muestra. Posteriormente asocia la cantidad de corriente que pasa a la calidad de la muestra vinculándola con su permeabilidad o resistencia al flujo iónico. Sin embargo el RCPT no ofrece resultados cualitativos; la clasificación que realiza de la calidad de la muestra solo es cualitativa.

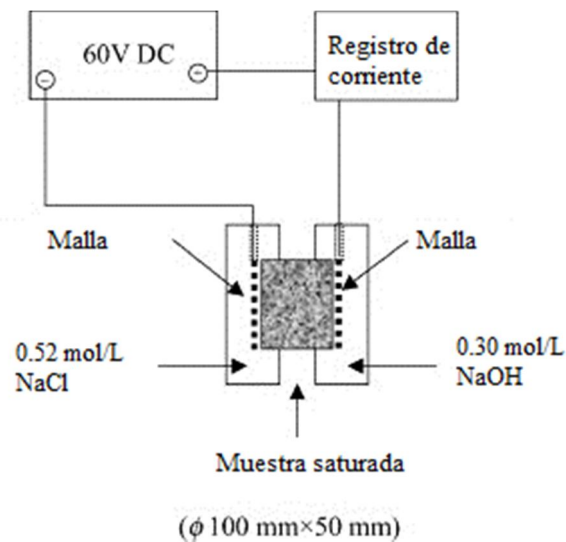


Figura 5.6 Esquema del ensayo RCPT

La figura 5.6 muestra el esquema básico del ensayo de RCPT.

6.4.1. Reactivos y equipo

Los reactivos utilizados en el ensayo de RCPT son:

- Cloruro de Sodio NaCl, 0.52mol/L.
- Hidróxido de sodio, NaOH 0.30 mol/L.

El equipo básica para realizar las mediciones es:

- Fuente de poder con capacidad de 60V.
- Computador conectado a la fuente de poder para registrar la corriente en el tiempo.
- Malla metálicas
- Celdas para contener el anolito y el catolito

6.4.2. Procedimiento de ensayo RCPT

Las muestras que se ensayan son cilíndricas de 100mm de diámetro y 50mm de longitud.

- Las muestras se ingresan en una cámara de vacío para saturarlas con agua destilada.
- Se realiza el montaje de la muestra en medio de las dos celdas con las soluciones anolíticas (NaOH) y catalíticas (NaCl).



Figura 6.21. Montaje del ensayo de RCPT

- El ensayo se ejecuta durante 6 horas con un voltaje constante de 60V. Al cabo de dicho tiempo el ensayo termina y en base a las lecturas de corriente en la muestra se clasifica la calidad de la muestra.
- El estándar C1202-12 que reglamenta este ensayo finaliza el procedimiento en este punto. Sin embargo, se pueden tomar puntos para medir la concentración del perfil de penetración.



Figura 6.22. Probetas de RCPT falladas para hacer la medición de puntos del perfil de penetración.

La Figura 6.22 muestra las probetas que se utilizaron en el ensayo de RCPT, después marcar el perfil con nitrato de plata AgNO_3 .

6.4.3. Número de puntos tomados

Se ensayaron 4 probetas de concreto y de cada una se tomaron 4 puntos, luego se prepararon para la titulación de acuerdo al estándar C1152.



Figura 6.23. Número total de muestras tomadas de las probetas del ensayo RCPT

6.5. Ensayo de Bulk Diffusion

Este ensayo es de solo difusión. El mecanismo de transporte se presenta solo por la diferencia en los valores de concentración. El ensayo se encuentra estandarizado por el Nordtest (NordTest 1995).

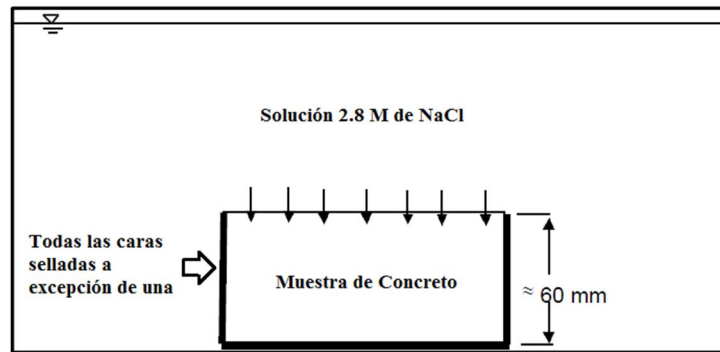


Figura 3.4 Montaje esquemático del ensayo de Bulk Diffusion.

En la Figura 3.4 se muestra un esquema del ensayo de Bulk Diffusion.

6.5.1. Reactivos y equipo

La puesta en marcha del ensayo Bulk Difusión es sencilla debido a que se permite que el cloruro ingrese por la diferencia en las concentraciones.

- Solución 2.8M de cloruro de sodio NaCl.
- Resina Epóxica para utilizar como sellante.

El equipo básico utilizado es:

- Recipiente para sumergir las muestras en su totalidad.
- Cámara y bomba de vacío para saturar las muestras.

6.5.2. Procedimiento de ensayo Bulk Diffusion (NordTest 1995)

- Se sellan las caras laterales y una cara de la sección circular de las probetas.
- Se saturan las muestras por medio de la cámara y la bomba de vacío.
- Se prepara la solución en agua destilada de 2.8M de NaCl y se sumergen las muestras totalmente en esta solución.



Figura 6.24. Ensayo de Bulk Diffusion

- Al cabo de 90 días las muestras se fallan por compresión para dejar expuesto el interior de la muestra.
- Se toman puntos de la muestra para realizar la medición de cloruros totales de acuerdo al procedimiento de ASTM C1152.

6.5.3. Número de puntos tomados

Se ensayaron 6 muestras y a cada uno se le toman 4 puntos, luego se tienen que hacer 24 puntos para titular de acuerdo al procedimiento de ASTM C1152.



Figura 6.25. Número total de muestras tomadas de las probetas del ensayo Bulk Diffusion

6.6. Resultados de los ensayos

A continuación se presentan los resultados de las mediciones realizadas sobre alas mueras de los tres ensayos propuestos. Básicamente los resultados son los valores de concentración obtenidos de la aplicación del procedimiento de medición de cloruros totales ASTM C1152 (ASTM 1990).

6.6.1. Resultados NT Build 492

Las siguientes son las muestras de cálculo del coeficiente de difusión de acuerdo al procedimiento del NT Build 492.

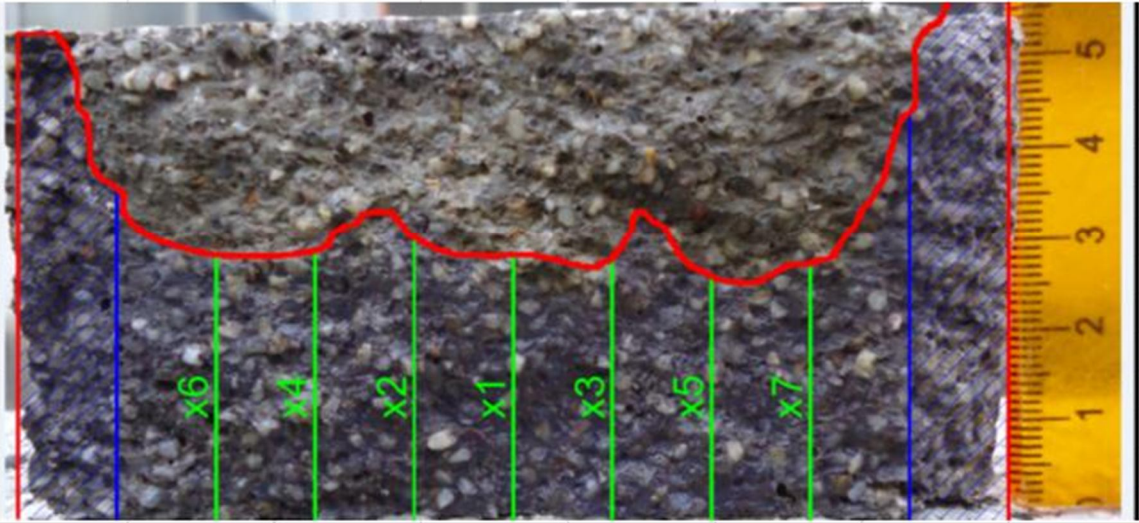
ENSAYO NORDTEST 492 - MUESTRA 1					
					
DATOS DE ENTRADA					
Perfil de penetración					
Punto	Distancia (mm)				
X _{d1}	27	U (V)	25	Voltaje aplicado	
X _{d2}	29	T (C)	22	Promedio de las temperaturas	
X _{d3}	27	L (mm)	50	Longitud de la muestra	
X _{d4}	28	t (h)	24	Duración del ensayo	
X _{d5}	25				
X _{d6}	27				
X _{d7}	26				
X_d	27				
		$D_{ne} = \frac{0.0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \times 10^{-12}$			
		D_{ne} (m²/s)	1.52E-11	Coefficiente de Difusión	

Figura 6.26. NT Build 492. Cálculo del coeficiente de difusión para la muestra No. 1

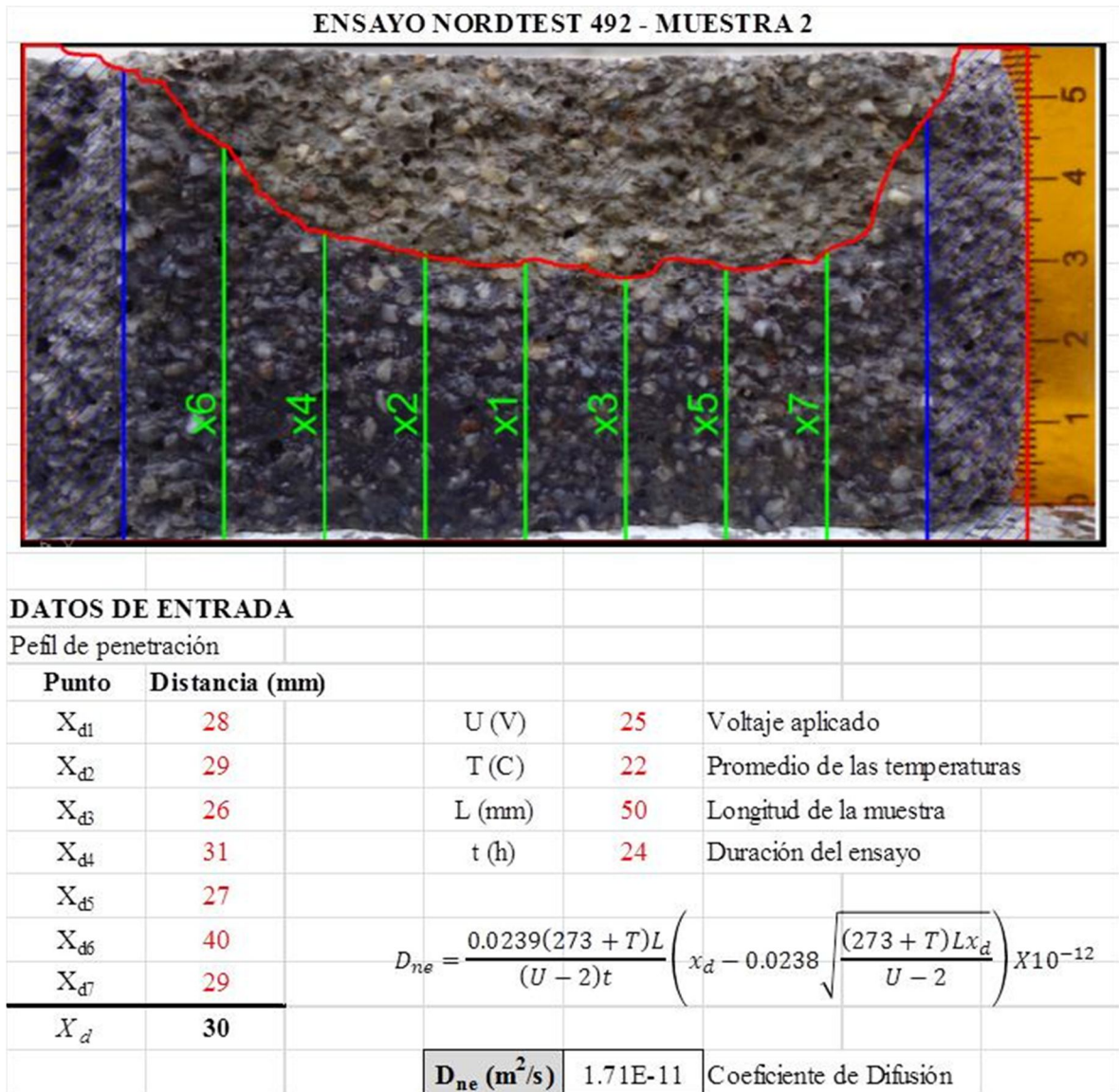


Figura 6.27. NT Build 492. Cálculo del coeficiente de difusión para la muestra No. 2

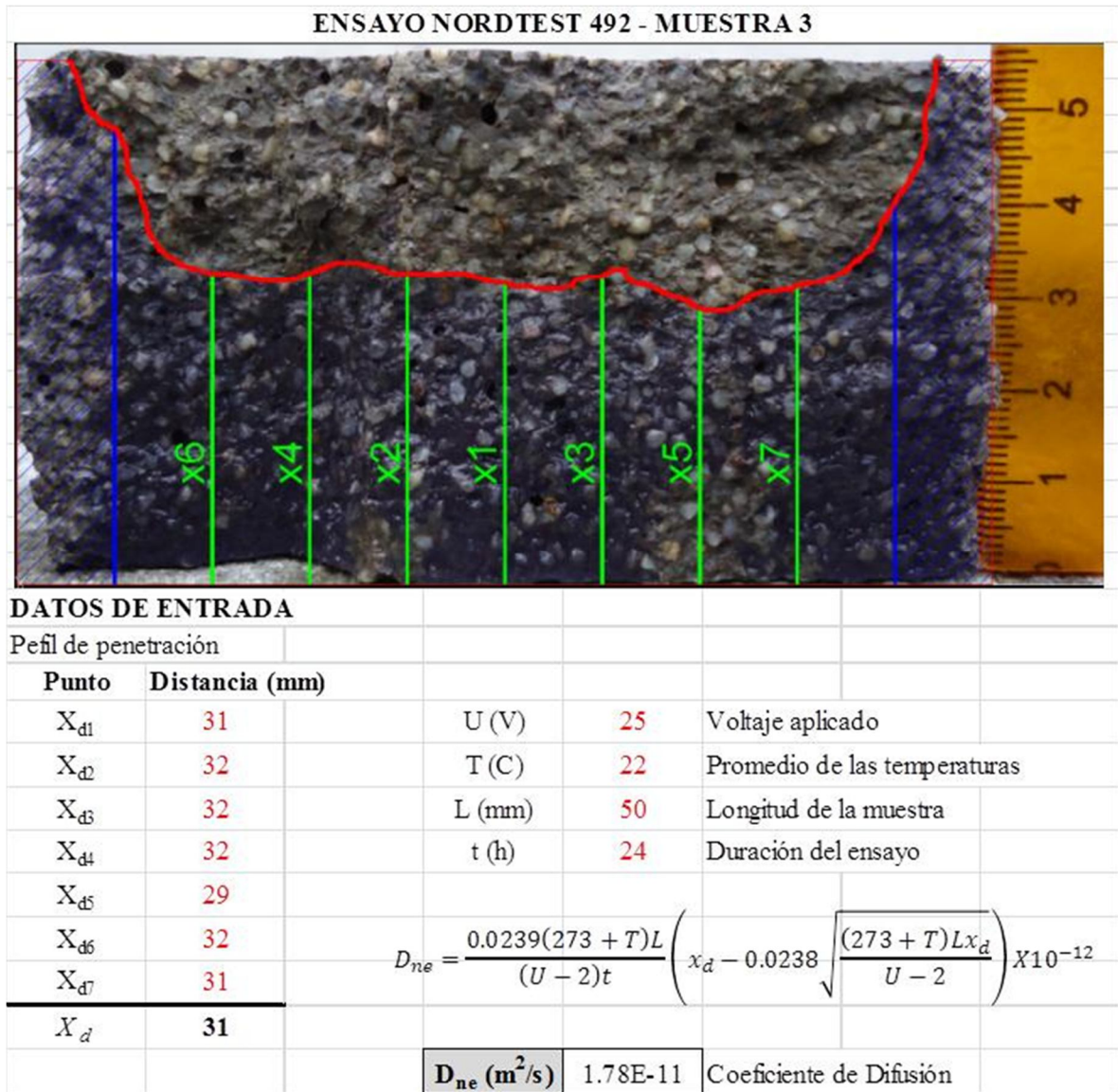


Figura 6.28. NT Build 492. Cálculo del coeficiente de difusión para la muestra No. 3

Las Figuras 6.28, 6.29 y 6.30 muestran los perfiles de penetración una vez se han marcado por la reacción del nitrato de plata con los cloruros. El perfil en las cercanías de los bordes de la muestra tienden a aumentar al punto que atraviesan toda la muestra, por esta razón estas regiones no se tienen en cuenta para el cálculo del coeficiente de difusión. Este comportamiento refleja, además, que el fenómeno no es unidimensional.

Concentración en los perfiles de penetración

A continuación se presentan los valores de concentración encontrados en las muestras del ensayo de NT Build 492 después de aplicar el procedimiento de medición de cloruros totales.

Ensayo NT Build 492				
	Punto	x (mm)	(%)	mol/m ³
Muestra 1	M1P1	10	0.310	5313
	M1P2	20	0.129	2211
	M1P3	30	0.025	428
	M1P4	40	0.000	0
Muestra 2	M2P1	10	0.068	1165
	M2P2	20	0.061	1045
	M2P3	30	0.012	206
	M2P4	40	0.000	0
Muestra 3	M3P1	10	0.298	5107
	M3P2	20	0.248	4250
	M3P3	30	0.228	3907
	M3P4	40	0.000	0

Figura 6.29. Resultados de concentración NT Build 492

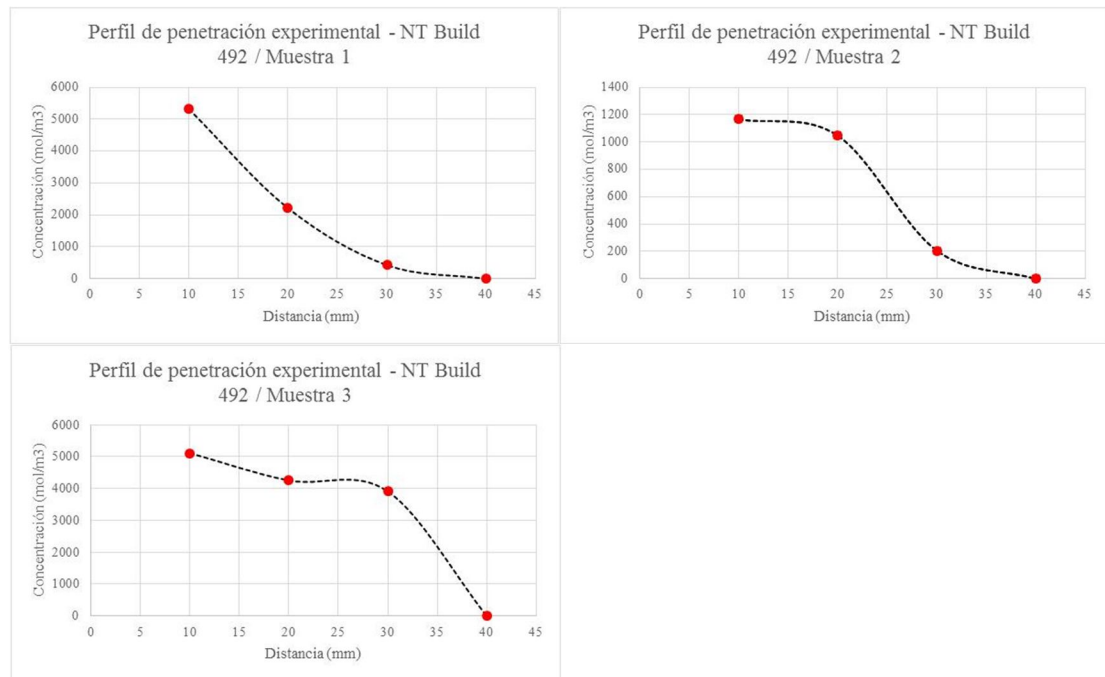


Figura 6.30. Resultados de concentración NT Build 492

De las gráficas 6.29 y 6.30 se puede apreciar que la tendencia de la concentración de los cloruros totales es descendente hacia puntos interiores de la muestra, como se esperaba. Se observa además que la concentración decae bruscamente desde una concentración alta hasta una concentración más baja.

6.6.2. Resultados ensayo RCPT

A continuación se presentan los resultados de clasificación de la muestra en función de su resistencia al flujo de corriente.

Test report

Voltage Used:	60
Testing time:	06:00 hour
Charge passed:	5291
Adjusted Charge passed:	4775
Permeability class:	High
Instrument number:	072707
Channel number:	1
Report date:	20/11/2012
Testing by:	JEGD
Reference:	Probeta No. 01 - JEGD
Sample diameter:	100
Comment:	Ensayos de penetración Tesis Javier González

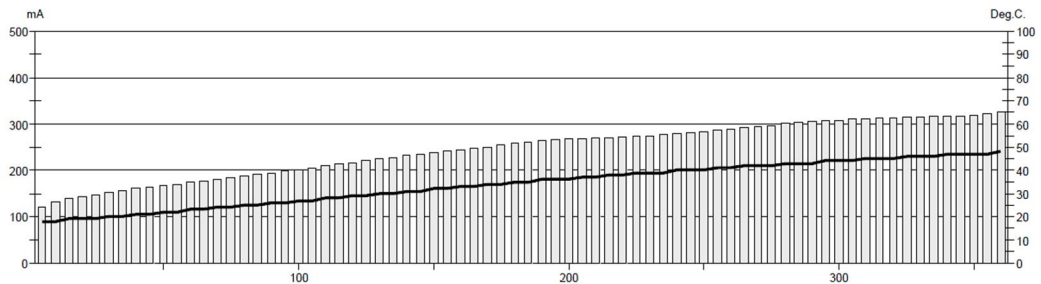


Figura 6.31. Resultados ensayo RCPT – Muestra 1

Test report

Voltage Used:	60
Testing time:	06:00 hour
Charge passed:	6802
Adjusted Charge passed:	6139
Permeability class:	High
Instrument number:	072707
Channel number:	2
Report date:	20/11/2012
Testing by:	JEGD
Reference:	Probeta No. 02 - JEGD
Sample diameter:	100
Comment:	Ensayos de penetración Tesis Javier González

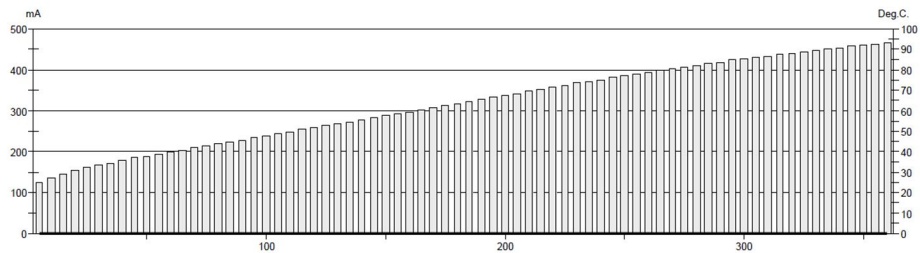


Figura 6.32. Resultados ensayo RCPT – Muestra 2

Test report

Voltage Used: 60
Testing time: 06:00 hour
Charge passed: 5819
Adjusted Charge passed: 5252
Permeability class: High
Instrument number: 072707
Channel number: 1
Report date: 21/11/2012
Testing by: JEGD
Reference: Probeta No. 03 - JEGD
Sample diameter: 100
Comment: Ensayos de penetración Tesis Javier González

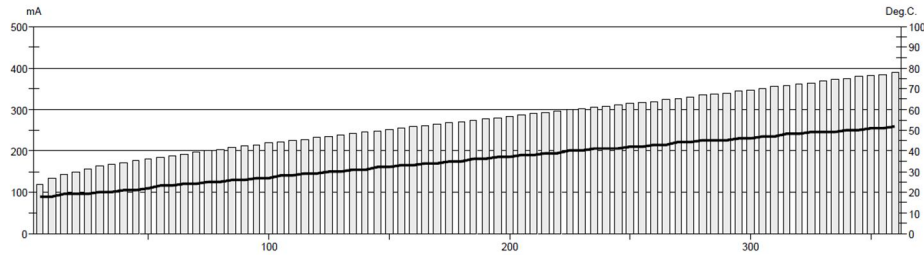


Figura 6.33. Resultados ensayo RCPT – Muestra 3

Test report

Voltage Used: 60
Testing time: 06:00 hour
Charge passed: 4169
Adjusted Charge passed: 3763
Permeability class: Moderate
Instrument number: 072707
Channel number: 2
Report date: 21/11/2012
Testing by: JEGD
Reference: Probeta No. 04 - JEGD
Sample diameter: 100
Comment: Ensayos de penetración Tesis Javier González

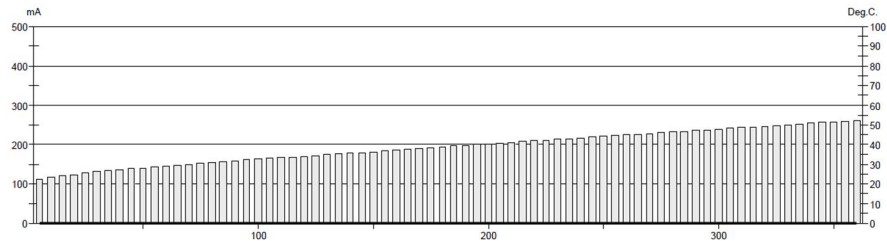


Figura 6.34. Resultados ensayo RCPT – Muestra 3

Las Figuras 6.31 a 6.34 muestran las gráficas del paso de corriente contra el tiempo en las muestras. Para el rango de flujo de corriente que se tiene en las muestras se concluye que éstas se clasifican de permeabilidad moderada a alta.

Perfiles de concentración

Ahora se presentan los resultados de las mediciones realizadas sobre las muestras de los ensayos RCPT mediante el procedimiento de medición de cloruros totales ASTM C1152, descrito en el numeral 6.2.

		Ensayo RCPT			
		Punto	x (mm)	(%)	mol/m ³
Muestra 1	M1P1	10	0.215	3685	
	M1P2	20	0.183	3136	
	M1P3	30	0.063	1080	
	M1P4	40	0.000	0	
Muestra 2	M2P1	10	0.090	1542	
	M2P2	20	0.054	925	
	M2P3	30	0.042	720	
	M2P4	40	0.000	0	
Muestra 3	M3P1	10	0.149	2554	
	M3P2	20	0.100	1714	
	M3P3	30	0.090	1542	
	M3P4	40	0.000	0	
Muestra 4	M3P1	10	0.070	1200	
	M3P2	20	0.061	1045	
	M3P3	30	0.021	360	
	M3P4	40	0.000	0	

Figura 6.35. Resultados de concentración ensayo RCPT

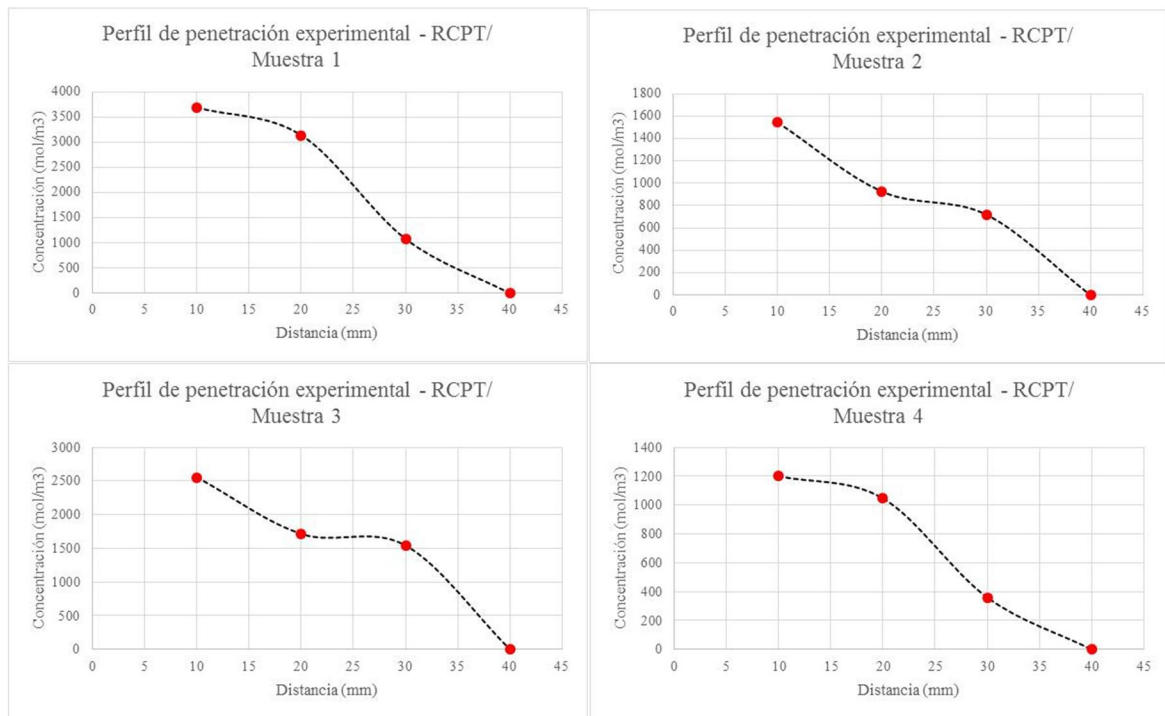


Figura 6.36. Resultados de concentración ensayo RCPT – Perfiles de penetración

En las gráficas de penetración de cloruros se aprecia una tendencia decreciente de los valores de concentración del ión. Esta tendencia era la esperada, sin embargo se observa también una notable dispersión de los datos de penetración entre una muestra y otra.

6.6.3. Resultados de ensayo de Bulk Diffusión

A continuación se presentan los resultados de la medición de cloruros totales después de aplicar el procedimiento del ASTM C1152.

		Ensayo BULK DIFFUSION			
		Punto	x (mm)	(%)	mol/m ³
Muestra 1	M1P1		10	0.052	891
	M1P2		20	0.030	514
	M1P3		30	0.006	103
	M1P4		40	0.000	0
Muestra 2	M2P1		10	0.040	686
	M2P2		20	0.003	51
	M2P3		30	0.002	34
	M2P4		40	0.000	0
Muestra 3	M3P1		10	0.013	223
	M3P2		20	0.004	69
	M3P3		30	0.001	17
	M3P4		40	0.000	0
Muestra 4	M3P1		10	0.008	137
	M3P2		20	0.000	0
	M3P3		30	0.000	0
	M3P4		40	0.000	0
Muestra 5	M3P1		10	0.018	308
	M3P2		20	0.011	189
	M3P3		30	0.000	0
	M3P4		40	0.000	0
Muestra 6	M3P1		10	0.063	1080
	M3P2		20	0.020	343
	M3P3		30	0.005	86
	M3P4		40	0.000	0

Figura 6.37. Resultados de concentración ensayo Bulk Diffusion

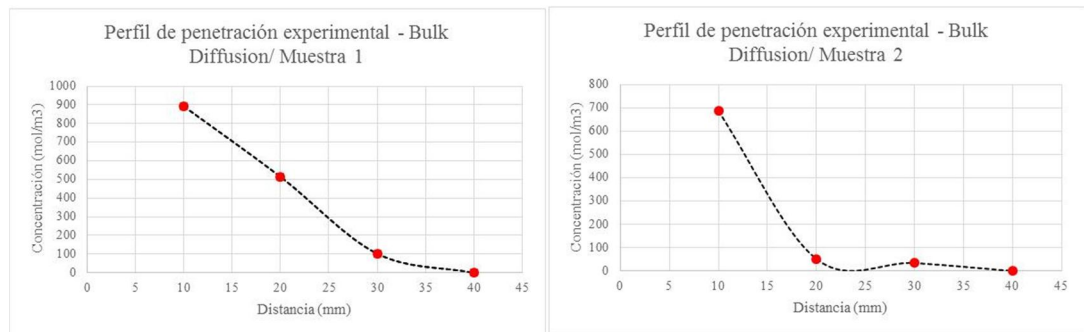


Figura 6.38. Resultados de concentración ensayo Bulk Diffusion – Perfiles de penetración - Muestras 1 y 2

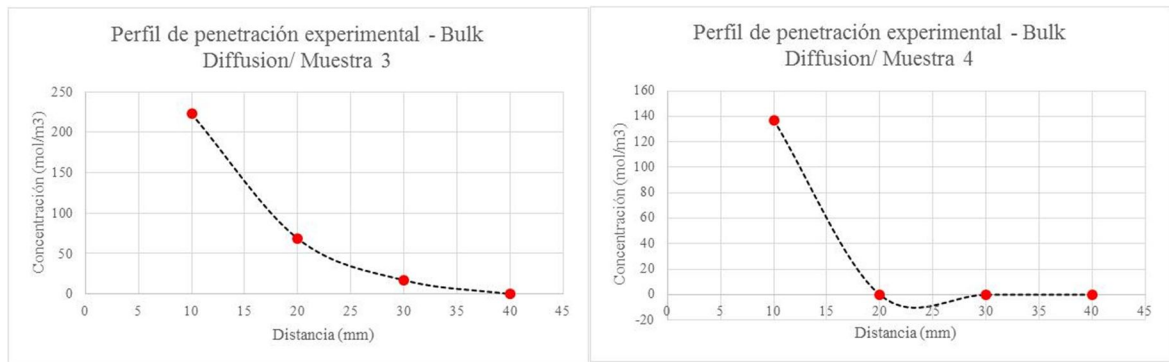


Figura 6.39. Resultados de concentración ensayo Bulk Diffusion – Perfiles de penetración - Muestras 3 y 4

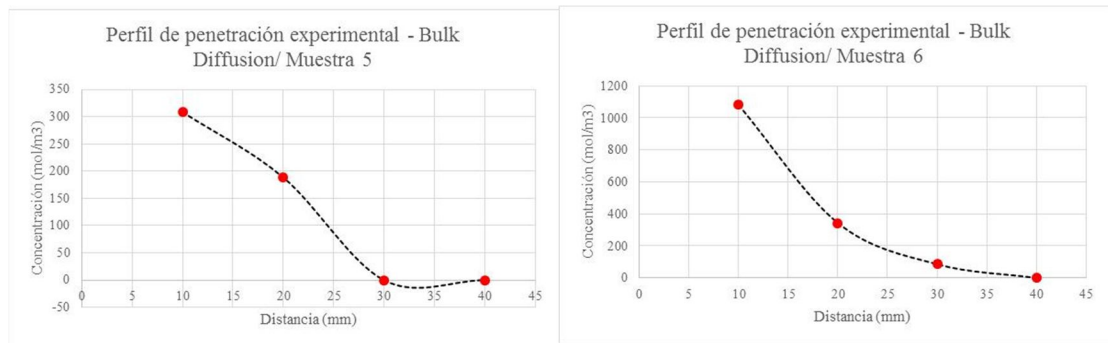


Figura 6.40. Resultados de concentración ensayo Bulk Diffusion – Perfiles de penetración - Muestras 5 y 6

Para el ensayo de difusión de Bulk Difusión, los valores encontrados de concentración están en el rango de los esperados. De la misma manera, la tendencia de los perfiles sigue el perfil de las curvas teóricas que describen la penetración cuando la difusión por diferencias en la concentración es el mecanismo principal de transporte.

6.7. Reproducción de resultados experimentales mediante modelación numérica

Lo que se hará en este numeral será intentar reproducir los perfiles de penetración obtenidos de forma experimental mediante la utilización de un modelo numérico. La rutina numérica utilizada será el de “*Voltaje de Control*” de la Universidad de Coventry.

6.7.1. Reproducción del modelo NT Build 492

Para conseguir reproducir el perfil de penetración del cloruro del modelo de NT Build real se fijaran algunas variables, las cuales se conocen porque sus valores están determinados por el estándar o porque ya se conocen.

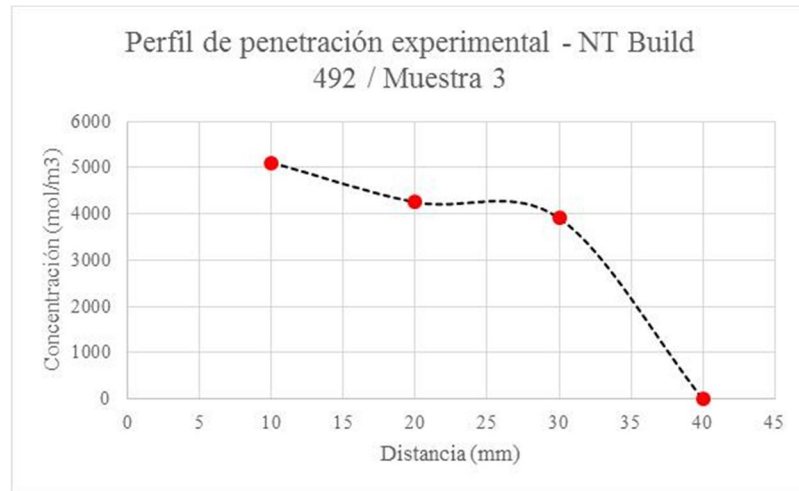


Figura 6.41. Perfil de penetración del cloruro en el ensayo NT Build que se desea reproducir mediante modelación numérica

Concentración del anolito y del catolito

El estándar de este ensayo, NT Build 492 fija la concentración de estas dos sustancias y así se realizó el ensayo. De esta forma se tiene que para el catolito:

$$C_{NaCl} = 10\% \text{ NaCl en masa}$$

$$C_{NaCl} = \frac{100gr \text{ NaCl}}{1LH_2O} \times \frac{1mol \text{ NaCl}}{58.5gr \text{ NaCl}}$$

$$C_{NaCl} = 1709 \frac{mol}{m^3}$$

De igual forma para el anolito la concentración es 0.3N:

$$0.3N \text{ NaOH} \equiv 12gr \frac{NaOH}{1L H_2O}$$

$$\text{Masa molecular NaOH} = 39.99$$

$$C_{NaOH} \equiv 0.3N \text{ NaOH} \equiv 12gr \frac{NaOH}{1L H_2O} \times \frac{1molNaOH}{39.99gr \text{ NaOH}}$$

$$C_{NaOH} = 0.3 \frac{mol \text{ NaOH}}{L H_2O} \times \frac{10^3 L}{m^3}$$

$$C_{NaOH} = 300 \frac{mol}{m^3}$$

Coefficiente de difusión

Se utilizará el encontrado para la muestra 3:

$$D_{ne} = 1.78 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

IÓN	Valencia z	Coeficiente Dif. Int. D [m ² /s]	Concentración mol/m ³ (en líquido)			Factor de fijación
			Negativo	Muestra	Positivo	
Hidroxilo	-1	1.60E-11	0	2.40E+02	300	0.30
Cloruro	-1	1.78E-11	1709	4.71E-15	0	0.30
Sodio	1	4.00E-11	1709	7.92E+01	300	0.30
Potasio	1	9.00E-12	0	1.61E+02	0	0.30
Anión	1	0	0	0.00E+00	0	0.30
Electroneutrality			0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

Figura 6.42. Interfaz No. 1 - Voltaje de Control. Datos de entrada ajuste de ensayo NT Build 492

Divisiones de la muestra	100
No. De iones	5
Corregir Voltaje (si=1; no=0)	1
Tiempo entre pasos [s]	1
Voltaje aplicado [V]	25
Longitud de la muestra [m]	0.05
Radio de la muestra [m]	0.05
Temperatura [K]	293
Duración del ensayo [hr]	24
Porosidad	0.3
Volumen de celda [m ³]	3.00E-01
Factor de pérdida de calor	0.30

Figura 6.43. Interfaz No. 2 - Voltaje de Control. Datos de entrada ajuste de ensayo NT Build 492

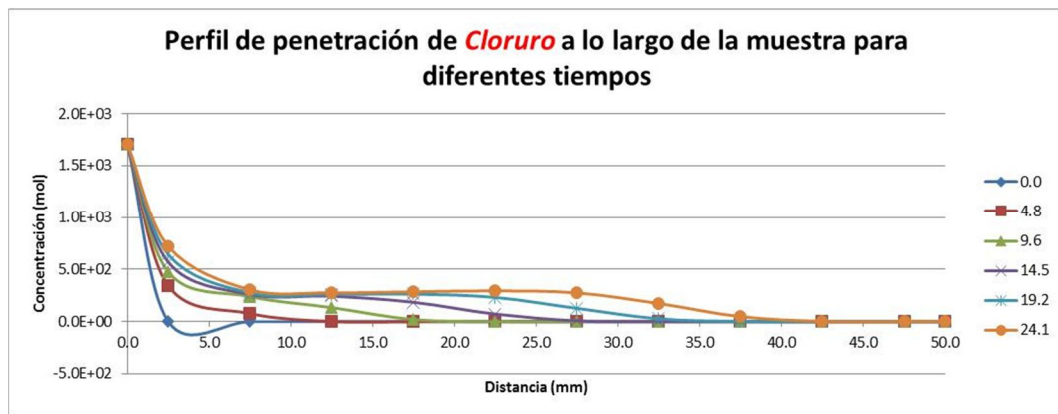


Figura 6.44. Perfil de penetración del cloruro - Modelación del ensayo de NT Build 492

Los perfiles mostrados en las figuras 6.43 y 6.46 tienen similitudes en cuanto a la tendencia de la curva y a los valores de concentración.

6.7.2. Reproducción del modelo de RCPT

Se fijan las variables del ensayo como la geometría, las concentraciones y las condiciones de duración y voltaje del ensayo. Después se va modificando el coeficiente de difusión hasta obtener una tendencia similar en la gráfica de penetración de cloruros.

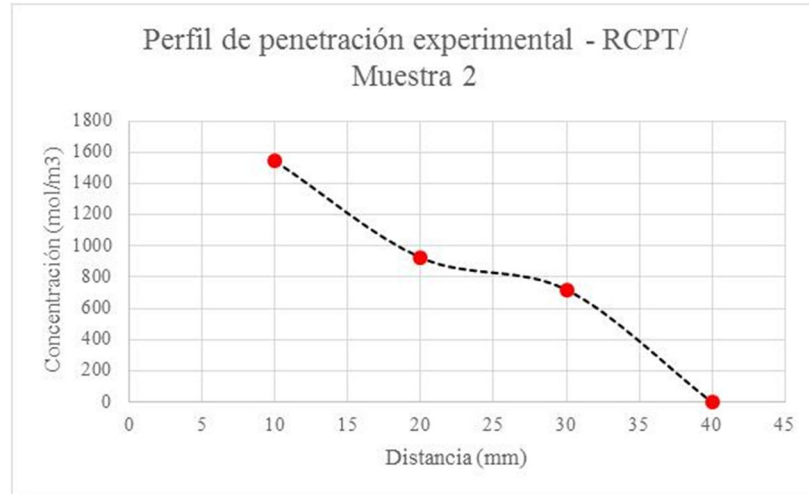


Figura 6.45. Perfil de penetración del cloruro en el ensayo RCPT que se desea reproducir mediante modelación numérica

IÓN	Valencia z	Coeficiente Dif. Int. D [m ² /s]	Concentración mol/m ³ (en líquido)			Factor de fijación
			Negativo	Muestra	Positivo	
Hidroxilo	-1	1.60E-10	0	2.40E+02	300	0.19
Cloruro	-1	1.70E-10	529	4.71E-15	0	0.30
Sodio	1	4.00E-11	529	7.92E+01	300	0.19
Potasio	1	9.00E-12	0	1.61E+02	0	0.19
Anión	1	0	0	0.00E+00	0	0.19
		Electroneutrality	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	

Figura 6.46. Interfaz No. 1 - Voltaje de Control. Datos de entrada

Se toma un coeficiente de difusión un orden de magnitud por debajo del encontrado para el ensayo de NT Build.

Divisiones de la muestra	100
No. De iones	5
Corregir Voltaje (si=1: no=0)	1
Tiempo entre pasos [s]	1
Voltaje aplicado [V]	60
Longitud de la muestra [m]	0.05
Radio de la muestra [m]	0.05
Temperatura [K]	291
Duración del ensayo [hr]	6
Porosidad	0.19
Volumen de celda [m3]	5.00E-02
Factor de pérdida de calor	0.30

Figura 6.47. Interfaz No. 2 - Voltaje de Control. Datos de entrada

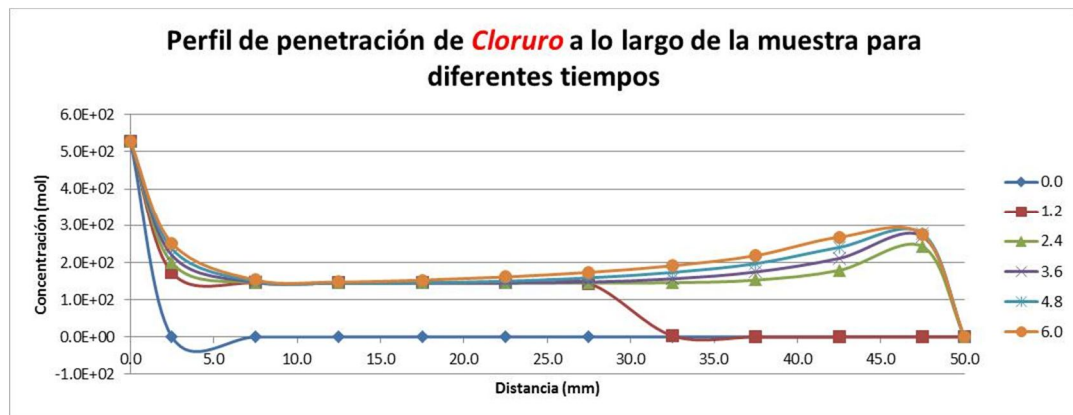


Figura 6.48. Perfil de penetración para la modelación del ensayo de RCPT.

Después de variar el coeficiente de difusión se consigue que el perfil de penetración del cloruro obtenido por la modelación del ensayo de RCPT tenga similitudes con el perfil del ensayo.

6.7.3. Reproducción del modelo de Bulk Diffusión

Se adapta el modelo de la Universidad de Coventry para que simule las condiciones de un ensayo de difusión, esto es Voltaje externo igual a cero, el tiempo de duración y las concentraciones correspondientes al ensayo de Nordtest 443.

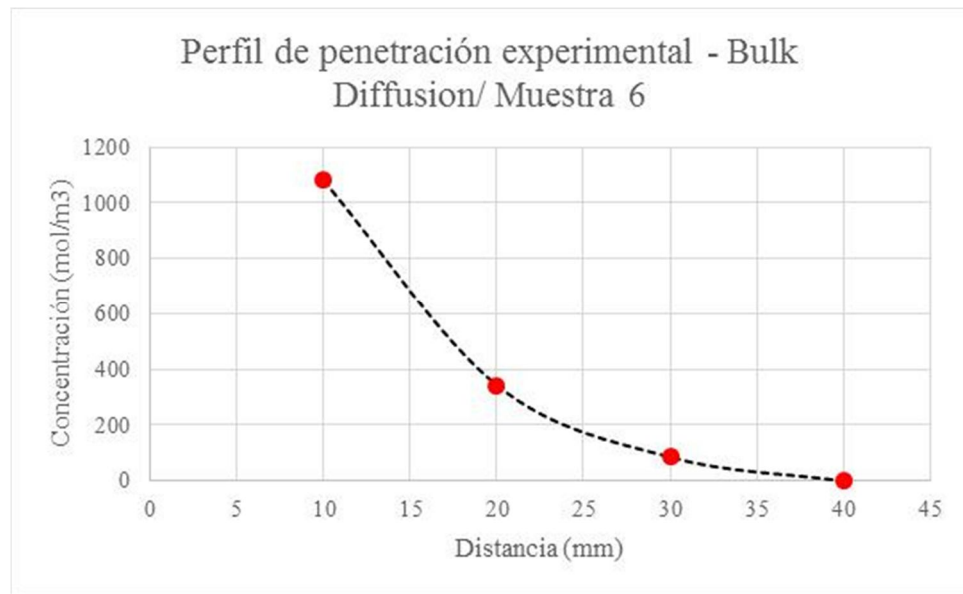


Figura 6.49. Perfil de penetración del cloruro en el ensayo Bulk Diffusion – Muestra 6

El modelo #3 del capítulo 5 es una reproducción de este ensayo de Bulk Diffusión, el cual arroja un perfil de penetración de cloruros con la misma tendencia que el obtenido experimentalmente y que se muestra a continuación:

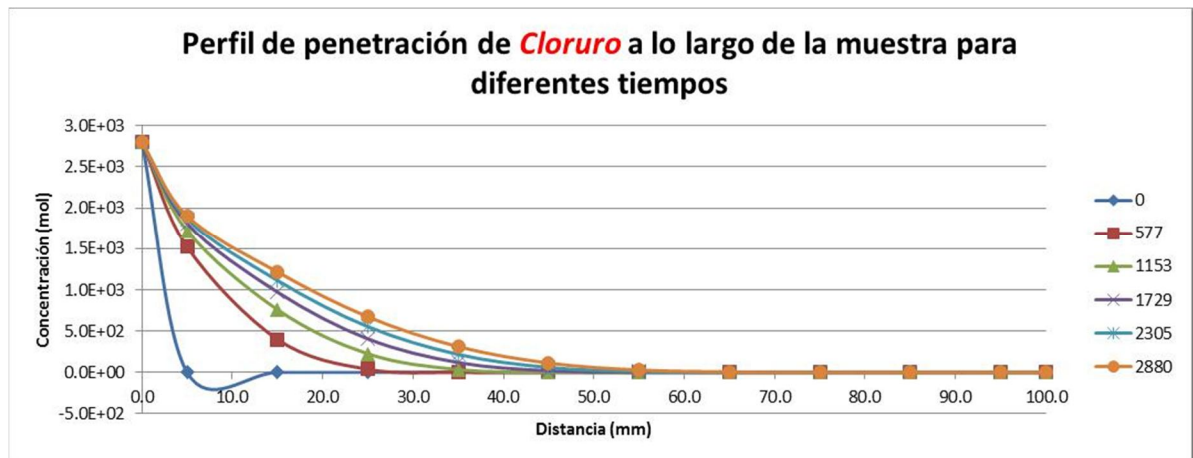


Figura 6.50. Perfil de penetración para la modelación del ensayo de RCPT.

Los perfiles de las figuras 6.49 y 6.50 presentan la misma tendencia y una ligera diferencia entre los valores de concentración, siendo inferiores en el perfil obtenido experimentalmente.

Capítulo 7

Conclusiones y recomendaciones

- Después de realizar la recopilación bibliográfica, se puede notar que la línea de investigación con mayor volumen de trabajos y mayores esfuerzos de investigación está de lado de los modelos de multi-especie desde hace algunos años.
- Existe un consenso en la comunidad académica acerca de las limitaciones de los modelos tradicionales, en cuanto a su confiabilidad para asociar sus resultados a la vida útil de las estructuras de concreto.
- La extensión de los resultados obtenidos con un modelo unidimensional a dos dimensiones que se hace en Life-365 debe ser tomado con reserva debido a que las ecuaciones de Fick están resueltas solamente para los caos unidimensionales. En los ensayos encontrados se observa que el fenómeno de penetración no es unidimensional ni uniforme.
- Los modelos tradicionales cuentan con una base teórica sólida y ampliamente desarrollada, sin embargo las dificultades para encontrar los datos de entrada que estos modelos requieren hacen difícil que se implemente en un medio tecnológico.
- La ley de corrientes de Kirchhoff es un principio que puede implementarse en los casos de ensayos de migración y su incidencia en los perfiles de penetración de los iones es de mayor incidencia en los modelos de ensayos de migración.
- Los perfiles de penetración reales obtenidos en el programa experimental desarrollado en el presente trabajo, muestran que la penetración de cloruros es un fenómeno que no es unidimensional. Esto se ve en la gran variación que se observa en el perfil de penetración en los bordes de la muestra, el cual es mucho más pronunciado que en puntos más hacia el interior de las muestras.
- La variación de la corriente para diferentes puntos de la muestra para iguales instantes de tiempo que se observa en los modelos de multi-especie, en los que no se hace la corrección de voltaje, no se puede presentar en condiciones reales debido a que el principio de electroneutralidad derivado de la ley de Kirchhoff debe cumplirse.
- Cuando en los modelos de multi-especie se corrige el voltaje, haciendo que el principio de electroneutralidad se cumpla, el perfil de penetración del ión cloruro

reduce apreciablemente su concentración, en comparación con la concentración de exterior.

- Al graficar el perfil de penetración del cloruro con la solución teórica de la ecuación de Nernst-Planck que se encuentra en la literatura técnica, se observa que el cloruro entra en la muestra con la misma concentración con la que se encuentra en el exterior, sin embargo cuando se hace la corrección de voltaje la concentración en puntos interiores siempre es menor que la del exterior.
- Los valores experimentales muestran en algunos casos una relativamente alta dispersión. Estos puntos atípicos pueden originarse en el momento de la toma de las muestras con el taladro. En este proceso en ocasiones no se puede evitar que en ocasiones la muestra se contamine un poco, con muestras de otros puntos, debido en ocasiones al diámetro de la broca y la disposición de la muestra en el taladro.
- La elevada sofisticación de los procedimientos matemáticos que definen los modelos de multi-especie y sus conceptos teóricos que involucran diversas áreas de la ciencia, va de la mano con la dificultad que existe en que estos métodos trasciendan el ámbito académico y lleguen al tecnológico y aún más al industrial, debido al gran número de datos de entrada necesarios para ejecutar un modelo de multi-especie.
- La obtención de los datos de entrada para los modelos de multi-especie más adecuada se supone experimental, sin embargo propiedades físicas como los coeficientes de difusión de cada ión son en la práctica dificultades considerables pues no existen ensayos propuestos para determinar dichas propiedades.

Referencias Bibliográficas

AASHTO (1980) Standard Method of Test for Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration (Salt Ponding Test). Washington, D.C. USA, American Association of State Highway and Transportation Officials.

AASHTO (1994) Standard Method for Sampling and Testing for Chloride Ion in Concrete Raw Materials. Washington, D.C. USA, American Association of State Highway and Transportation Officials.

AASHTO (2007a) Standard Method of Test for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. American Association of State Highway and Transportation Officials.

AASHTO (2007b) Standard Method of Test for Predicting Chloride Penetration of Hydraulic Cement Concrete by the Rapid Migration Procedure. American Association of State Highway and Transportation Officials.

ACI (2000) Service Life Prediction - State of the Art Report. American Concrete Institute - Committee 365.

ACI (2010) Life-365 Service Life Prediction Model. 2.0.1 ed., American Concrete Institute.

Aguilar Sanjuan, M. (1999) *Introducción a los equilibrios iónicos*, Editorial Reverté.

AIS (2012) Reglamento Colombiano de Construcción Sismo Resistente NSR-10. Colombia, Asociación Colombiana de Ingeniería Sísmica.

Andrade, C. (1993) Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. *Cement and Concrete Research*, **23**(3), 724-742.

ASTM (1990) Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete. *C1152/C1152M*. ASTM.

ASTM (1991) Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. *C1202-12*. ASTM.

ASTM (1992) Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete. *C1218/C1218M-99*. ASTM.

Castellote, M., Andrade, C. & Alonso, C. (2000) Phenomenological mass-balance-based model of migration tests in stationary conditions: Application to non-steady-state tests. *Cement and Concrete Research*, **30**(12), 1885-1893.

- Castellote, M., Andrade, C. & Alonso, C. (2001) Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber. Comparison with natural diffusion tests. *Cement and Concrete Research*, **31**(10), 1411-1420.
- Castro, P. (1998) *Corrosión en estructuras de concreto armado*, Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto.
- Crank, J. (1976) *The mathematics of Diffusion*, Oxford University Press.
- Johannesson, B. F. (2003) A theoretical model describing diffusion of a mixture of different types of ions in pore solution of concrete coupled to moisture transport. *Cement and Concrete Research*, **33**(4), 481-488.
- Julio-Betancourt, G. A. & Hooton, R. D. (2004) Study of the Joule effect on rapid chloride permeability values and evaluation of related electrical properties of concretes. *Cement and Concrete Research*, **34**(6), 1007-1015.
- Khitab, A. (2005) Modélisation des transferts ioniques dans les milieux poreux saturés: application à la pénétration des chlorures à travers les matériaux cimentaires. Toulouse, l'institut national des science appliquees de Toulouse.
- Lizarazo Marriaga, J. M. (2010a) Penetración de iones cloruro en el concreto – “una mirada general”. Universidad Nacional.
- Lizarazo Marriaga, J. M. (2010b) Transport properties and multi-species modelling of slag based concretes. Coventry University.
- Lu, X. (1997) Application of the Nernst-Einstein equation to concrete. *Cement and Concrete Research*, **27**(2), 293-302.
- Luping, T. & Nilsson, L.-O. (1993) Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, **23**(2), 247-253.
- Luping, T. N., Lars-Olof (1992) Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field *ACI Materials Journal*, **89**.
- Marchand, J. & Samson, E. (2009) Predicting the service-life of concrete structures – Limitations of simplified models. *Cement and Concrete Composites*, **31**(8), 515-521.
- Marriaga, J. L. & Claisse, P. (2009) Effect of the non-linear membrane potential on the migration of ionic species in concrete. *Electrochimica Acta*, **54**(10), 2761-2769.
- McGrath, P. F. & Hooton, R. D. (1996) Influence of voltage on chloride diffusion coefficients from chloride migration tests. *Cement and Concrete Research*, **26**(8), 1239-1244.

- Narsilio, G. A., Li, R., Pivonka, P. & Smith, D. W. (2007) Comparative study of methods used to estimate ionic diffusion coefficients using migration tests. *Cement and Concrete Research*, **37**(8), 1152-1163.
- NordTest (1995) Accelerated Chloride Penetration (Bulk Diffusion Test). NordTest.
- NordTest (1999) Chloride Migration Coefficient From Non-Steady-State Migration Experiments. *NT Build 492*.
- Panesar, D. K. & Chidiac, S. E. (2009) Capillary suction model for characterizing salt scaling resistance of concrete containing GGBFS. *Cement and Concrete Composites*, **31**(8), 570-576.
- Spiesz, P. & Brouwers, H. J. H. (2012) Influence of the applied voltage on the Rapid Chloride Migration (RCM) test. *Cement and Concrete Research*, **42**(8), 1072-1082.
- Stanish, K., Hooton, R. D. & Thomas, M. D. A. (2004a) A novel method for describing chloride ion transport due to an electrical gradient in concrete: Part 1. Theoretical description. *Cement and Concrete Research*, **34**(1), 43-49.
- Stanish, K., Hooton, R. D. & Thomas, M. D. A. (2004b) A novel method for describing chloride ion transport due to an electrical gradient in concrete: Part 2. Experimental study. *Cement and Concrete Research*, **34**(1), 51-57.
- Torroja, I. E. (1989) *Manual inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras*, Madrid, España, Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción.
- Truc, O. (2000) Prediction of Chloride Penetration into Saturated Concrete – Multi-species Approach. Chalmers University.
- Tuutti, K. (1982) Corrosion of Steel in Concrete. Stockholm, The Swedish Cement and Concrete Association.
- Whiting, D. (1981) Rapid measurement of the chloride permeability of concrete. *Public Roads*, **45**, 11.
- Zhang, T. & Gjrv, O. E. (1996) Diffusion behavior of chloride ions in concrete. *Cement and Concrete Research*, **26**(6), 907-917.

Productos

SIMULATION OF THE CONCRETE CHLORIDE NT BUILD-492 MIGRATION TEST



Aix-en-Provence, France
May 29-June 1, 2012

J. Iizarazo-Marriaga¹, J. Gonzalez¹, P. Claisse²,

¹ *Universidad Nacional de Colombia*

² *Coventry University - UK*

1 INTRODUCTION

Corrosion of steel reinforcement is the major cause of deterioration in concrete structures, and carbon dioxide and especially chlorides are the main causes of damage. The rate at which chloride ions diffuse through concrete is a major determinant of the durability of structures. If chloride ions reach the vicinity of the rebar, the passive film around the steel can start to break down and the process of corrosion begins.

The classical approach for ion transport in solutions states that if there is a difference in the concentration of ions in different regions, this gradient produces a flow of ions. Such a movement is called diffusion. In the same way, if there is a difference of electrical potential, this flow is called migration or electro-migration. The principle of electro-migration tests is to apply a constant potential difference across a fully saturated sample. Usually they are performed in two chamber cells with the concrete in the middle, and each cell full of a defined solution. As the chloride is the ion of interest and the pore solution of concrete contains sodium, potassium and hydroxyls, these species are the most commonly used to fill the cells.

The standard NT492 [1] is extensively used around the world to determine the chloride diffusion coefficient. It assumes that the chloride ions are isolated particles without any ionic interaction with other species. However, as chloride ions are charged particles, they interact with other species which affect the ionic flux. In order to investigate the chloride penetration numerically during a standard NT-492 experiment, simulations of the test have been carried out. For this, two different approaches have been used. First, the equations of the standard based on a mono-ion condition have been applied. Secondly, a finite difference coupled numerical multi-species model accounting for a binding isotherm and the ionic interaction caused by the species penetrating the sample or contained in the pore solution has been developed.

2 NT BUILD-492

2.1 Test description

This test method requires cylindrical specimens of 100 mm diameter and a thickness of 50 mm. An external electrical potential is applied across the sample in order to force the chloride ions to migrate into the concrete. After the test, the sample is split and a silver nitrate solution sprayed on to one of the sections. The penetration depth is measured from the chloride precipitation, and the migration coefficient can be calculated using equations given in the standard. The preconditioning of the samples before the test is similar to that of the ASTM C1202 standard [2]. The solutions used in the cathode and anode are a 10% NaCl and a 0.3 N NaOH respectively. Figures 1 and 2 show the arrangement of

the migration set up.

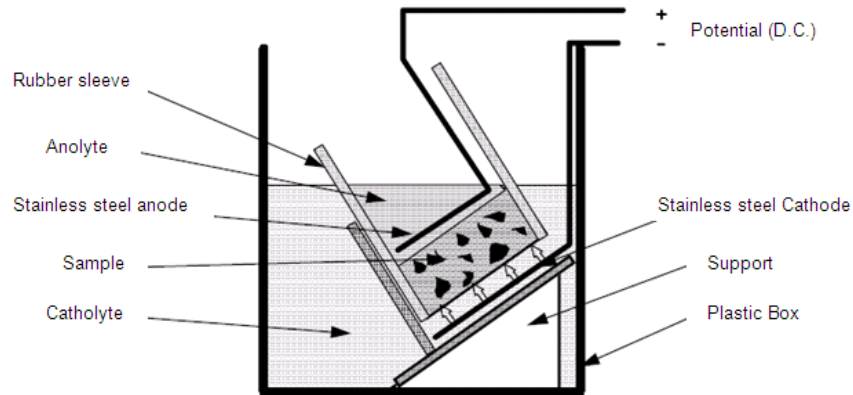


Figure 1 Arrangement of the migration test (NTBuild-492)



Figure 2 Experiment Set-up

2.2 Test theoretical background

The migration Nordtest NT492 has been used extensively to find the non-steady-state migration coefficient. The analysis in it is based on the Nernst-Planck equation for a chloride mono-ion system assuming a semi-infinite homogeneous medium. If there is a chemical potential or concentration gradient and an electrical field, the flux for ionic transport can be expressed as equation 1.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{zF}{RT} Dc \frac{\partial E}{\partial x} \quad (1)$$

where, D is the diffusion coefficient of species, z is the electrical charge, F is the Faraday constant [9.65 x10⁴ Coulomb/mol], R is the gas constant [8.31 J/mol/°K], T the absolute temperature [°K], E

the electrical voltage [V], C is the ionic concentration of the species in the pore fluid [mol/m³], and x is the distance from the surface of the sample [m].

As electro-migration tests are carried out in laboratory facilities and the time is therefore limited to a few hours or days; the NT-Build 492 assumes that the diffusion term of the Nernst-Planck equation does not provide an important contribution to the total flux and can be considered to be negligible. Thus:

$$J_M = \frac{z_i F}{RT} D_i c(x, t) \frac{\partial E}{\partial x} \quad (2)$$

The mathematical solution for the Nernst-Planck equation (2) can be obtained using the error function (*erf*) [3].

$$c(x, t) = \frac{c_s}{2} \left[e^{ax} \operatorname{erfcf} \left(\frac{x + aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfcf} \left(\frac{x - aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3)$$

where *erfcf* is the complementary error function, c_s is the constant chloride concentration at the surface, and a is a constant related with the external voltage applied, defined by equation 4.

$$a = \frac{zF\varphi}{RT} \quad (4)$$

In order to find the non-steady-state migration coefficient, the standard follows the recommendations of Tang and Nilsson [3]. It uses the mathematical solution for the Nernst-Planck equation for a chloride mono-ion system assuming a semi-infinite homogeneous medium. The equations given by the standard are summarized below.

$$D_{nssm} = \frac{RT}{zFE} \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \quad (5)$$

$$E_f = \frac{U - 2}{L}$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE}} \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right)$$

where D_{nssm} is the non-steady state migration coefficient, [m²/s], U the absolute value of the applied voltage [V], T the average value of the initial and final temperatures in the anolyte solution [°K], L the thickness of the specimen [m], x_d the average value of the penetration depths [m], t the test duration [S], erf^{-1} the inverse of error function, c_d the chloride concentration at which the colour of the silver nitrate indicator changes $\approx 0.07N$ for OPC, c_0 the chloride concentration in the catholyte solution and

E_f the electric field applied [V/m].

3. MULTI-SPECIES NUMERICAL MODEL

The multi-species computational model used in this paper was developed in the Construction Materials Applied Research Group of Coventry University [4]. It uses a finite difference method and simulates a sample of concrete under migration conditions. The numerical code works by repeated application of the Nernst – Planck equation through time and space; however, the flux for each ion resulting from the diffusion and migration conditions is balanced and affected by an additional electrical voltage (membrane potential) if a net charge builds up at any location. A detailed explanation about the implications of the membrane potential in a migration test has been presented by Lizarazo and Claisse [5].

The inputs for the model are as follows:

- The intrinsic diffusion coefficients for all the ions involved (usually given for chlorides, hydroxides, sodium and potassium).
- The concentration at the boundaries or external conditions (e.g. in the cell chambers).
- The concentration of the concrete pore solution.
- The ionic binder capacity factor (α) (usually given just for chlorides through a linear isotherm).
- The open porosity of concrete.
- The geometrical characteristics of the concrete sample (diameter and length).
- The external voltage applied.
- The duration of the test.

The outputs of the model are the following:

- The transient evolution of the total current carried for the sample, and the relative currents carried for each ion in any time.
- The non-linear membrane potential for any time and position
- The evolution of the fluxes and concentrations for each ion for any time and position

Once the fluxes and concentrations are calculated the model ensures that there is not charge build up throughout the sample at any time for all the ions together. If there is any charge build-up, the model corrects the actual migration flux until the charge balance is within a specified range ($< 10^{-12}$ Coulombs). Macroscopically, the procedure to maintain the charge balance is according to Kirchoff's law: "...the current density into any point will equal the current out of it". That means that at any time the total current in node i is equal to the current in node $i+1$. If at any time the charge surplus is bigger than the specific limit, the electrical field for all cells is changed in a specific proportion and the programme re-calculates the migration flux until the charge criterion is satisfied.

During a migration test the physical transport properties are unknown so an optimization technique was developed to calculate them from the results. This was achieved by running the model a number of times and using the results as a database in order to obtain the input data from known output. The

optimization technique used was an artificial neural network algorithm (ANN). It was trained to optimize the principal related physical properties involved during a standard migration test. A detailed procedure has been published [6, 7]. The neural network model was constructed and trained using the neural network tool box of Matlab®. To train the network the numerical physical model was run a large number of times in order to obtain enough input vectors and the corresponding target vectors.

4. EXPERIMENTAL PROGRAMME

A single mortar mix having a water to cement ratio of 0.36, and a sand to binder ratio of 3 was cast. Ordinary Portland cement CEM I without mineral or chemical admixtures was used. The specimens were cured under lime water at 21 ± 2 °C prior to testing. Table 1 shows the proportions of the materials used. Because of the low water to cement ratio the mix had a poor workability, and so it was compacted manually using prolonged tamping in order to reach its maximum density.

kg/m ³			
W/B	OPC	Sand	Water
0.36	650	1950	234

Table 1. Mortar mix design

Using experimental results and the neural network optimization model, the transport related properties for the mortar mix under test were calculated (Table 2). Details of the optimization algorithm and the procedure used to find the transport properties are in reference (4) and are outside the scope of this paper and will not be discussed.

Intrinsic diffusion coefficients				Cl Binding	Open	Concentration
D-Cl	D-OH	D-Na	D-K	Capacity	Porosity	OH-
1.9E-10	7.9E-11	2.1E-11	4.1E-12	0.38	0.171	240

Table 2. Transport properties optimized

5. COMPUTATIONAL SIMULATION OF THE NORDTEST 492

Under special conditions, the results obtained from the multi-species numerical model are similar to those found using equation 3. Those conditions refer to the following assumptions.

- There is no ion interaction between different species (No voltage correction: no membrane potential is generated).
- There is no binding of any species.
- There is no depletion of the chloride concentration in the cathode reservoir during the test (this is simulated by using a very large reservoir volume).
- There are no ions in the pore solution in the sample at the start of the test.

In order to illustrate the theoretical concentration profiles of equation 3, the model was run using the

inputs shown in table 3. The numerical values were established according the suggestions of the standard and the physical conditions stated above. Figure 3 shows the calculated chloride profiles for different times, which behave in a similar way to that described by Tang and Nilsson [3]. Under the influence of an electrical field, chlorides move by migration at a constant speed and therefore create a penetration front. The steady state is reached when the chloride concentration inside the sample no longer changes.

	Valence z	Intrinsic Diffusion D m ² /s	Concentration [mol/m ³] (in liquid)			Cl Binding Capacity factor
			negative	in sample	Positive	
Chloride	-1	1.90×10^{-10}	1900	0	0	1

No of cells:	500
Voltage correction?	NO
Time step [s]:	1
Run time [hours]:	8
Porosity:	1
Applied voltage [V]:	8

Sample length [m]	0.05
Sample radius [m]	0.05
Room temp [K]	295
Cell volumes [m ³]:	1
Heat loss fact [J/K]:	0.3

Table 3. Inputs of the model

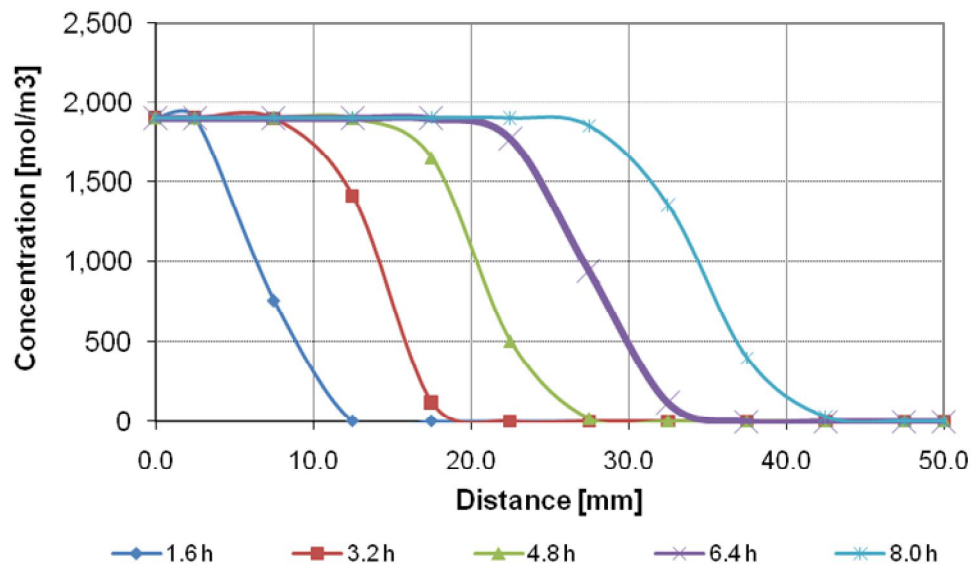


Figure 3 Theoretical concentration profiles for different times [h] (obtained from the computer model with no voltage corrections and thus the same as those from the analysis method in Nordtest 492)

In order to compare the theoretical chloride profiles from equation (3) with the profiles simulated by the computer model, including ionic interactions, the pore solution and chloride binding, a new simulation was carried out. The input data is shown in table 4, including the diffusion coefficients and the initial concentration of the species incorporated. Results of the model are shown in figure 4, which shows the evolution of chlorides for different times.

	Valence Z	Intrinsic Diffusion D m ² /s	Concentration [mol/m ³] (in liquid)			Capacity factor
			negative	in sample	positive	
Hydroxyl	-1	7.877E-11	0	239.973	300	0.171
Chloride	-1	1.904E-10	1900	0	0	0.383
Sodium	1	2.061E-11	1900	7.92E+01	300	0.171
Potassium	1	4.099E-12	0	1.61E+02	0	0.171

No of cells:	500
Voltage correction?	YES
Time step [s]:	1
Run time [hours]:	8
Porosity:	0.171
Applied voltage [V]:	8

Sample length [m]	0.05
Sample radius [m]	0.05
Room temperature [K]	295
Cell volumes [m ³]:	0.03
Heat loss factor [J/K]:	0.30

Table 5. Input data for the multi-species model

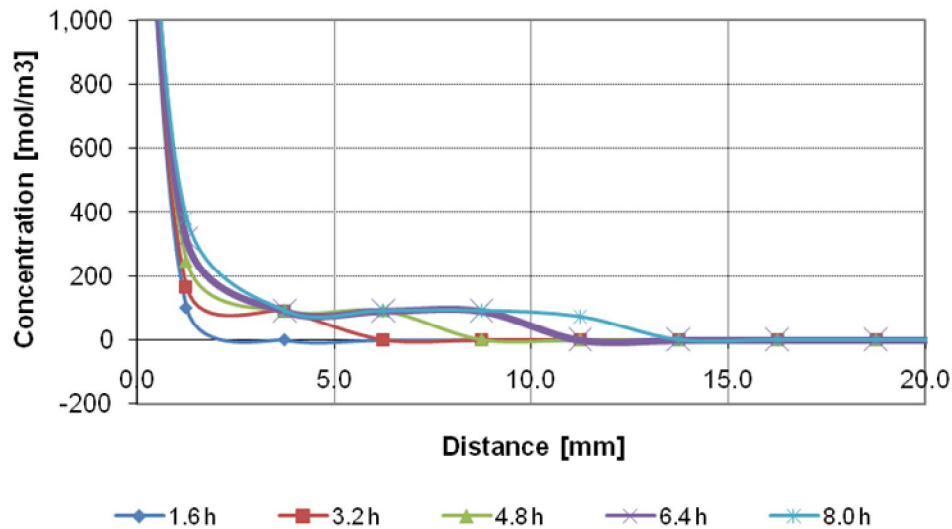


Figure 4. Multi-species model concentration profiles for different times [hours]

Using the concentration profiles obtained from the “virtual” migration test shown in figure 4, the non-steady state migration coefficient was determined (D_{nssm}) following the procedure suggested by the NT492. (The approximate relationships given by the standard to obtain the coefficient were presented in equation 4). For this, it was assumed that the test lasts for 6.4 hours, so, the chloride profile at this time had a penetration of 9.3 mm when the concentration was 70 mol/m³ (x_d). This specific concentration was used because it is the concentration of free chlorides at the boundary when the colorimetric method is used. The chloride diffusion coefficient (D_{nssm}) obtained using the virtual x_d , according to the standard, gives a value of 5.23×10^{-11} m²/s. This diffusion coefficient, which acts as a proportional parameter in equation 3, forces the profile to have an approximate concentration of free chlorides of 70 mol/m³ at 9.3 mm, in the same way as the numerical model does.

Although the numerical model, which includes several physical parameters involved in the chloride transport phenomenon (pore solution, chloride binding and ionic interaction) and equation 3 had the same value of concentration (70 mol/m³) for a penetration of 9.3 mm, the profiles were very different. It can be seen that although in the Nordtest the diffusion coefficients were found from a known value of penetration and concentration, the real profile obtained is different to that calculated using ionic interaction and binding. The penetration fronts expected by the standard were obtained, using in their model a single ion condition; in reality, of course, the situation is much more complex. Indeed, when the Nernst-Planck equation, adapted to account for ionic interactions is used, the penetration front does not behave in the way reported in the literature [3].

6. CONCLUSIONS

- The straightforward application of equation 3 to simulate chloride diffusion in concrete, which has been extensively in the past, can be significantly improved by using a numerical simulation which includes the effects of chloride binding, the concrete pore solution, and other ions different to chlorides into the system.
- The diffusion coefficients used in the multi-species model cannot be compared with others reported elsewhere unless they have been obtained using the same refinements to the analysis.

7. REFERENCES

- [1] NTBUILD-492, NORDTEST METHOD: Concrete, Mortar And Cement-Based Repair Materials: Chloride Migration Coefficient From Non-Steady-State Migration Experiments. 1999.
- [2] ASTM-C1202, Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. 2005.
- [3] Tang, L. and L.-O. Nilsson, Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electric Field. *ACI Materials Journal*, 1992. 89(1): p. 49-53.
- [4] Claisse, P.A., H.I. Elsayad, and E. Ganjian, Modelling the rapid chloride permeability test. *Cement and Concrete Research*, 2010. 40(3): p. 405-409.
- [5] Lizarazo-Marriaga, J. and P. Claisse, Effect of the non-linear membrane potential on the migration of ionic species in concrete. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(10): p. 2761-2769
- [6] Lizarazo-Marriaga, J. and P. Claisse, Determination of the concrete chloride diffusion coefficient based on an electrochemical test and an optimization model. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. 117(2-3): p. 536-543.
- [7] Lizarazo-Marriaga, J. and P. Claisse, Determination of the transport properties of a blended concrete from its electrical properties measured during a migration test. *Magazine of Concrete Research*, 2010. 60(3): p. 163-175.