UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODELO MATEMATICO PARA PREDECIR LA DISTRIBUCION DE POTENCIALES ELECTRICOS EN ESTRUCTURAS METALICAS EMBEBIDAS EN CONCRETO Y SUMERGIDAS EN AGUA DE MAR.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS METALURGIA

P R E S E N T A :

I.Q.M. VERONICA AYALA ROMAN

MEXICO, D. F. 1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente	Dr. Juan José Carpio (UA Campeche)
vocal	Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (IIE)
Secretario	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez (FQ)
1er. Suplente	M.C. Alberto Ingalls Cruz (FQ)
2do. Suplente	M.C. Tezozomoc Pérez López (FQ)

Lugar donde se desarrollo el tema: Departamento de Metalurgia, en la Facultad de Química UNAM.

Asesor del tema: Dr. Joan Genescá Llongueras

Sustentante: I.Q.M. Verónica Ayala Román

Dedico este trabajo de tesis a alguien muy especial y que significa demasiado para mi:

Para mi hermano Gabriel.

A la DGAPA de la UNAM, quisiera expresarle mi más profundo agradecimiento por el apoyo económico otorgado durante mis estudios de maestría. Ya que para mí, como estudiante de nuestra Universidad, representó un honor el haber sido merecedora de esta distinción.

Gracias.

A usted Dr. Genescá, a quien muchas veces (y tal vez no las suficientes) agradecí con palabras su ayuda, consejo y dirección. Hoy de nuevos se las reitero, pero ahora con el corazón.

Gracias.

A todas aquellas personas a mi alrededor, quienes de manera totalmente desinteresada y únicamente por amistad, me apoyaron hasta el final.

Gracias.

Por último, quiero agradecer a mi familia todo su apoyo, paciencia y comprensión, que me brindaron para alcanzar otro de mis sueños.

Gracias.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo consistió en obtener un perfil de potenciales electroquímicos (redox) sobre la interfase metal-concreto, de una estructura cilíndrica de concreto reforzado sumergida totalmente en agua de mar, como una función de la concentración de iones cloruro y del pH, de acuerdo a la ecuación de Nernst para la reacción de formación de la herrumbre verde ó GR1 ($Fe_4(OH)_8Cl$). Con dicho valor de potencial y con ayuda de un Diagrama de Pourbaix para el sistema $Fe - \gamma FeOOH - H_2O - Cl^-$, poder predecir, bajo ciertas condiciones, en que estado, de corrosión ó de pasivación, se encuentra una estructura como la mencionada.

El modelo propuesto representa el transporte difusivo bi-direccional de los iones cloruro a través del espesor de la cubierta de concreto hasta la interfase metal-concreto, lo cual permite obtener un perfil de concentraciones a lo largo de dicha interfase una vez que se alcanza un valor específico de iones cloruro, el cual podría, teóricamente, ocasionar problemas de corrosión por picaduras. Una vez que se ronocen las concentraciones de iones cloruro sobre la interfase metal-concreto, se procede a determinar los valores de potencial termodinámico, utilizando la ecuación de Nernst para la reacción de formación del GR1.

Asímismo, el modelo permite hacer predicciones referentes al tiempo estimado para alcanzar la concentración crítica de los iones cloruro en la interfase metal-concreto, si se modifican algunas variables del sistema, como son: espesor de la cubierta de concreto y el valor del coeficiente de difusión efectivo de los iones cloruro en concreto. Se ha encontrado que disminuir el valor del coeficiente de difusión (lo cual puede traducirse a un concreto menos poroso o permeable) sobre el tiempo estimado, puede ser la medida con mayor eficiencia para evitar problemas de corrosión por picaduras en presencia de iones cloruro.

INTRODUCCION

Cuando una estructura de concreto reforzado se encuentra expuesta en una atmósfera marina, la acción agresiva de los iones cloruro no se hace esperar, ya que su gran movilidad iónica les permite difundir a través de la cubierta de concreto hasta alcanzar la superficie metálica, una vez ahí favorecen el proceso de corrosión por picaduras. El cual, a la larga puede provocar un daño irreversible sobre la estructura metálica, ocasionando finalmente su falla. Situación, que vista desde un punto de vista socio-económico debe evitarse, por lo que la solución a tal problema resulta vital para la economía de cualquier país del mundo.

En México, tal situación se presenta principalmente en los pilotes para puentes marinos (península de Yucatán) y que suele agravarse cuando no se cumplen con los requerimientos de fabricación como de diseño. Sin embargo, dentro de la Universidad existe la inquietud de indagar más de cerca dicho fenómeno, con el fin de estudiarlo para comprenderlo y poder generar un conocimiento del mismo, que permita controlarlo y en el mejor de los casos acabar con él.

Con el presente trabajo de investigación, se pretende dar la pauta para que en un futuro cercano, alcanzar tal objetivo. Dicho trabajo, centra su atención en simular (bajo ciertas condiciones) la etapa de difusión de los iones cloruro a través de la cubierta de concreto hasta que alcanzan la superficie metálica, en una estructura de concreto reforzado sumergida en agua de mar. Con los resultados obtenidos, predecir un valor de potencial electroquímico o redox, como una función de la concentración de los iones cloruro alcanzada en dicha superficie, e intentar hacer predicciones desde un punto de vista puramente termodinámico, bajo que condiciones: de pasividad o de corrosión, se

encuentra esta última.

PROLOGO

La aplicación de las estructuras de concreto reforzado a partir del año de su invención tomó un lugar aparte en la industria de la construcción, debido principalmente a la obtención de mejores propiedades mecánicas y estructurales, conferidas éstas por la unión física de la varilla de acero y el concreto. Sin embargo, a pesar de las extraordinarias características ingenieriles por las cuales se siguen utilizando, tales estucturas no están exentas de sufrir daños irreversibles por corrosión. Lamentablemente dicho fenómeno es agravado por la negligencia de los responsables de la construcción, ya que la mayoría de los expertos en el tema concuerdan en que el daño ocasionado por este fenómeno se minimizaría si se cumplieran correctamente las especificaciones de construcción, por ejemplo teniendo extremo cuidado en la relación agua-cemento de la mezcla, ya que ésta se encuentra relacionada directamente con la formación de los poros en el concreto. Si a esto se suma la presencia de agentes agresivos, como es el caso de los iones cloruro, el problema se agrava de forma drástica, debido principalmente a la formación de picaduras, cuya velocidad de corrosión es alrededor de 100 veces mayor a la velocidad de corrosión uniforme, ya que los iones cloruro actúan como especies despasivantes de la película de óxido sobre el acero de refuerzo, favoreciendo la corrosión de forma local, debido a la movilidad iónica y carga eléctrica de este ión.

Fundamentalmente el objetivo de este trabajo consiste en relacionar con bases termodinámicas la presencia de los iones cloruro y un valor de potencial eléctrico, específicamente en la interfase metal-concreto. Dicho potencial se supone que es originado por la reacción de equilibrio entre el metal y los iones cloruro, para formar cierto compuesto químico conocido como herrumbre verde o GR1, ya que en la práctica es

común encontrarlo como un producto de corrosión en estructuras de concreto reforzado y sumergidas en agua de mar. Así, conociendo el valor de potencial eléctrico al cual termodinámicamente, es factible que el acero comience a reaccionar con los iones cloruro y se comience a formar el GR1 (según sean las condiciones ambientales prevalecientes) y con ayuda del diagrama de estabilidad para el sistema bajo estudio, se pretende predecir el estado (activo o pasivo) en que se encuentra el metal. Ya que según la bibliografía consultada, se ha reportado que existe cierto desplazamiento del valor de potencial electroquímico (o de corrosión) hacia potenciales más negativos conforme se incrementa la concentración de iones cloruro. Señalándose que un valor del potencial de corrosión entre -200 y -500 mV vs (ECS), es indicio de que la estructura puede presentar corrosión por picaduras a valores bajos de pH.

Por lo dicho anteriormente, los diagramas de Pourbaix para los sistemas ($Fe - \gamma FeOOH - Cl^- - H_2O$) y ($Fe - \gamma Fe_2O_3 - Cl^- - H_2O$) fueron una herramienta notable de apoyo para poder ubicar e identificar la zona con mayor probabilidad a presentar corrosión por picaduras, la cual está delimitada por los valores de potencial antes mencionados. Pudiéndose corroborar la presencia de herrumbre verde, compuesto intermedio entre el Fe y el compuesto final $\gamma FeOOH$ ó γFe_2O_3, cuya fórmula química es $Fe_4(OH)_8Cl$. Lo anterior lleva a proponer la existencia de una reacción electroquímica en la interfase metal-concreto, que puede describirse como:

$$4Fe + Cl^- + 8H_2O = Fe_4(OH)_8Cl + 8H^+ + 9e^- \qquad (0.1)$$

donde la especie compleja, $Fe_4(OH)_8Cl$ se conoce como GR1.

Aparte de la formación del GR1, se produce también una disminución del pH debido a la generación de los protones. El potencial redox de esta reacción electroquímica, es una función tanto del pH como de la concentración de los iones cloruro, según:

$$E = E^{o} + \frac{0.059}{8} log \frac{a^{8}_{H^{+}}}{a_{Cl^{-}}} \tag{0.2}$$

A partir de lo antes mencionado, nace la fundamentación para crear un modelo matemático que permita predecir un potencial eléctrico de equilibrio en función de una concentración específica o crítica de los iones cloruro presentes en la interfase metal-concreto, en estructuras metálicas embebidas en concreto y sumergidas en agua de mar.

Alcance y nivel del proyecto

En México, hablar sobre la simulación de algún proceso (aún sin especificar de que índole), implica cierta predisposición a pensar que un modelo puede resultar un método demasiado "sofisticado" para estudiar cierto sistema de interés. Y cuando se dice "sofisticado" se hace referencia al empleo de las matemáticas. He ahí, tal vez, el porque exista esa adversión al arte de modelar. Pero tampoco debe caerse en el otro extremo, y pensar que un modelo en particular es capaz de resolver cualquier tipo de problema relacionado al sistema bajo estudio. No, un modelo es creado para resolver un problema en específico. Sin embargo, un modelo puede ir evolucionando en el futuro, ya que las preguntas de hoy no serán las mismas de mañana y en todo país en el que se busque la modernidad siempre existirán nuevas interrogantes para entender la realidad que nos rodea y aspirar a una mejor calidad de vida.

Así, este proyecto nace a partir de la inquietud de querer incursionar en el mundo de la simulación, aplicada específicamente a la electroquímica (ya que la corrosión es un proceso electroquímico), con el único fin de poder contribuir a un mejor entendimiento del proceso de corrosión en estructuras metálicas embebidas en concreto y en medios altamente agresivos (como lo es una atmósfera marina), y con ello poder controlarlo y minimizar, en lo posible los daños ocasionados por este fenómeno.

Con este trabajo se pretende enlazar las tres áreas que considero esenciales en mi

formación tanto profesional como académica, y las cuales son:

- Electroquímica
- Termodinámica
- Fenómenos de transporte

A fin de ir abriendo camino hacia el mundo de la simulación en la corrosión de estructuras metálicas embebidas en concreto y sumergidas en agua de mar, como es el caso de los puentes en zonas marinas principalmente, con el objeto de controlar este fenómeno y proporcionar una herramienta para la ingeniería civil, contribuyendo al desarrollo tecnológico que tanta falta hace en nuestro país.

En cuanto al modelo propuesto, puede ser dividido en dos partes. La primera permite predecir la concentración de iones cloruro en la interfase metal-concreto, en función de la concentración de iones cloruro prevalecientes en el medio ambiente. Una vez que el modelo predice el tiempo en el cual se alcanza la concentración crítica de iones cloruro, la segunda parte del modelo predice el valor del potencial eléctrico al cual se llevaría a cabo la formación de GR1 o herrumbre verde (compuesto intermedio en la formación del producto final $\gamma FeOOH$) en la interfase metal-concreto. Este sería un indicativo de cuando se puede iniciar el proceso de corrosión influenciada por la presencia de iones cloruro. Cabe mencionar que el sistema real ha tenido que ser idealizado, considerándose sólo el efecto de los iones cloruro sobre el valor del potencial en la interfase metal-concreto de acuerdo a la reacción electroquímica propuesta, siendo ésta una de las restricciones del modelo propuesto.

Por último, la aplicación inmediata de los resultados obtenidos por el modelo es la de predecir, con base en la comparación de estos valores con los obtenidos a nivel de

campo, bajo que condición (activa o pasiva) se encuentra la estrutura metálica dentro de la cubierta de concreto y sumergida en agua de mar.

OBJETIVOS

1. Crear un modelo matemático que permita predecir un valor de potencial eléctrico en la interfase metal-concreto, en función de la concentración de iones cloruro prevaleciente en dicha interfase, en estructuras metálicas cilíndricas embebidas en concreto y sumergidas en agua de mar.

2. Con los resultados obtenidos con el modelo poder predecir bajo que condiciones, de corrosión o pasividad, se encuentra la estructura metálica.

GLOSARIO

Intercara. Frontera que divide dos fases distintas, ya sean líquidas, sólidas, gaseosas ó una combinación de ellas.

Interfase. Frontera que divide dos fases distintas y donde se lleva a cabo una reacción química ó electroquímica entre los componentes de las mismas. Al igual que en la intercara las fases pueden ser líquidas, sólidas, gaseosas ó una combinación de ellas.

A continuación se definen ciertos conceptos electroquímicos utilizados en un proceso de corrosión.

Potencial eléctrico. Diferencia de potencial originado en la interfase de un electrodo en contacto con una solución, al existir una región electrificada ó separación de cargas, debido a las reacciones de oxidación y reducción en el ánodo y cátodo, respectivamente.

Potencial eléctrico redox. En el equilibrio electroquímico la velocidad de oxidación y de reducción de una misma especie son iguales , ya sea en el ánodo ó en el cátodo del electrodo y el potencial de equilibrio o redox, se calcula de acuerdo a la ecuación de Nernst (potencial termodinámico).

Potencial eléctrico de corrosión. Cuando en un electrodo, en el ánodo la velocidad de oxidación del metal es mayor a la velocidad de reducción del mismo y en el cátodo la velocidad de reducción de cierta especie, es mayor a su velocidad de oxidación, existirá para cada caso, un flujo de corriente neta distinta de cero. Por lo que para el cátodo se habla de una corriente catódica y para el ánodo de una corriente anódica, ambas corrientes deben ser de igual magnitud para que el proceso de corrosión se lleve a cabo, por lo que también la diferencia de potencial originado por tales flujos de corriente necesariamente deben ser iguales. Dicho valor de potencial es el de corrosión ó cinético.

Coeficiente efectivo de difusión. El coeficiente de difusión efectivo de un fluído en un medio poroso es más pequeño que el coeficiente de difusión molecular, ya que contabiliza el efecto de la porosidad y la tortuosidad del sólido, sobre la libertad de movimiento de las moléculas.

Contenido

INTRODUCCION i

PROLOGO iii

OBJETIVOS viii

GLOSARIO ix

Contenido xi

Lista de Tablas xiv

Lista de Figuras xv

1 ANTECEDENTES 1

1.1 **Tipos de problemas asociados a la corrosión del acero de refuerzo en concreto.** 1

1.2 **Sistema metal-concreto-cloruros.** 3

1.2.1 Estructuras pre-tensionadas y post-tensionadas. 4

1.2.2 Carácter inhibidor del concreto. 5

1.2.3 Efecto de los iones cloruro sobre la pérdida de pasividad. 8

1.2.4 Coeficientes efectivos de difusión para los iones OH^-, Cl^- y O_2. . 11

1.2.5 Efecto de la temperatura de curado del concreto sobre la resistencia a la intrusión de los iones cloruro. 12

1.2.6 Microestructura del cemento. 13

1.3 **Termodinámica del sistema Fierro-óxido-agua-cloruros.** 15

1.3.1 Formación de la herrumbre verde como compuesto intermedio a la formación del $\gamma FeOOH$ y γFe_2O_3. 15

1.3.2 Diagramas de Pourbaix para los sistemas ($Fe - GR1 - \gamma FeOOH - H_2O - Cl^-$) y ($Fe - GR1 - \gamma Fe_2O_3 - H_2O - Cl^-$). 16

1.4 **Filosofía de los modelos matemáticos y la ciencia.** 18

1.4.1 Modelo matemático. 18

1.4.2 Formulación de modelos matemáticos. 18

1.4.3 Los modelos y la ciencia. 19

1.4.4 Métodos de solución. 20

1.4.4.1 Método numérico de diferencias finitas implícito de dirección alternante (ADI). 21

2 ANALISIS DEL SISTEMA **25**

2.1 **Caracterización del sistema bajo estudio.** 25

2.2 **Etapas de transporte involucradas en el proceso de corrosión de estructuras de concreto reforzado por influencia de los iones Cl^-.** 27

3 MODELACION **30**

3.1 **Suposiciones y simplificaciones hechas sobre el sistema real** . . . 30

3.1.1 Simplificaciones 31

3.1.2 Suposiciones 32

3.2 **Ecuaciones Fenomenológicas** 34

3.2.1 Ecuaciones de balance para cada nodo 35

3.2.1.1 Nodo 1 y 7 36

3.2.1.2 Nodo 2 y 8 37

3.2.1.3 Nodo 3 y 9 37

3.2.1.4 Nodo 4 38
3.2.1.5 Nodo 5 38
3.2.1.6 Nodo 6 39

4 RESULTADOS **40**
4.1 Presentación y descripción de resultados 45

5 ANALISIS DE RESULTADOS **55**

6 CONCLUSIONES **58**

Bibliografía **61**

Lista de Tablas

1.1 Composición química de un acero de baja aleación (% en peso). 5

1.2 Composición química del cemento (% en peso). 6

1.3 Valores críticos en la concentración para iniciar problemas de corrosión en estructuras de refuerzo. 9

1.4 Relación en el valor de penetrabilidad en el concreto, de los cloruros y el agua. 12

1.5 Valores para los coeficientes efectivos de difusión para los iones OH^-, Cl^-. 12

1.6 Dependencia del producto final del valor de R. 17

4.7 Composición química del cemento (% en peso). 44

4.8 Composición química de un acero grado 42. (% en peso). 44

Lista de Figuras

1.1 Comparación entre volumenes de distintos óxidos. 3

1.2 Sistema de poros generados durante el fraguado del concreto. 6

1.3 Diagrama de Pourbaix para el sistema $Fe - H_2O$ a $25°C$. a) Mostrando las dsitintas especies en equilibrio. b) Condiciones teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación. 7

1.4 Formas en que los iones cloruro pueden estar presentes en el concreto. . 10

1.5 Dependencia del valor del coeficiente efectivo de difusión para oxigeno disuelto, con respecto al grado de humedad relativa en el concreto. . . . 13

1.6 Diagrama de Pourbaix para el sistema $(Fe - GRI - \gamma FeOOH - H_2O - Cl^-)$. 22

1.7 Diagrama de Pourbaix para el sistema $(Fe - GRI - \gamma Fe_2O_3 - H_2O - Cl^-)$. 23

1.8 Tabla de los equilibrios involucradas y sus respectivos potenciales. . . . 24

2.9 Esquema del sistema Acero-concreto-Cl^- 29

3.10 Esquema del modelo físico propuesto. 31

3.11 Discretización del sistema de interés. 35

4.12 Esquema de la probeta de concreto utilizada por Castro. 41

4.13 Líneas de isoconcentración a través del espesor de la cubierta de concreto. (Concentración de interés: $0.18\ \frac{mol}{m^3}$). 47

4.14 Perfiles de concentración de los iones cloruro a través del concreto para un tiempo de 5.5 meses. 48

4.15 Simulación de la respuesta del sistema modelado. 49

4.16 Distribución de los valores de potencial eléctrico (termodinámico) sobre la superficie metálica, como una función de la concentración de los iones cloruro sobre la misma (pH=7). 50

4.17 Distribución de los valores de potencial eléctrico (termodinámico) sobre la superficie metálica, como una función de la concentración de los iones cloruro sobre la misma (pH=1). 51

4.18 Dependencia del valor del potencial electroquímico con respecto del pH, para una concentración de iones cloruro de 0.18 $\frac{mol}{m^3}$). 52

4.19 Líneas de iso-concentración de iones cloruro al incrementar el espesor de la cubierta de concreto hasta 0.08 m. (Concentración de interés: 0.18 $\frac{mol}{m^3}$). 53

4.20 Líneas de iso-concentración de iones cloruro al disminuir el coeficiente de difusión efectivo hasta 1E-11 $\frac{m^2}{s}$. (Concentración de interés: 0.18 $\frac{mol}{m^3}$). . 54

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 Tipos de problemas asociados a la corrosión del acero de refuerzo en concreto.

Cuando se estudian los daños ocasionados por la corrosión en estructuras de refuerzo, uno se puede dar cuenta de que no existe un patrón general en la ocurrencia de este proceso. Su desarrollo varía según las condiciones ambientales prevalecientes, así como también del tipo de cemento y acero utilizados. Con el objeto de caracterizar el tipo de daño que suele acontecer con mayor frecuencia en una determinada situación, se ha relacionado el tipo de atmósfera con las características del daño presente en una estructura que haya sido expuesta a la misma. Una atmósfera industrial provocará un daño totalmente distinto que el producido por una atmósfera marina, en una estructura de refuerzo. Esto se debe a la presencia de diferentes especies agresivas, como es el caso del CO_2, SO_2 y NO_x para la primera situación y el ión Cl^- para la segunda. En el primer caso se habla de un proceso de corrosión provocado por carbonatación, y para el segundo de un proceso de corrosión debido al rompimiento de la película de óxido sobre el metal, ocasionado por la presencia de los iones cloruro [9]. Los mecanismos de ataque son totalmente distintos, ya que para el primer caso, se necesita cierto grado de humedad para que se pueda llevar a cabo la reacción de carbonatación, con la subsecuente disminución del valor de pH. Para el caso de los iones cloruro, debe existir un valor de concentración crítico para que el proceso de corrosión pueda proceder[13]. En cuanto a la velocidad de ataque, en el

proceso de carbonatación la velocidad de avance del frente de carbonatación es muy lento en comparación a la velocidad de propagación de una picadura, ya que para esta última situación la estructura de soporte puede fallar en cuestión de minutos o en el peor de los casos, en segundos. En tal caso, frecuentemente se habla de un período de incubación y de un período de propagación de las picaduras[13],[9]. La suma de ambos determinará el tiempo de vida útil de la estructura de refuerzo [13]. Para el caso de la carbonatación su desarrollo es mucho más lento, además de que su control en la mayoría de las estructuras, es relativamente menos crítico que para los cloruros. La protección catódica resulta ser el método más eficiente en la lucha contra el tipo de daño ocasionado por los iones cloruro en una una atmósfera marina [12]. Generalizando, podemos decir que una vez que la estructura de soporte ha sido dañada, independientemente del tipo de agente agresivo, la durabilidad del concreto se ve mermada y la severidad del daño, que para el caso de los iones cloruro generalmente resulta ser crítica, determinará el tiempo de vida útil de la estructura.

Enfocando la atención hacia este último tipo de fenómeno se puede decir lo siguiente: una vez que los iones cloruro han alcanzado la superficie metálica de la estructura, pueden presentarse ciertos eventos de acuerdo a las circunstancias prevalecientes. Por ejemplo, si hay el oxígeno suficiente para producir óxidos tales como el $\gamma FeOOH$ ó el γFe_2O_3, los cuales ocupan un mayor espacio debido a su volumen (figura 1.1) se crearán fuerzas de expansión que provocarán que el concreto se agriete o fracture, dejando el acero al descubierto. Con ello el daño se agravará conforme transcurra el tiempo. Por otro lado, cuando el acero se encuentra fuertemente en tensión, la posibilidad de una fractura bajo esfuerzo asistida por corrosión por cloruros debe ser contemplada. Por ejemplo: La estructura del acero que comúnmente es utilizado para alambres en concreto es sorbítica, con partículas de carburo en una matríz ferrítica, que según investigaciones realizadas por Parkins (citado en [7]), está íntimamente asociada a problemas de corrosión bajo

proceso de carbonatación la velocidad de avance del frente de carbonatación es muy lento en comparación a la velocidad de propagación de una picadura, ya que para esta última situación la estructura de soporte puede fallar en cuestión de minutos o en el peor de los casos, en segundos. En tal caso, frecuentemente se habla de un período de incubación y de un período de propagación de las picaduras[13],[9]. La suma de ambos determinará el tiempo de vida útil de la estructura de refuerzo [13]. Para el caso de la carbonatación su desarrollo es mucho más lento, además de que su control en la mayoría de las estructuras, es relativamente menos crítico que para los cloruros. La protección catódica resulta ser el método más eficiente en la lucha contra el tipo de daño ocasionado por los iones cloruro en una una atmósfera marina [12]. Generalizando, podemos decir que una vez que la estructura de soporte ha sido dañada, independientemente del tipo de agente agresivo, la durabilidad del concreto se ve mermada y la severidad del daño, que para el caso de los iones cloruro generalmente resulta ser crítica, determinará el tiempo de vida útil de la estructura.

Enfocando la atención hacia este último tipo de fenómeno se puede decir lo siguiente: una vez que los iones cloruro han alcanzado la superficie metálica de la estructura, pueden presentarse ciertos eventos de acuerdo a las circunstancias prevalecientes. Por ejemplo, si hay el oxígeno suficiente para producir óxidos tales como el $\gamma FeOOH$ ó el γFe_2O_3, los cuales ocupan un mayor espacio debido a su volumen (figura 1.1) se crearán fuerzas de expansión que provocarán que el concreto se agriete o fracture, dejando el acero al descubierto. Con ello el daño se agravará conforme transcurra el tiempo. Por otro lado, cuando el acero se encuentra fuertemente en tensión, la posibilidad de una fractura bajo esfuerzo asistida por corrosión por cloruros debe ser contemplada. Por ejemplo: La estructura del acero que comúnmente es utilizado para alambres en concreto es sorbítica, con partículas de carburo en una matríz ferrítica, que según investigaciones realizadas por Parkins (citado en [7]), está íntimamente asociada a problemas de corrosión bajo

esfuerzos. Lo mencionado hasta aquí son tan sólo algunos de los problemas que se presentan con mayor frecuencia en estructuras dañadas, pero estos representan tan sólo una mínima parte de la gama completa de los problemas asociados a las mismas.

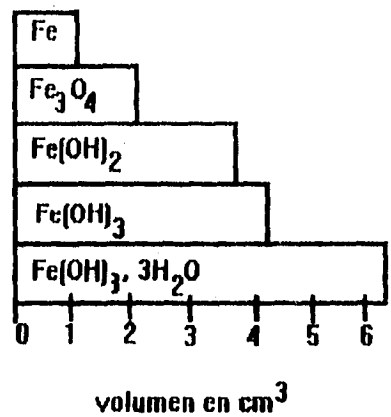

Figura 1.1: Comparación entre volumenes de distintos óxidos [13]. Si tomamos como referencia la molecula del Fe_3O_4, las moleculas de los diferentes óxidos que experimentan un incremento en volumen son aquellas que se encuentran hidratadas, conforme se incrementa el el número de moleculas de agua.

1.2 Sistema metal-concreto-cloruros.

La adecuada unión física entre una armadura metálica y concreto, puede traducirse en un nuevo material con una combinación de las propiedades de ambos componentes. Así, una estructura de refuerzo posee una elevada resistencia a la tracción conferida por el metal, y una elevada resistencia a la compresión debida al concreto [9]. Características

por las cuales su empleo ha sido todo un éxito en la industria de la construcción. Lo anterior, desde un punto de vista puramente mecánico resulta ser muy atractivo y más aún, si además añadimos que el proceso de fabricación de este material es relativamente barato.

Si bien lo dicho anteriormente es cierto, existe otra propiedad química intrínseca al material: su elevada resistencia a la corrosión. Esto se debe principalmente, a la interacción entre el metal de refuerzo y el medio acuoso que se encuentra dentro de los poros del concreto, con la subsecuente formación de una película de óxido sobre la superficie metálica. Lo anterior, es debido a que durante las reacciones químicas del fraguado se precipitan cristales de $Ca(OH)_2$ dentro de los poros generados, otorgándole un carácter altamente básico a la solución líquida contenida en los mismos. Además, el concreto actúa por sí mismo como una especie de barrera física entre el medio ambiente y el metal de soporte [13]. Sin embargo ambas protecciónes no son eternas y su pérdida es causada por diversos factores, como es el caso de la carbonatación y la difusión de iones cloruro. Pero antes de ahondar en este último, que es el tema de interés de este proyecto, veamos un poco más de cerca las características del sistema acero-concreto, y posteriormente se tratará el efecto de los iones cloruro.

1.2.1 Estructuras pre-tensionadas y post-tensionadas.

El proceso de fabricación de estructuras de concreto reforzado puede ser sub-dividido en dos procesos: Estructura pre-tensionada y estructura post-tensionada, dependiendo si el esfuerzo es aplicado al acero antes o después de que el concreto ha fraguado. Por lo que la transmisión del esfuerzo del metal al concreto será diferente para cada uno de ellos. Pero siempre de tal forma que el concreto trabaje sólo en compresión y evitar posibles agrietamientos, ya que su resistencia a la tracción es extremadamente pequeña.

En cuanto a la composición química del acero utilizado, se reporta [9], que las

armaduras de concreto armado consisten normalmente en redondos de acero de baja aleación laminados en caliente. Los cuales, en ciertas ocasiones, pueden ser endurecidos posteriormente por deformación en frío. Así mismo, se reporta que las armaduras para pre-tensado suelen contener un 0.7-0.9 % C, además de que deben ser tratadas térmicamente para eliminar tensiones residuales originadas durante su fabricación.

En la tabla 1.1 se muestra la composición química de un acero de baja aleación (grado 250) utilizado en la fabricación de estructuras de concreto reforzado, según la norma británica (BS) 4449 [14].

C	Si	Mn	S	P
0.17	0.20	0.65	0.034	0.009

Tabla 1.1: Composición química de un acero de baja aleación (% en peso) [14].

1.2.2 Carácter inhibidor del concreto.

Los principales componentes para la fabricación de concreto son: cemento, agregados y agua. La función del cemento es la de unir las partículas del agregado (arena, grava, etc.) con ayuda del agua. Sin embargo, cuando existe un excedente de ésta última, se formarán poros durante el fraguado del concreto. Dicho sistema de poros está formado por los llamados macro-poros, poros capilares y micro-poros. El radio de los macro-poros fluctúa entre 10^{-4} y 10^{-2} m, para los poros capilares entre 10^{-7} y 10^{-5}m, y para los micro-poros entre 10^{-10} y 10^{-8}m [1]. (figura 1.2).

El medio acuoso que está dentro de los poros presenta ciertas características químicas y electroquímicas, dependiendo del tipo de cemento utilizado (la tabla 1.2 muestra la composición química de un cemento Portland [14]) así como también del ambiente que le rodea, como son: condiciones de temperatura, humedad, tipo de atmósfera, etc. Sin

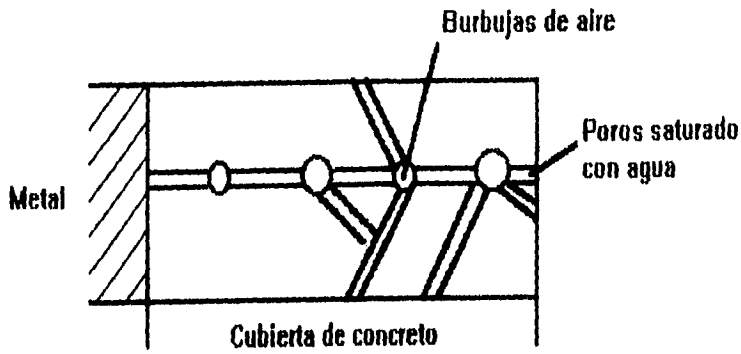

Figura 1.2: Sistema de poros generados durante el fraguado del concreto, [13].

embargo, experimentalmente se ha encontrado que el valor de pH inicial en dicha solución varía en general, entre un valor de 13 y 14 [13] [9], ya que se ha observado que durante el fraguado del concreto se forman cristales de $Ca(OH)_2$ que se depositan en las paredes de los poros, confiriéndole un carácter altamente básico. Por lo que las condiciones que prevalecen en la interfase metal-concreto favorecen, en cierto modo, que la estructura metálica se encuentre pasivada bajo ciertos valores de potencial electroquímico, de acuerdo al diagrama de Pourbaix para el sistema $Fe - H_2O$ (figura 1.3).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO
19.9	5.1	2.4	65.0	1.0	2.9	0.19	0.46	0.22	0.10	0.06

Tabla 1.2: Composición química del cemento Portland (% en peso). [14]

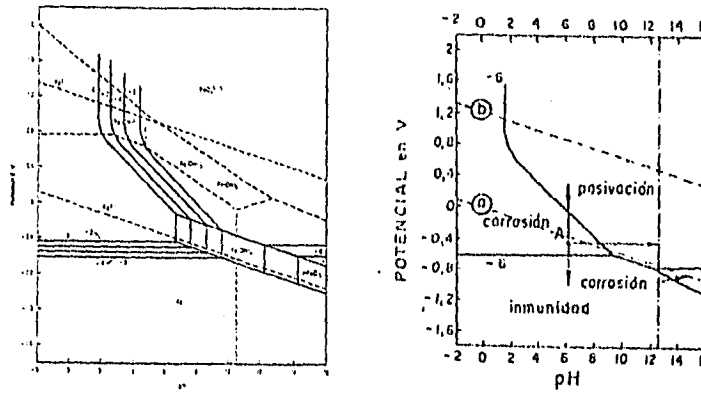

Figura 1.3: Diagrama de Pourbaix para el sistema $Fe - H_2O$ a $25°C$. a) Mostrando las dsitintas especies en equilibrio). b) Condiciones teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación.[1]

No obstante, esta protección conferida al metal puede, en un momento dado, "agotarse" y el metal queda expuesto a la agresividad del medio que le rodea. Algunos de los principales "agentes" iniciadores en la disminución de la protección conferida por el concreto son los iones cloruro, dado que este ión posee, además de una gran movilidad iónica, una carga negativa. Y pese que aún no se ha entendido con certeza cómo es que provoca esto, se tiene pleno conocimiento del daño tan tremendo que puede llegar a ocasionar sobre la superficie del metal.

1.2.3 Efecto de los iones cloruro sobre la pérdida de pasividad.

Estudios realizados hasta la fecha sobre el efecto de los iones cloruro y el daño en estructuras de refuerzo, concuerdan en señalar que este ión es transportado por difusión, a través del concreto hasta llegar a la superficie del metal[2][4][13]. Una vez ahí aumenta la vulnerabilidad de ciertas zonas de la película de óxido, favoreciendo un tipo de corrosión localizada sobre la superficie metálica. La velocidad de corrosión en la punta de una picadura puede ser desde 10 ó 100 veces mayor a la ocasionada por la corrosión homogénea o uniforme. Además, se ha encontrado que el valor del potencial de corrosión puede ser un indicativo para determinar si existe o no, daño por corrosión en presencia de iones cloruro[4, 6]. Investigaciones recientes realizadas al respecto, muestran que para potenciales de corrosión dentro del intervalo de +200 mV y -700mV (ecs) [4], la estructura metálica se encuentra cubierta por una película de óxido, la cual le confiere un estado de pasividad. En tanto para potenciales de corrosión en el intervalo de -200mV y -500mV (ecs), es probable que la estructura experimente corrosión por picaduras. Asímismo, la norma ASTM-C-876 (citado en [4]), reporta que para valores más negativos de -270 mV (ecs), la probabilidad de que exista daño ocasionado por corrosión es de un 90% , en tanto que para valores más positivos que -120 mV (SCE), no existe peligro alguno de que la estructura se esté corroyendo.

Al comparar los criterios antes mencionados se encuentra que el intervalo de interés para esta investigación, es el que involucra la formación de picaduras (-200mV a -500mV (ecs)), ya que es el tipo de corrosión ocasionada principalmente por la presencia de cloruros. Sin embargo, para que la corrosión influenciada por la presencia de cloruros se lleve a cabo, es necesario que en la interfase metal-concreto la concentración de cloruros exceda un valor crítico, ya que se ha observado que aún en presencia de oxígeno, si no

existe este valor de concentración, el metal no se corroe [9]. Por otro lado, muchos investigadores han tratado de establecer este valor en base a la concentración de iones OH^-. Así, se reporta que para una relación: $\frac{Cl^-}{OH^-}$ superior a 0.6 [13], el metal será más vulnerable a corroerse por efecto de los iones cloruro. No obstante, algunos científicos descartan este valor, al demostrar que éste depende de varios factores tales como: humedad, tipo de cemento, relación $\frac{a}{c}$, etc. En este punto existen valores reportados para algunas relaciones de $\frac{a}{c}$, junto con algunos valores de concentraciones críticas reportados por algunos científicos de acuerdo a las condiciones de trabajo estudiadas por ellos [4]. (tabla 1.3)

Autor	Año	Kg de Cl^-/m^3 de concreto	Cl^-/OH^-
Hausmann	1967	0.2-2.8	0.6
Clear	1976	0.81	-
Berke	1982	0.6 - 0.9	-
ACI 318-83	1983	0.1	-

Tabla 1.3: Valores críticos en la concentración para iniciar problemas de corrosión en estructuras de refuerzo.[4]

Cabe hacer mención en este punto, que los iones cloruro dentro del concreto pueden presentarse en tres formas diferentes [13]:

1. Enlazado químicamente con algunos componentes del cemento (p.e. con los aluminatos)

2. Adsorbidos en las paredes de los poros.

3. Como iones libres.

Los valores reportados anteriormente se refieren a la concentración de iones cloruro libres, ya que son los únicos que pueden atacar la superficie del metal. (figura 1.4)

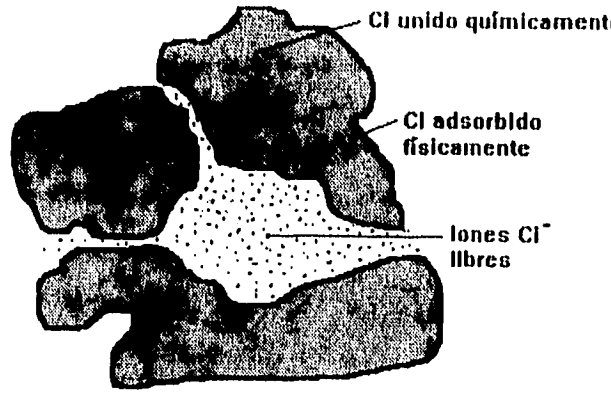

Figura 1.4: Formas en que los iones cloruro pueden estar presentes en el concreto. [13]

Por lo que es de esperarse que la evaporación del líquido que rodea a la estructura metálica, provoque un aumento en la concentración de cloruros y con ello, un mayor riesgo de corrosión. Sin embargo, la facilidad con que los iones cloruro, al igual que otros iones agresivos tales como: Br^-, I^-, etc., penetran a través del concreto, depende de la permebilidad del concreto y de la movilidad del ión. Dicha permeabilidad está íntimamente ligada al grado de porosidad que presenta el concreto[7]. Esta propiedad se ve afectada principalmente por la relación $\frac{a}{c}$ utilizada durante la etapa de mezclado del cemento, agua y agregados. Un exceso de agua genera una gran cantidad de poros, por lo que en la práctica se debe trabajar con una relación de entre 0.4 y 0.5 para obtener un concreto lo menos permeable que limite el acceso de iones agresivos hasta la superficie del metal. Asímismo, se debe evitar el uso de agua que contenga cloruros, ya que se

aceleraría el proceso de corrosión [13].

Por otro lado, estructuras totalmente sumergidas en agua, conforme transcurre el tiempo, experimentan cierta neutralización o disminución del pH, debido al transporte de los iones OH^- hacia el exterior del concreto [14], fomentando con ello la corrosión por picaduras.

Por último, es necesario conocer como todas las sustancias presentes en el concreto son transportadas a través del mismo, así como también a qué velocidad. Para fines prácticos una primera aproximación es la de pensar en un transporte controlado por difusión, aunque en la realidad también existe un transporte convectivo en el concreto, junto con fenómenos de adsorción [13].

1.2.4 Coeficientes efectivos de difusión para los iones OH^-, Cl^- y O_2.

En concretos totalmente saturados con agua, el transporte ocurre solamente como resultado de la diferencia en concentración de las especies presentes en solución[13]. Este es el más lento de todos los mecanismos de transporte. Entre los dos casos extremos, como son la succión capilar y la difusión, pueden ocasionar otros modos de transporte, los cuales son una combinación de mecanismos puros de transporte tales como la difusión, condiciones no estacionarias como resultados de secado, constricción química y flujo capilar. Para el caso del flujo de cloruros, éste depende de la cantidad de agua que ha fluído a través del concreto, ya que la velocidad de penetración del agua es mucho mayor que la de los cloruros[13] (ver tabla 1.4).

Algunos valores de coeficientes de difusión efectivos calculados por Tuutti [13], como una función de la relación agua-cemento, se muestran en la tabla 1.5 [13]. El tipo de cemento utilizado fué Slite Portland.

Para el caso del oxígeno disuelto, la figura 1.5 muestra la dependencia del valor de su coeficiente efectivo de difusión con respecto al grado de humedad relativa (H.R.) en el

a/c	$Cl^- : H_2O$
0.40	1:3

Tabla 1.4: Relación en el valor de penetrabilidad en el concreto, de los cloruros y el agua. [13]

a/c	D_{eff,Cl^-} (m^2/s 10^{-2})	D_{eff,OH^-} (m^2/s 10^{-2})
0.40	0.8-5	6-10
0.60	4-12	10-30

Tabla 1.5:
Valores para los coeficientes efectivos de difusión para los iones OH^-, Cl^-.[13]

concreto.

1.2.5 Efecto de la temperatura de curado del concreto sobre la resistencia a la intrusión de los iones cloruro.

En la práctica se utilizan altas temperaturas de curado (mayores a $20°C$, que es la temperatura a la cual se trabaja por lo general a nivel laboratorio) para acelerar la ganancia de resistencia; en tanto la pérdida en resistencia última sea compensada por la reducción de la relación $\frac{a}{c}$. Sin embargo, en muchas estructuras la durabilidad es tan importante como la resistencia, siendo que la durabilidad de una estructura se define como la habilidad del concreto a proteger el refuerzo metálico contra la corrosión [7].

Como ya se ha mencionado anteriormente, la estructura o microestructura del concreto depende principalmente del tipo de cemento utilizado, aunado al efecto de humedad y temperatura. Investigaciones al respecto han encontrado que la distribución de poros y por tanto la permeabilidad del concreto, depende en primer lugar de la relación agua/cemento ($\frac{a}{c}$) y también de la temperatura de curado, cuyo efecto en comparación al

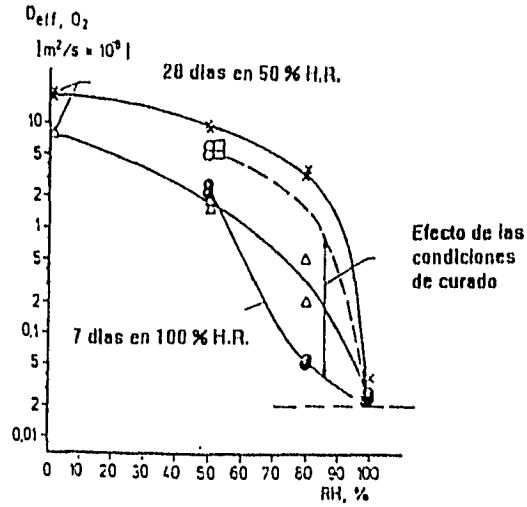

Figura 1.5: Dependencia del valor del coeficiente efectivo de difusión para oxígeno disuelto, con respecto al grado de humedad relativa en el concreto. [13]

primero, no resulta ser tan marcado de acuerdo a los resultados reportados por Detwiler, [7].

1.2.6 Microestructura del cemento.

El efecto de la temperatura de curado sobre la microestructura de la pasta de cemento hidratado está bien documentada, así como también la mayoría de las reacciones químicas(citado en [7]), debiendo de tener en cuenta que la velocidad de hidratación procede mucho más rápido con un incremento en la temperatura de curado. Verbeck y Helmuth (citado en [7]), encuentran que debido a la baja solubilidad y difusividad de los productos de hidratación, estos no pueden difundir hasta una distancia significativa del grano de cemento. Lo cual resulta en una distribución no uniforme de los productos

de hidratación y una consecuente disminución en resistencia. Skalny y Odler (citado en [7]), encontraron que a elevadas temperaturas de curado se favorece una dispersión de los productos de hidratación.

A partir de observaciones realizadas con un microscopio de transmisión, Radji y Richards(citado en [7]), concluyeron que la humedad durante el curado del cemento, origina la formación de grandes poros, y un decremento en el módulo de elasticidad. Por otro lado Sellevoid (citado en [7]), ha encontrado que a elevadas temperaturas se favorece la formación de una estructura porosa más dispersa. Asímismo Goto y Roy (citado en [7]), también determinaron que a elevadas temperaturas la permebilidad y porosidad son incrementadas drásticamente. Sin embargo Diamond (citado en [7]) al examinar pastas de cemento con diferentes relaciones de $\frac{a}{c}$ e hidratadas, ya sea a $6°C$ ó $40°C$, observó que los efectos de las relaciones de $\frac{a}{c}$ son mucho más grandes que aquellos producidos únicamente por la temperatura de hidratación. Por otro lado los resultados de Page y col.(citado en [7]), indican que la velocidad de difusión de los iones cloruro depende fuertemente de la temperatura (Berke [2] reporta la dependencia del valor del coeficiente de difusión, mediante la ecuación de Einstein: $D_2 = D_1 \frac{T_2}{T_1} exp[k(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})]$).

De lo anterior se puede resumir el efecto de la temperatura diciendo lo siguiente: para el caso de cementos portland, temperaturas elevadas de curado producen una estructura porosa más dispersa y un correspondiente decremento en la resistencia a la difusión de cloruros. Este resultado indica que bajo ciertas condiciones ambientales, un concreto curado a altas temperaturas será menos durable que el mismo concreto curado basta un grado igual de hidratación a una temperatura inferior. Una relación $\frac{a}{c}$ baja tiene un efecto más pronunciado que el de la temperatura de curado. Así, para el caso de estructuras expuestas a atmósferas marinas o en otros medios que favorezcan la corrosión, la temperatura de curado resulta ser crucial. En cuanto a la relación $\frac{a}{c}$, se tiene: a una temperatura de curado dada una relación $\frac{a}{c}$ baja resulta en una reducida velocidad de

difusión de cloruros. Hasta cierto punto la disminución de la relación $\frac{a}{c}$ puede compensar los efectos de una temperatura alta de curado. Sin embargo, esto último es tanto técnica como económicamente impráctico.

1.3 Termodinámica del sistema Fierro-óxido-agua-cloruros.

Ya que el objetivo de esta investigación se fundamenta en la relación que existe entre la presencia de cloruros y el valor de un potencial electroquímico, involucrados ambos en la interfase metal-concreto, resulta imprescindible el estudio de la termodinámica del sistema Fierro-óxido-agua-cloruros, por lo que el empleo de un diagrama de Pourbaix para dicho sistema representó ser una herramienta de gran apoyo para tal fin. Encontrándose que la presencia de iones cloruro puede reflejarse en la formación de un compuesto intermedio a la formación del $\gamma FeOOH$ ó γFe_2O_3, y el cual se conoce como herrumbre verde o GR1[10]. Dicho compuesto tiene, en un diagrama de Pourbaix, una zona de estabilidad bien definida de acuerdo a ciertos valores de potencial y pH, que casualmente coinciden con el intervalo antes mencionado para la presencia de picaduras. Con lo anterior se da la pauta para proponer un posible mecanismo de corrosión.

1.3.1 Formación de la herrumbre verde como compuesto intermedio a la formación del $\gamma FeOOH$ y γFe_2O_3.

La presencia de herrumbre verde 1 (GR1) ha sido observada durante la corrosión del acero en medios acuosos conteniendo cloruros[10], siendo un compuesto intermedio que se puede formar antes del producto final, tal como: Goetita, lepidocrocita o magnetita. Estos tres compuestos pueden ser obtenidos a partir de GR1, dependiendo de las condiciones de temperatura, la concentración de los cloruros o la cantidad de oxígeno disponible en la solución. Recientemente se ha estudiado la formación de este compuesto a partir de la

precipitación de $Fe(OH)_2$ en presencia de iones cloruro, tratando de simular el proceso de corrosión [10], encontrándose que la oxidación de un precipitado de $Fe(OH)_2$, obtenido de la combinación de $FeCl_2\,4H_2O$ y NaOH depende de la relación: R = $\frac{Cl^-}{OH^-}$. Se pueden obtener las siguientes situaciones:

1. Para R < 1.08, la formación de magnetita corresponde aproximadamente a un 85% del producto final de corrosión.

2. Para R = 1.095, el producto final es esencialmente una mezcla en cantidades semejantes de magnetita y lepidocrocita.

3. Para 1.11 < R < 1.75, el producto final está formado únicamente por lepidocrocita.

4. Para R > 1.75, se encuentra tanto goetita como akaganeita, y su proporción es directamente proporcional al incremento en R.

En la tabla 1.6 se muestra con mayor detalle la depencia del producto final de corrosión en función del valor de R.

El mecanismo de reacción propuesto [10], para la formación de GR1 es el siguiente:

$$7Fe(OH)_2+Fe^{2+}+2Cl^-+\frac{1}{2}O_2+(2n+1)H_2O = 2[3Fe(OH)_2*Fe(OH)_2Cl*nH_2O] \quad (1.3)$$

1.3.2 Diagramas de Pourbaix para los sistemas ($Fe-GR1-\gamma FeOOH-H_2O-Cl^-$) y ($Fe-GR1-\gamma Fe_2O_3-H_2O-Cl^-$).

Los diagramas que se muestran a continuación fueron construídos para una temperatura de 25°C y una concentración de iones cloruro de 0.35 $\frac{mol}{l}$, que es la concentración característica del agua de mar[10]. Las especies consideradas, junto con sus potenciales

R	% Lepidocrocita	% Goetita	% Magnetita	% Akaganeita
1.02	5	2	93	0
1.03	1	13	86	0
1.05	0	15	85	0
1.08	1	14	85	0
1.095	35	18	47	0
1.10	60	22	18	0
1.11	90	10	0	0
1.13	100	0	0	0
1.20	100	0	0	0
1.50	100	0	0	0
1.75	95	5	0	0
2.0	75	20	0	5
3.0	45	45	0	10

Tabla 1.6: Dependencia del producto final del valor de R. [10]

eléctricos redox, se muestran en la figura 1.8. El GR1 esta representado por la fórmula compacta de $Fe_4(OH)_8Cl$. Los diagramas son mostrados en la figuras 1.6 y 1.7.

De los diagramas termodinámicos, tanto para $\gamma FeOOH$ como para γFe_2O_3, se puede apreciar la zona de estabilidad para el GR1 (figura 1.6 y 1.7), delimitada por rangos específicos de potenciales electroquímicos y de valores de pH, según sea el diagrama que se trate. Dichos valores, tanto de potencial eléctrico como de pH, guardan cierta similitud con aquellos reportados para un posible caso de corrosión por picaduras en presencia de iones cloruro. Ya que si se hace la conversión de la escala de potenciales eléctricos respecto a (ecs) y la escala de potenciales eléctricos referida a (enh), el rango de -200 mV a -500 mV (ecs) es equivalente al rango de 40 a -260 mV (enh), intervalo que cae dentro del rango de valores de potencial eléctrico que limita la zona de estabilidad del GR1.

1.4 Filosofía de los modelos matemáticos y la ciencia.

1.4.1 Modelo matemático.

Al elaborar un modelo matemático de algún fenómeno o proceso en específico, se obtiene un conjunto de ecuaciones matemáticas, las cuales representan su comportamiento. Con ello, un modelo matemático es una idealización matemática de un fenómeno del mundo real. Evidentemente que durante la etapa de idealización, algunas simplificaciones deberán ser hechas hasta obtener el modelo matemático de interés. Por lo que, un modelo matemático es menos real que el sistema que se va a representar. Sin embargo, la información que de ellos se obtiene permite comprender el desarrollo de un proceso y permite hacer predicciones de la respuesta del sistema simplificado ante ciertas circunstancias. Ambos son los principales objetivos que se persiguen durante la etapa de simulación.

En lo que se refiere a la solución del modelo, esta es obtenida e interpretada desde el punto de vista de exactitud y estabilidad. En cuanto a la validación del modelo, lo que se busca es comprobar que tan confiables son los resultados obtenidos por el modelo, en comparación con los obtenidos en la realidad. Si el modelo resulta ser válido, entonces puede ser puesto en práctica y predecir un evento futuro o tomar una decisión para la optimización de algún proceso de interés.

1.4.2 Formulación de modelos matemáticos.

En lo que se refiere a la formulación del modeleo convencional ó modeleo directo, se puede decir lo siguiente:

La formulación de una teoría es equivalente a construir un modelo, es decir, la teoría puede conceptualizarse como un modelo matemático de la realidad. Y la primera etapa en la construcción de un modelo es la etapa de proponer y obtener las ecuaciones que representen a todos los mecanismos relevantes del fenómeno bajo estudio.

Para preservar la fidelidad, todas las ecuaciones que tengan un efecto significativo sobre el comportamiento del sistema deben ser incluídas en el modelo. Por otro lado se recomienda crear un modelo sencillo y posteriormente refinarlo hasta aproximarse a la realidad, lo cual se traduciría a un modelo mucho más complejo que el original.

Convencionalmente, la construcción de modelos matemáticos para fenómenos físicos ó de ingeniería comienza con la aplicación de leyes físicas (leyes de Newton, leyes de Maxwell, leyes de Kirchhotf y leyes de balance que incluyen balance de masa, energía, carga, calor y momentum) al fenómeno que está siendo estudiado.

Además de las ecuaciones diferenciales existen otros tipos de ecuaciones (algebraicas, integrales y funcionales) que aparecen predominantemente en el modeleo matemático. La solución de tales modelos no siempre puede obtenerse analíticamente, por lo que se debe recurrir al método de solución que más convenga.

1.4.3 Los modelos y la ciencia.

Un modelo matemático pone de relieve las relaciones esenciales de los sistemas físicos, con el objeto de poder predecir acontecimientos. Por otro lado, la mayoría de los científicos cosideran que los acontecimienos que no sean previsibles no pueden ser comprendidos propiamente[5].

De lo anterior se puede dar la siguiente definición :

" Los modelos son marcos conceptuales que determinan las variables de interés y especifican las relaciones entre ellas. "

Para comprender algo debemos reducir la complejidad del mundo real a dimensiones manejables. Pero al simplificar se corre el riesgo de desechar variables y relaciones importantes, conservando las relativamente triviales: esto sería una forma defectuosa de teorizar. El método general para la investigación científica es el siguiente:

1. Elegir el sistema que interesa.

2. Postular las características del sistema. (Idealización y simplificación de la situación real).

3. Aplicación de los principios pertinentes al sistema idealizado. Deducción de consecuencias.

4. Comparación de estas predicciones con el comportamiento real del sistema.

De las cuatro etapas las dos primeras suelen ser las más difíciles, por lo antes dicho.

En la práctica, los modelos usados por los científicos son de alcance y aplicabilidad limitada. Un modelo útil en una instancia puede no serlo en otras. Por lo que se usan modelos diferentes aisladamente y abstrayendo varios aspectos de la realidad con diferentes fines. Como la realidad aparece demasiado complicada para ser tratada en totalidad, la ciencia ha llegado a ser de utilidad estudiando tan solo modelos limitados semejantes[5].

1.4.4 Métodos de solución.

El método de solución del sistema bajo estudio, dependerá de qué es lo que se pretende obtener o qué es lo que se busca. Ya que al desarrollar un modelo matemático que represente el mecanismo controlante de un proceso en específico, se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales característico del mismo. Una vez que se definan y caracterizen las condiciones de frontera, se podrá aplicar un método, analítico o numérico según convenga, para obtener la solución de las ecuaciones generadas. Y con ello, poder predecir el comportamiento del sistema.

El sistema de interés de esta tesis, permitió utilizar como método de solución la segunda ley de Fick, ya que se trata de un proceso de transporte de masa difusional en

dos direcciones. El método númerico utilizado fué el de diferencias finitas implícito de dirección alternante (ADI), ya que este método no presenta ninguna restricción sobre el intervalo de tiempo, que pudiera ocasionar problemas de inestabilidad, como era el caso del método de diferencias finitas explícito.

1.4.4.1 Método numérico de diferencias finitas implícito de dirección alternante (ADI).

El método consiste en resolver primero de manera implícita las ecuaciones de diferencias finitas en la dirección i, y posteriormente en dirección j. Tanto para la primera como para la segunda operación el intervalo de tiempo es $\frac{\Delta t}{2}$, por lo que al finalizar el primer cálculo con Δt, se completa un ciclo tanto para i como para j [3].

Matemáticamente las ecuaciones tanto para i como para j son:

$$-c^*_{i-1,j} + 2(\frac{1}{\sigma} + 1)c^*_{i,j} - c^*_{i+1,j} = c_{i,j-1,n} + 2(\frac{1}{\sigma} - 1)c_{i,j,n} + c_{i,j+1,n} \qquad (1.4)$$

$$-c_{i,j-1,n+1} + 2(\frac{1}{\sigma} + 1)c_{i,j,n+1} - c_{i,j+1,n+1} = c^*_{i-1,j} + 2(\frac{1}{\sigma} - 1)cu^*_{i,j} + c^*_{i+1,j} \qquad (1.5)$$

La primera ecuación es resuelta para los valores de c^*, que es la concentración para la primera mitad del intervalo de tiempo. Dichos valores luego son utilizados en la segunda ecuación, de la cual se obtiene directamente la solución $c_{i,j,n+1}$ al final del intervalo de tiempo total Δt. Dichas ecuaciones sólo son válidas para el caso en que $\Delta r = \Delta z$ [3].

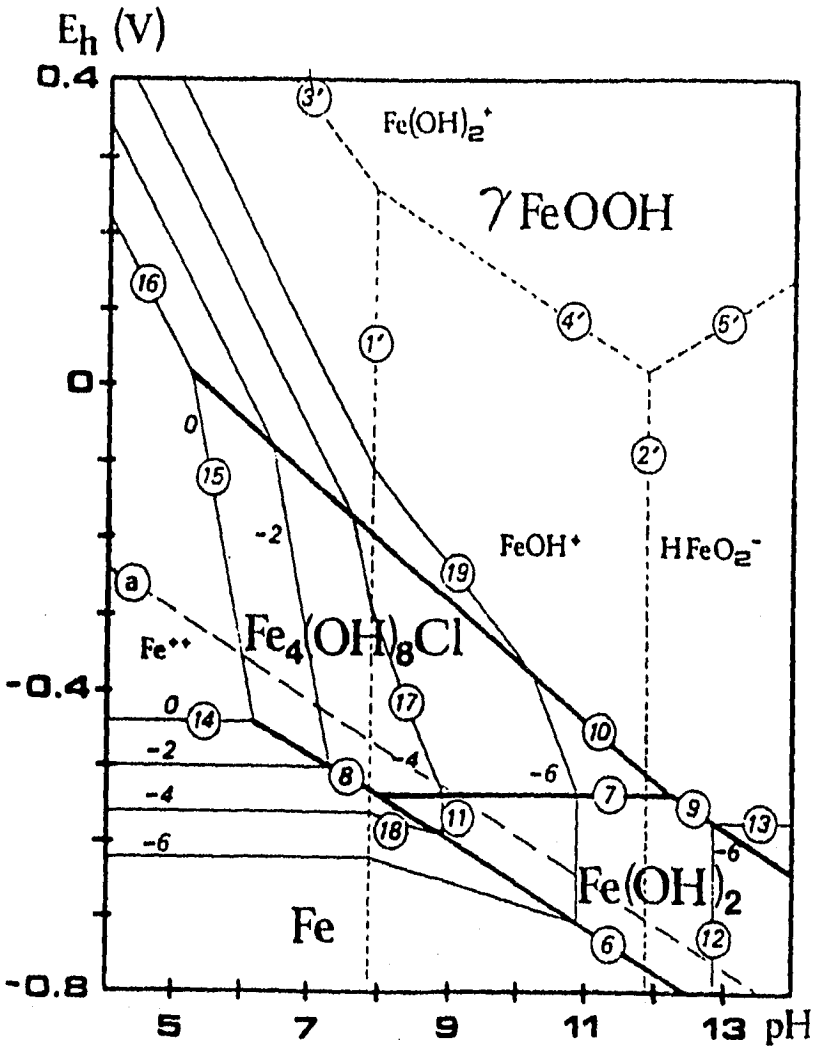

Figura 1.6: Diagrama de Pourbaix para el sistema ($Fe - GRI - \gamma FeOOH - H_2O - Cl^-$). [10]

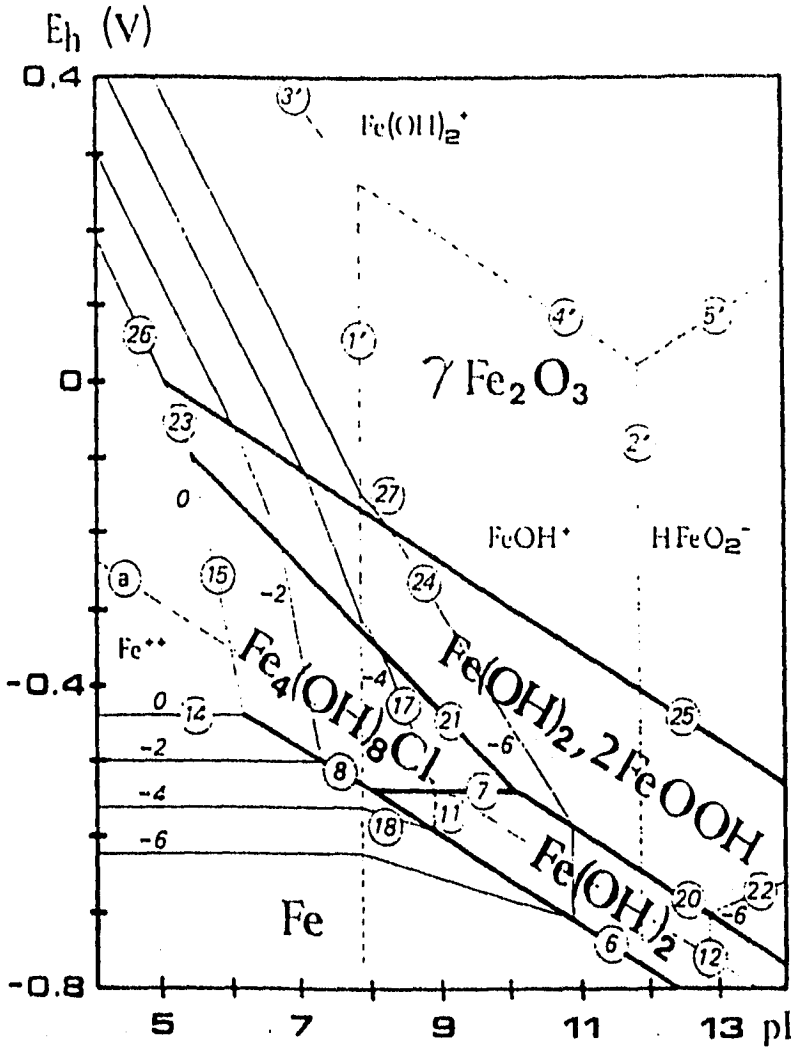

Figura 1.7: Diagrama de Pourbaix para el sistema ($Fe - GR1 - \gamma Fe_2O_3 - H_2O - Cl^-$). [10]

$H_2 = 2H^+ + 2e^-$
$E_h = 0.000 - 0.0591pH$
$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^+ + H^+$
$7.84 = pH - \log[FeOH^+] + \log[Fe^{2+}]$
$FeOH^+ + H_2O = HFeO_2^- + 2H^+$
$11.87 = pH - 0.5\log[HFeO_2^-] + 0.5\log[FeOH^+]$
$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^- + 2H^+ + e^-$
$E_h = 1.192 - 0.1182pH + 0.0591\log[Fe(OH)_2^-] - 0.0591\log[Fe^{2+}]$
$FeOH^+ + H_2O = Fe(OH)_2^- + H^+ + e^-$
$E_h = 0.728 - 0.0591pH + 0.0591\log[Fe(OH)_2^-] - 0.0591\log[FeOH^+]$
$HFeO_2^- + H^+ = Fe(OH)_2^- + e^-$
$E_h = -0.675 + 0.0591pH + 0.0591\log[Fe(OH)_2^-] - 0.0591\log[HFeO_2^-]$
$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$
$E_h = -0.0633 - 0.0591pH$
$4Fe(OH)_2 + Cl^- = Fe_4(OH)_8Cl + e^-$
$E_h = -0.562 - 0.0591\log[Cl^-]$
$4Fe + Cl^- + 8H_2O = Fe_4(OH)_8Cl + 8H^+ + 9e^-$
$E_h = -0.119 - 0.0525pH - 0.0066\log[Cl^-]$
$Fe(OH)_2 = \gamma\text{-}FeOOH + H^+ + e^-$
$E_h = 0.1871 - 0.0591pH$
$Fe_4(OH)_8Cl = 4\gamma\text{-}FeOOH + Cl^- + 4H^+ + 3e^-$
$E_h = 0.437 - 0.0788pH + 0.0197\log[Cl^-]$
$FeOH^+ + H_2O = Fe(OH)_2 + H^+$
$4.91 = pH + \log[FeOH^+]$
$Fe(OH)_2 = HFeO_2^- + H^+$
$18.84 = pH - \log[HFeO_2^-]$
$HFeO_2^- = \gamma\text{-}FeOOH + e^-$
$E_h = -0.920 - 0.0591\log[HFeO_2^-]$
$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$
$E_h = -0.440 + 0.02955\log[Fe^{2+}]$
$4Fe^{2+} + 8H_2O + Cl^- = Fe_4(OH)_8Cl + 8H^+ + e^-$
$E_h = 2.453 - 0.4728pH - 0.0591\log[Cl^-] - 0.2364\log[Fe^{2+}]$
$Fe^{2+} + 2H_2O = \gamma\text{-}FeOOH + 3H^+ + e^-$
$E_h = 0.941 - 0.1773pH - 0.0591\log[Fe^{2+}]$
$4FeOH^+ + 4H_2O + Cl^- = Fe_4(OH)_8Cl + 3H^+ + e^-$
$E_h = 0.600 - 0.2364pH - 0.2364\log[FeOH^+] - 0.0591\log[Cl^-]$
$Fe + H_2O = FeOH^+ + H^+ + 2e^-$
$E_h = -0.208 - 0.02955pH + 0.02955\log[FeOH^+]$
$FeOH^+ + H_2O = \gamma\text{-}FeOOH + 2H^+ + e^-$
$E_h = 0.477 - 0.1182pH - 0.0591\log[FeOH^+]$
$3Fe(OH)_2 = Fe(OH)_2 \cdot 2FeOOH + 2H^+ + 2e^-$
$E_h = 0.0615 - 0.0591pH$
$3Fe_4(OH)_8Cl = 4[Fe(OH)_2 \cdot 2FeOOH] + 8H^+ + 3Cl^- + 5e^-$
$E_h = 0.435 - 0.0946pH + 0.0355\log[Cl^-]$
$9HFeO_2^- + H^+ = Fe(OH)_2 \cdot 2FeOOH + 2e^-$
$E_h = -1.608 + 0.02955pH - 0.0887\log[HFeO_2^-]$
$3Fe^{2+} + 6H_2O = Fe(OH)_2 \cdot 2FeOOH + 8H^+ + 2e^-$
$E_h = 1.192 - 0.2364pH - 0.0887\log[Fe^{2+}]$
$3FeOH^+ + 3H_2O = Fe(OH)_2 \cdot 2FeOOH + 5H^+ + 2e^-$
$E_h = 0.497 - 0.1478pH - 0.0887\log[FeOH^+]$
$2[Fe(OH)_2 \cdot 2FeOOH] = 3\gamma\text{-}Fe_2O_3 + 2e^- + 2H^+ + 3H_2O$
$E_h = 0.296 - 0.0591pH$
$2Fe^{2+} + 3H_2O = \gamma\text{-}Fe_2O_3 + 2e^- + 6H^+$
$E_h = 0.593 - 0.1773pH - 0.0591\log[Fe^{2+}]$
$2FeOH^+ + H_2O = \gamma\text{-}Fe_2O_3 + 2e^- + 4H^+$
$E_h = 0.430 - 0.1182pH - 0.0591\log[FeOH^+]$

Figura 1.8: Tabla de los equilibrios involucradas y sus respectivos potenciales. [10]

Capítulo 2

ANALISIS DEL SISTEMA

2.1 Caracterización del sistema bajo estudio.

En primer lugar, el sistema está compuesto por dos materiales diferentes en contacto mútuo, ya que el acero se encuentra embebido en la mezcla de concreto, cuya morfología es muy heterogénea debido a la naturaleza de sus componentes (óxidos, aluminatos, etc.). En la estructura del concreto se observan cavidades, originadas al quedar aire atrapado durante el proceso de vaciado y que no puede ser desalojado durante el proceso de fraguado, además de un sistema de poros interconectados por ductos capilares, que contiene soluciones líquidas con un carácter altamente básico, debido principalmente a la composición química del cemento. El número de poros presentes, al igual que su forma y distribución, son directamente proporcionales a la relación agua-cemento ($\frac{a}{c}$) durante la etapa de mezclado y también, como ya se mencionó anteriormente, de la temperatura de curado, pero en menor grado.

Para una correcta caracterización del sistema se tiene que contemplar a la humedad relativa (H.R), que cuantifica la cantidad de agua que se encuentra en los poros e indirectamente mide el grado de permeabilidad de un concreto. Así, un 100% de H.R. se referirá a un concreto que está totalmente saturado de agua. En tanto un concreto expuesto a la atmósfera, puede poseer una H.R. de 30, 40, 50 o hasta un 80 %, dependiendo de las condiciones ambientales prevalecientes.

La presencia de oxígeno como de humedad resultan indispensables para que el proceso

de corrosión se origine [1]. En el sistema bajo estudio se tiene una concentración de oxígeno de cerca de 8 ppm, la cual corresponde a la máxima solubilidad del oxígeno en agua de mar. Este oxígeno en solución difundirá hasta la interfase metal-concreto, y una vez ahí, se puede llevar a cabo la reacción de reducción del mismo y la oxidación del metal, con la subsecuente formación de los productos de corrosión, tales como $\gamma FeOOH$, γFe_2O_3, etc. Para cuantificar la facilidad con que el oxígeno puede penetrar en el concreto y llegar hasta la superficie metálica se utiliza un coeficiente de difusión efectivo. Dicho coeficiente depende en primer lugar del grado de porosidad presente, así como también de la temperatura; siendo que a temperaturas elevadas la difusión de oxígeno se ve favorecida, mientras que para humedades relativas altas disminuye. Por lo que para estructuras totalmente sumergidas en agua, la difusión de oxígeno a través del concreto es la etapa que controla el proceso de corrosión [8].

Sin embargo, cuando están presentes iones agresivos, como es el caso de los Cl^-, existirán (sobre la superficie metálica) ciertas zonas específicas con mayor vulnerabilidad a experimentar corrosión por picaduras, debido a la gran movilidad y carga eléctrica de este ión. La velocidad de corrosión en la punta de la picadura es de alrededor de 10 ó hasta 100 veces mayor que la velocidad de corrosión en el resto de la superficie del metal, por lo que la vida útil o durabilidad de la estructura se ve disminuída drásticamente. En cuanto a la velocidad de difusión de los iones cloruro en comparación a la del oxígeno, resulta ser mayor, ya que el coeficiente de difusión efectivo de los cloruros en concreto es de cerca de un orden de magnitud mayor al del oxígeno (tabla 1.5 y figura 1.5).

En cuanto a la disminución de la basicidad del medio acuoso, la causa principal es el flujo hacia el exterior de los iones OH^-, cuyo valor del coeficiente de difusión es mayor al de los iones cloruro. (ver tabla 1.5).

2.2 Etapas de transporte involucradas en el proceso de corrosión de estructuras de concreto reforzado por influencia de los iones Cl^-.

La identificación de las etapas de transporte involucradas durante el desarrollo de algún proceso de interés, es parte fundamental para un análisis correcto y posterior conocimiento del mismo, ya que esto permite identificar los parámetros de importancia real que están involucrados, así como las relaciones que guardan entre sí.

A continuación se presentan las etapas de transporte involucradas durante el proceso de corrosión de las estructuras de refuerzo sumergidas en agua de mar.

1. Difusión de los iones OH^- a través de la cubierta de concreto, desde la interfase metal-concreto hasta la superficie externa del concreto. Disminución de pH.

2. Difusión de los iones cloruro en solución, a través de la cubierta de concreto, hasta la interfase de reacción metal-concreto.

3. Despasivación en zonas específicas de la película de óxido sobre la superficie metálica, ocasionada por la presencia de los iones cloruro.

4. Difusión del oxígeno disuelto a través de la cubierta de concreto, hasta la interfase metal-concreto.

5. Reacción de reducción del oxígeno sobre la superficie desnuda del acero.

6. Reacción de formación del producto GR1 (reacción de oxidación del acero influenciada por la presencia de iones cloruro). Formación de picaduras.

7. Reacción de formación del producto final de corrosión ($\gamma FeOOH$ ó γFe_2O_3) a partir del GR1. Propagación de la picadura hacia el interior del metal.

8. Desprendimiento de los productos de corrosión de la interfase de reacción y acumulación en cavidades o defectos del concreto, con la subsecuente generación de fuerzas de tensión sobre el concreto y la generación de grietas y fisuras sobre el mismo.

9. Enfatización del ataque localizado, al incrementarse la concentración de iones cloruro sobre la superficie del metal, como consecuencia del aumento de la permebilidad del ión cloruro en un concreto deteriorado.

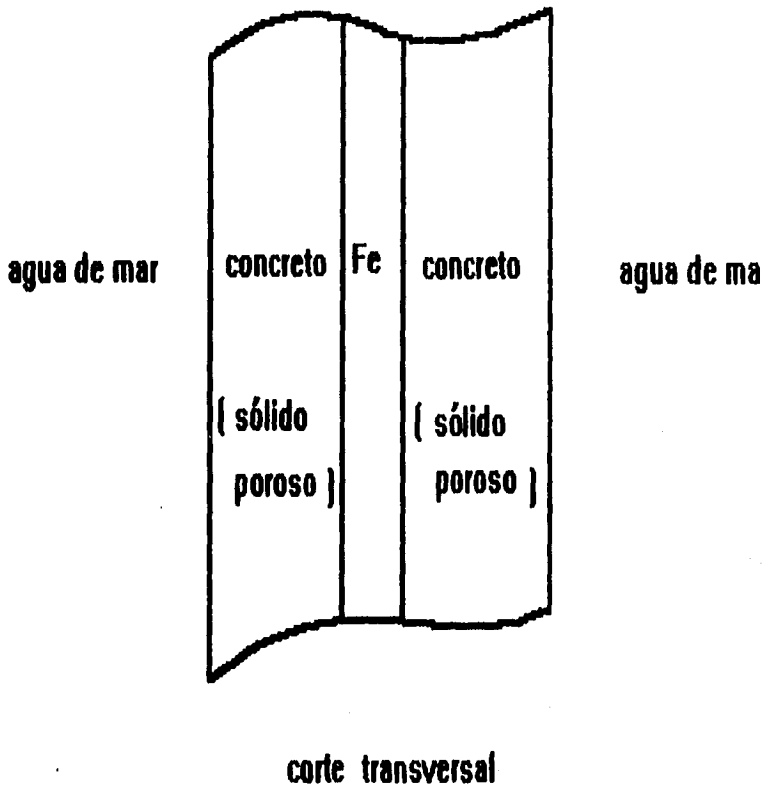

Figura 2.9: Esquema del sistema Acero-concreto-Cl^-

Capítulo 3

MODELACION

3.1 Suposiciones y simplificaciones hechas sobre el sistema real

Como ya se ha mencionado en el capítulo 1, en la parte referente a la formulación de modelos matemáticos, en la vida real cualquier sistema de interés presenta características muy complejas. Por lo que el científico, en su afán de poder comprender lo que ocurre a su alrededor y por lo tanto, en torno al universo y las leyes que lo rigen, trata de encontrar respuestas a sus preguntas más internas en la abstracción. Es decir, tomar todo aquello que en verdad sea primordial o vital para que dicho acontecimiento se presente ante nuestros ojos. Asímismo, determinar que parámetros o variables del sistema están involucrados y que relación guardan entre sí, y a partir de ello intentar responder a sus inquietudes. Esta es la esencia, en sí misma, de la modelación. Como primer paso en la creación de un modelo, es necesario analizar hasta donde sea posible, todo lo que se refiere al desarrollo del proceso de interés, como se ha realizado en el capítulo 2 para este sistema, con el objeto de identificar y caracterizar todas las variables y mecanismos que rigen el comportamiento en dicho sistema y tratar de clasificar de alguna manera cuál de todos ellos resulta ser determinante para el acontecimiento del mismo. Claro está que todo lo anterior debe ser con fundamento científico o teórico. Una vez que se ha pasado por esta etapa se puede idealizar hasta cierto punto sobre las características del sistema a modelar. A continuación se enlistan las suposiciones y simplificaciones hechas sobre el sistema real, con el objeto de crear un sistema idealizado, pero que resulta ser mucho más

fácil de entender y escudriñar a fondo, sin haber perdido sus características principales.

3.1.1 Simplificaciones

1. La geometría del modelo físico propuesto es cilíndrica, ya que en la práctica, en la industria de la construcción, esta es una de las geometrías más utilizada (pilotes, por ejemplo). Tanto la varilla como la cubierta de concreto poseen la misma geometría. Las dimensiones de las mismas son tomadas con base en las probetas utilizadas por Castro [4], durante su investigación. En la figura 3.10 se muestra un esquema del modelo físico propuesto.

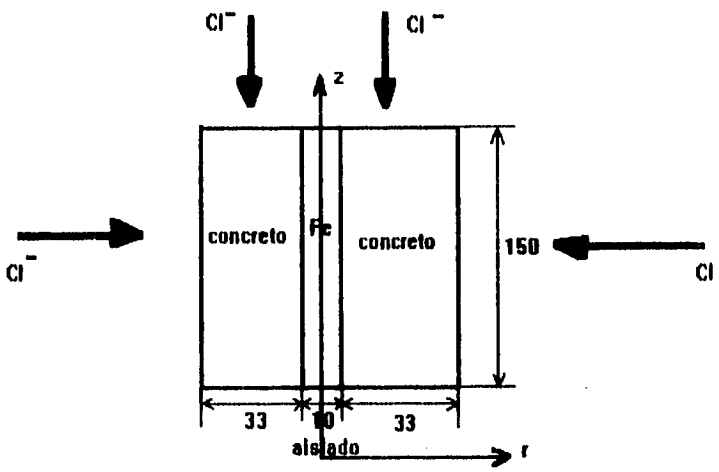

Figura 3.10: Esquema del modelo físico propuesto.

2. Sólo se considera como principal agente agresivo al ion Cl^-, la concentración de otras especies agresivas en solución (Br^-, F^-, etc) se consideran despreciables.

Además de que el poder despasivante de los cloruros es superior al de los otros iones antes mencionados [6].

3. Antes de que los iones Cl^- difundan hasta la intercara metal-concreto, el valor de pH en esta zona permanece constante (alcanzándose fácilmente un estado estable), ya que el coeficiente de difusión de OH^- en comparación al de Cl^- es mucho mayor [13] (tabla 1.5).

4. El flujo de iones cloruro en el sistema, dado la geometría del mismo, se considera bidireccional. Se considera tanto el flujo en dirección longitudinal como radial, con base en los datos experimentales obtenidos en investigaciones anteriores en esta institución [4].

5. El coeficiente efectivo de difusión no depende de la concentración de los iones cloruro, tampoco de la posición ni de la temperatura, dado las condiciones prevalecientes.

6. Los valores del coeficiente efectivo de difusión tanto en dirección z como en r son iguales.

3.1.2 Suposiciones

1. Dado que la estructura bajo estudio se encuentra sumergida por completo en agua, los poros se encuentran totalmente saturados de solución líquida, y el tranporte de iones cloruro es por difusión [2],[13].

2. Debido a que el transporte de los iones cloruro es lo suficientemente lento ($D_{Cl^-} = 9E-11\frac{m^2}{s}$), la composición química dentro de los poros se encuentra en equilibrio durante el proceso de difusión. Por lo que las concentraciones, tanto de los iones libres como los adsorbidos y enlazados, son iguales [13].

3. Una vez que los iones cloruro llegan hasta la intercara metal-concreto, el valor de pH disminuye. Ello debido a la difusión hacia el exterior de la estructura de los iones OH^-, además de la generación de protones durante la reacción electroquímica (formación de GR1).

$$4Fe + Cl^- + 8H_2O = Fe_4(OH)_8Cl + 8H^+ + 9e^- \tag{3.6}$$

4. La velocidad de corrosión global resulta ser demasiado pequeña para estructuras sumergidas en agua, debido a que la concentración de oxígeno es relativamente baja y por lo tanto, está controlada por el transporte de oxígeno a través del concreto [8]. Sin embargo, en el modelo se supone que una vez alcanzada la concentración de Cl^- requerida para despasivar la película de óxido sobre el acero, se favorecerá la creación de una picadura, y el potencial en ese punto será una función únicamente de la concentración de iones cloruro y pH.

5. La reacción electroquímica se lleva a cabo en la intercara metal-concreto, inmediatamente después de que se alcanza el valor crítico en la concentración de iones cloruro, ya que a través de la película de óxido el ión cloruro no puede difundir, dado que sólo pueden transferirse a través de ella, los electrones.

6. El potencial electroquímico relacionado a la formación del GR1 sobre la superficie metálica puede ser el indicio de la corrosión de la estructura, si partimos del hecho de que es la única reacción factible entre los iones cloruro y los iones metálicos, en presencia de humedad.

3.2 Ecuaciones Fenomenológicas

El proceso de difusión en estado inestable de los iones cloruro a través del concreto se representa matemáticamente por la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C_{Cl^-}}{\partial t} = D_{Cl^-}\nabla^2 C_{Cl^-} \tag{3.7}$$

Donde C_{Cl^-} es la concentración de los iones cloruro ($\frac{mol}{m^3}$) y D_{Cl^-} es el coeficiente de difusión efectivo de los iones cloruro en concreto ($\frac{m^2}{s}$).

Con las condiciones, tanto inicial como de frontera, siguientes:

$$C_o = cte. \quad para \quad t = 0 \quad en \quad 0 < r < R \quad y \quad 0 < z < L \tag{3.8}$$

$$N_{Cl^-} = K(Cb - C_s) \quad en \quad r = R \quad y \quad 0 < z < L \tag{3.9}$$

$$j_{Cl^-} = \frac{j_{Fe}}{4} \quad en \quad r = 0 \quad y \quad 0 < z < L \tag{3.10}$$

$$N_{Cl^-} = K(Cb - C_s) \quad en \quad z = 0 \quad y \quad 0 < r < R \tag{3.11}$$

$$N_{Cl^-} = 0 \quad en \quad z = L \quad y \quad 0 < r < R \tag{3.12}$$

Para correlacionar el valor de potencial eléctrico con la concentración de cloruros se utiliza la ecuación de Nernst correspondiente a la reacción de formación de GR1.

$$E_h = -0.119 - 0.0525pH - 0.0066log[Cl^-] \tag{3.13}$$

Dicha ecuación posee la misma forma que la que reporta Davies [6] para correlacionar sus valores de potencial de rompimiento de pasividad como una función del valor de pH y de la concentración de cloruros.

3.2.1 Ecuaciones de balance para cada nodo

Para discretizar el sistema se eligieron como puntos de interés las intercaras tanto metal-concreto como concreto-agua, la superficie superior e inferior del cilíndro, así como también el espesor del concreto. Por lo que el número de ecuaciones de balance que definen al sistema son nueve. Cada una de ellas representando un punto nodal de interés (figura 3.11).

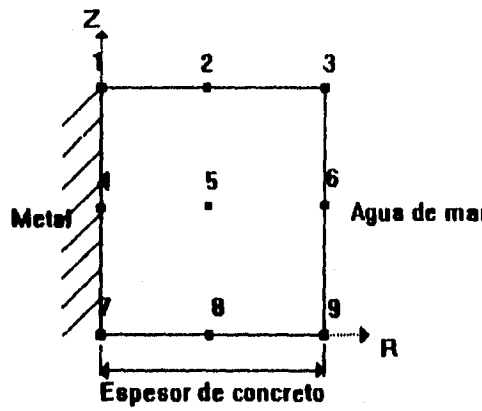

Figura 3.11: Discretización del sistema de interés.

3.2.1.1 Nodo 1 y 7

Ecuación de balance:

$$-J_{Cl^-} + J_{Ext\to i,j} + J_{i+1,j\to i,j} + J_{j+1,j\to i,j} = Ac_{i,j} \tag{3.14}$$

Sustituyendo los términos de los flujos por unidad de área, la ecuación final es:

$$c^{t}_{i,j} = (1 + w + z + v)c^{t+1}_{i,j} - wcb - vc^{t+1}_{i,j+1} - zc^{t+1}_{i+1,j} + uj_{Cl^-} \tag{3.15}$$

Donde:

$$w = \frac{2K_z\Delta t}{\Delta z} \tag{3.16}$$

$$v = \frac{2D_r\Delta t(r_{int} + \frac{\Delta r}{2})}{\Delta r[(r_{int} + \frac{\Delta r}{2})^2 - (r_{int})^2]} \tag{3.17}$$

$$z = \frac{2D_z\Delta t}{(\Delta z)^2} \tag{3.18}$$

$$u = \frac{2r_{int}\Delta t}{[(r_{int} + \frac{\Delta r}{2})^2 - (r_{int})^2]} \tag{3.19}$$

- Los coeficientes efectivos de difusión en z y r son: D_z y D_r, respectivamente.
- Los coeficientes de transporte de masa en z y r son: K_z y K_r, respectivamente.
- Los espaciamientos internodales en z y r son: Δz y Δr, repectivamente.
- El intervalo de tiempo es: Δt
- El radio de la varilla de acero es: r_{int}.
- La posición del iésimo nodo en r es: r_i
- La concentración en el agua de mar (seno de la solución) es: cb

3.2.1.2 Nodo 2 y 8

Ecuación de balance:

$$J_{Ext\to i,j} + J_{i+1,j\to i,j} + J_{i,j+1\to i,j} + J_{i,j-1\to i,j} = Ac_{i,j} \tag{3.20}$$

Sustituyendo los términos de los flujos por unidad de área, la ecuación final es:

$$c^t_{i,j} = (1 + w + z + C + D)c^{t+1}_{i,j} - wcb - Cc^{t+1}_{i,j+1} - zc^{t+1}_{i+1,j} - Dc_{i,j-i} \tag{3.21}$$

Donde:

$$C = \frac{2D_r\Delta t(r_i + \frac{\Delta r}{2})}{\Delta r[(r_i + \frac{\Delta r}{2})^2 - (r_i - \frac{\Delta r}{2})^2]} \tag{3.22}$$

$$D = \frac{2D_r\Delta t(r_i - \frac{\Delta r}{2})}{\Delta r[(r_i + \frac{\Delta r}{2})^2 - (r_i - \frac{\Delta r}{2})^2]} \tag{3.23}$$

3.2.1.3 . Nodo 3 y 9

Ecuación de balance:

$$J^j_{Ext\to i,j} + J^1_{Ext\to i,j} + J_{i+1,j\to i,j} + J_{i,j-1\to i,j} = Ac_{i,j} \tag{3.24}$$

Sustituyendo los términos de los flujos por unidad de área, la ecuación final es:

$$c^t_{i,j} = (1 + w + z - H + I)c^{t+1}_{i,j} - wcb - Hcb - Ic^{t+1}_{i,j-1} - zc^{t+1}_{i+1,j} \tag{3.25}$$

Donde:

$$H = \frac{2K_rR\Delta t}{R^2 - (R - \frac{\Delta r}{2})^2} \tag{3.26}$$

$$I = \frac{2D_r\Delta t(R - \frac{\Delta r}{2})}{\Delta r(R^2 - (R - \frac{\Delta r}{2})^2)} \tag{3.27}$$

3.2.1.4 Nodo 4

Ecuación de balance:

$$-J_{Cl^-} + J_{i,j+1\to i,j} + J_{i-1,j\to i,j} + J_{i+1,j\to i,j} = Ac_{i,j} \tag{3.28}$$

Sustituyendo los términos de los flujos por unidad de área, la ecuación final es:

$$c^t_{i,j} = (1 + 2d + v)c^{t+1}_{i,j} - vc^{t+1}_{i,j+1} - dc^{t+1}_{i+1,j} - dc^{t+1}_{i-1,j} + uj_{Cl^-} \tag{3.29}$$

Donde:

$$d = \frac{D_z \Delta t}{(\Delta z)^2} \tag{3.30}$$

3.2.1.5 Nodo 5

Ecuación de balance:

$$J_{i,j+1\to i,j} + J_{i,j-1\to i,j} + J_{i+1,j\to i,j} + J_{i-1,j\to i,j} = Ac_{i,j} \tag{3.31}$$

Sustituyendo los términos de los flujos por unidad de área, la ecuación final es:

$$c^t_{i,j} = (1 + 2d + c' + e)c^{t+1}_{i,j} - ec^{t+1}_{i,j+1} - ec^{t+1}_{i,j-1} - dc^{t+1}_{i+1,j} - dc^{t+1}_{i-1,j} \tag{3.32}$$

Donde:

$$e = \frac{2D_r \Delta t(r_i + \frac{\Delta r}{2})}{\Delta r[(r_i + \frac{\Delta r}{2})^2 - (r_i - \frac{\Delta r}{2})^2]} \tag{3.33}$$

$$c' = \frac{2D_r \Delta t(r_i - \frac{\Delta r}{2})}{\Delta r[(r_i + \frac{\Delta r}{2})^2 - (r_i - \frac{\Delta r}{2})^2]} \tag{3.34}$$

3.2.1.6 Nodo 6

Ecuación de balance:

$$J^{j}_{Ext\to i,j} + J_{i-1,j\to i,j} J_{i+1,j\to i,j} + J_{i,j-1\to i,j} = Ac_{i,j} \tag{3.35}$$

Sustituyendo los términos de los flujos por unidad de área, la ecuación final es:

$$c^{t}_{i,j} = (1 + 2d + H + I)c^{t+1}_{i,j} - Hcb - Ic^{t+1}_{i,j-1} - dc^{t+1}_{i+1,j} - dc^{t+1}_{i-1,j} \tag{3.36}$$

Capítulo 4

RESULTADOS

Como se puede observar, el modelo aquí propuesto es puramente difusional y los resultados obtenidos a partir del mismo serán utilizados para correlacionar una concentración de cloruros predicha por el modelo (según las condiciones que rodeen al sistema) y un valor de potencial electroquímico debido única y exclusivamente a la reacción de formación del GR1, que se lleva a cabo sobre la superficie metálica.

Los datos experimentales utilizados por el modelo fueron los reportados por Castro [4], debido en primer lugar a la disponibilidad de los mismos para el caso de estructuras de concreto reforzado totalmente sumergidas en agua de mar y a la potencialidad en la aplicación de éstos para las etapas de simulación y validación del modelo.

Los datos experimentales fueron tomados de los ensayos que se realizaron con probetas cilíndricas de concreto simple (figura 4.12), las cuales, fueron totalmente sumergidas en agua de mar sintética por un periodo de prueba de 1 mes, al cabo del cual, se procedió a determinar la concentración de cloruros a través del concreto en dirección radial. Encontrándose, por un lado, que las probetas alcanzaron una concentración que teóricamente podría ocasionar corrosión por picaduras, que de acuerdo al Comité de Durabilidad del concreto en servicio del ACI, la concentración iniciadora de corrosión es 0.15 % ppc [4]. Y por el otro, con dicho perfil de concentraciones, fué posible calcular experimentalmente un coeficiente de difusión efectivo que contabilizara la heterogeneidad del concreto (porosidad, tortuosidad, etc.), así como también un coeficiente de transferencia de masa. La velocidad de consumo de los iones cloruro por la reacción electroquímica

se determina por estequiometría, una vez que se conocen los datos referentes a la velocidad de corrosión que experimentan las estructuras de refuerzo sumergidas en agua de mar, según las condiciones prevalecientes o el grado de severidad del medio. Para la simulación, en este trabajo se utilizó un flujo de consumo de los iones cloruro por unidad de área equivalente a 6E-10 $\frac{mol}{m^2 s}$, ya que al trabajar bajo condiciones aceleradas de corrosión, se presupone una velocidad alta de corrosión (400 μ m /año) [13]).

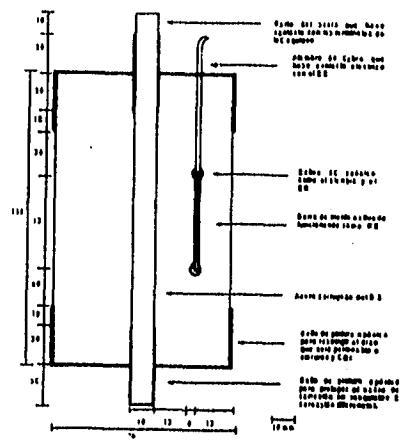

Figura 4.12: Esquema de la probeta de concreto utilizada por Castro [4].

A continuación se lista, junto al algoritmo del programa de cómputo creado para resolver las ecuaciones de balance para cada punto nodal, las dimensiones de las probeta utilizada, así como también las concentraciones de cloruro en el agua de mar, en el propio concreto, y los valores para los coeficientes de difusión efectivos. Estas variables fueron las que se alimentaron a dicho programa. El lenguaje de programación utilizado fué

Turbo Pascal [11].

Algoritmo:

1. Pedir datos sobre: dimensiones del sistema, concentración de iones cloruro en el concreto y en el agua de mar, coeficientes de difusión efectivos en dirección radial y axial, concentración crítica de iones cloruro, número de nodos en que se desee discretizar el sistema tanto en dirección radial como axial, pH, intervalo de tiempo, etc.

2. Cálculo de los espaciamientos internodales, y de algunos términos constantes en función de los datos proporcionados en 1.

3. Asignación de las ecuaciones para cada uno de los puntos nodales según su posición.

4. Para la primera mitad del intervalo de tiempo, proceso de solución de las ecuaciones en la dirección i.

5. Para la segunda mitad del intervalo de tiempo, proceso de solución de las ecuaciones en la dirección j.

6. Comparar el valor calculado de la concentración de iones cloruro en la interfase metal-concreto, después de cada intervalo de tiempo, contra el valor de la concentración crítica de iones cloruro.

7. Si el valor de la primera es igual al valor de la segunda, entonces terminar, sino repetir el ciclo en 4.

8. Una vez alcanzado el valor de la concentración crítica de iones cloruro, se toman los datos de concentraciones de iones cloruro predichos por el modelo a lo largo de la interfase metal-concreto, para calcular los valores de potencial eléctrico.

9. Imprimir resultados (perfiles de concentración de los iones cloruro a través de la cubierta de concreto y en la interfase metal-concreto, perfil de potenciales eléctricos en la interfase metal-concreto, tiempo estimado para alcanzar la concentración crítica, etc.).

Por otro lado, los datos que se alimentaron al programa fueron:

1. Longitud del cilíndro = 0.15 m.
2. Radio externo del cilíndro = 0.038 m.
3. Radio de la varilla de acero embebida en el concreto = 5E-3 m.
4. Concentración de cloruros en el agua de mar = 642.88 $\frac{mol}{m^3}$
5. Concentración inicial de cloruros dentro del concreto = 0.045 $\frac{mol}{m^3}$
6. Concentración de cloruros en la interfase metal-concreto, al final de la exposición experimental = 0.18 $\frac{mol}{m^3}$
7. Coeficiente de transferencia de masa (radial y axial) = 1.73E-12 $\frac{m}{s}$
8. Coeficiente de difusión efectivo (radial y axial) = 9 E-11 $\frac{m^2}{s}$

Por lo que respecta al valor de la concentración crítica a la cual comenzó la corrosión por picaduras en el metal de refuerzo, debe hacerse mención de que este valor no se reportó, sino únicamente el perfil de concentraciones de iones cloruros en el concreto en dirección radial, desde la superficie externa del mismo hasta la interfase metal-concreto, al finalizar el tiempo de prueba. Con lo cual, para poder validar el modelo, la concentración de interés fué aquella, la cual se reportó en la intercara metal-concreto, ya que es el único dato disponible para poder comparar los resultados obtenidos por el modelo y la

9. Imprimir resultados (perfiles de concentración de los iones cloruro a través de la cubierta de concreto y en la interfase metal-concreto, perfil de potenciales eléctricos en la interfase metal-concreto, tiempo estimado para alcanzar la concentración crítica, etc.).

Por otro lado, los datos que se alimentaron al programa fueron:

1. Longitud del cilíndro = 0.15 m.
2. Radio externo del cilíndro = 0.038 m.
3. Radio de la varilla de acero embebida en el concreto = 5E-3 m.
4. Concentración de cloruros en el agua de mar = 642.88 $\frac{mol}{m^3}$
5. Concentración inicial de cloruros dentro del concreto = 0.045 $\frac{mol}{m^3}$
6. Concentración de cloruros en la interfase metal-concreto, al final de la exposición experimental = 0.18 $\frac{mol}{m^3}$
7. Coeficiente de transferencia de masa (radial y axial) = 1.73E-12 $\frac{m}{s}$
8. Coeficiente de difusión efectivo (radial y axial) = 9 E-11 $\frac{m^2}{s}$

Por lo que respecta al valor de la concentración crítica a la cual comenzó la corrosión por picaduras en el metal de refuerzo. debe hacerse mención de que este valor no se reportó, sino únicamente el perfil de concentraciones de iones cloruros en el concreto en dirección radial, desde la superficie externa del mismo hasta la interfase metal-concreto, al finalizar el tiempo de prueba. Con lo cual, para poder validar el modelo, la concentración de interés fué aquella, la cual se reportó en la intercara metal-concreto, ya que es el único dato disponible para poder comparar los resultados obtenidos por el modelo y la

realidad. Y posteriormente predecir la respuesta del sistema al sufrir cierta perturbación, por ejemplo: al modificar alguna de las variables involucradas, como es el caso del espesor del concreto y del valor del coeficiente de difusión efectivo, casos que fueron estudiados en esta investigación.

Por último, cabe señalar que el tipo de cemento utilizado fué un Portland ordinario tipo I (tabla 4.7) fabricado por Cementos Maya. El agregado utilizado (arena y grava) provino de un mismo banco de materiales donado por la empresa Mitza. El acero utilizado corresponde a un acero corrugado grado 42 laminado en caliente de manufactura local, bajo las normas NOM-B-6-1993 y DGN-B-434-1969. En la tabla 4.8 se reporta la composición química de dicho acero. (Para mayor información respecto al tipo de propiedades físicas del cemento Portland utilizado en la investigación, consultar la referencia citada).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ca	C_3 S	C_2 S	C_3 A	C_4 AF
21.30	4.67	4.19	61.98	0.83	2.62	1.48	52	22	5	13

Tabla 4.7: Composición química del cemento Portland I (% en peso). [4]

C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Cu	Sn	Mo
0.40	0.97	0.035	0.014	0.15	0.10	0.08	0.37	0.03	0.03

Tabla 4.8: Composición química de un acero grado 42. (% en peso) [4]

A continuación se muestra gráficamente tanto los resultados obtenidos por el modelo difusional, así como también su utilización para la predicción de un potencial eléctrico redox en la intercara metal-concreto, como una función de la concentración de iones cloruro.

4.1 Presentación y descripción de resultados

La gráfica 4.13 muestra como avanza la línea de Iso-concentración de interés (0.18 $\frac{mol}{m^3}$), observándose que para un tiempo de 0.5 meses, dicha concentración ya se ha alcanzado dentro de la cubierta de concreto, aunque ésta se encuentra todavía lejos de la interfase metal-conccreto. Después de 5.5 meses la concentración de inteés ya se ha alcanzado en la interfase metal-concreto.

La gráfica 4.14 muestra el perfil, a través de la cubierta de concreto, es decir desde la superficie externa de la estructura (intercara concreto-agua de mar) hasta la interfase metal-concreto. En dicha gráfica se puede observar que tanto en dirección radial como axial existe un flujo de iones cloruro, además de que la parte superior externa del cilíndro se encuentra afectada por dos flujos de iones cloruro (radial y axial), reflejándose ésto en la curvatura de las líneas de iso-concentración.

La gráfica 4.15 muestra la simulación del perfil de concentraciones de iones cloruro a través de la cubierta de concreto. Los datos experimentales caen dentro de la curva teóriça, con excepción de tres puntos.

La gráfica 4.16 muestra la distribución de potenciales eléctricos redox en la interfase metal-concreto, como una función de la concentración de los iones cloruro sobre la misma. Se observa que conforme aumenta la concentración de cloruros, el potencial tiende hacia potenciales más negativos (pH=7).

La gráfica 4.17, al igual que la 4.16, muestra la distribución de potenciales eléctricos redox en la interfase metal-concreto, como una función de la concentración de los iones cloruro, pero a un valor de pH ácido (pH=1). Observándose que, en general, el rango de potenciales tiende hacia valores más anódicos en comparación a la gráfica anterior, pero la tendencia al incrementar la concentración de los iones cloruro es la misma para ambos

casos.

La gráfica 4.18 muestra el efecto del pH sobre el valor del potencial electroquímico para la reacción de formación del GR1 sobre la superficie metálica. Observándose que conforme el valor de pH se hace más ácido, el potencial tiende hacia valores más anódicos. Además de que la variación entre los valores de potencial es mucho más notoria que para el caso de la gráfica 4.16.

La gráfica 4.19 muestra el efecto de incrementar el espesor de la cubierta de concreto hasta 0.08 m, sobre el tiempo necesario para alcanzar la concentración de interés en la interfase metal-concreto. Se puede observar en comparación con la gráfica 4.13, donde el tiempo predicho fué 5.5 meses, que existió un aumento hasta 14.5 meses.

La gráfica 4.20 muestra el efecto de disminuir el coeficiente de difusión efectivo hasta un valor de 1E-11 $\frac{m^2}{s}$, sobre el tiempo necesario para alcanzar la concentración de interés en la interfase metal-concreto. El tiempo predicho se incrementó hasta 27 meses, que sobrepasa al valor predicho para un incremento de 0.08 m del espesor de la cubierta de concreto; gráfica 4.19.

LINEAS DE ISO-CONCENTRACION

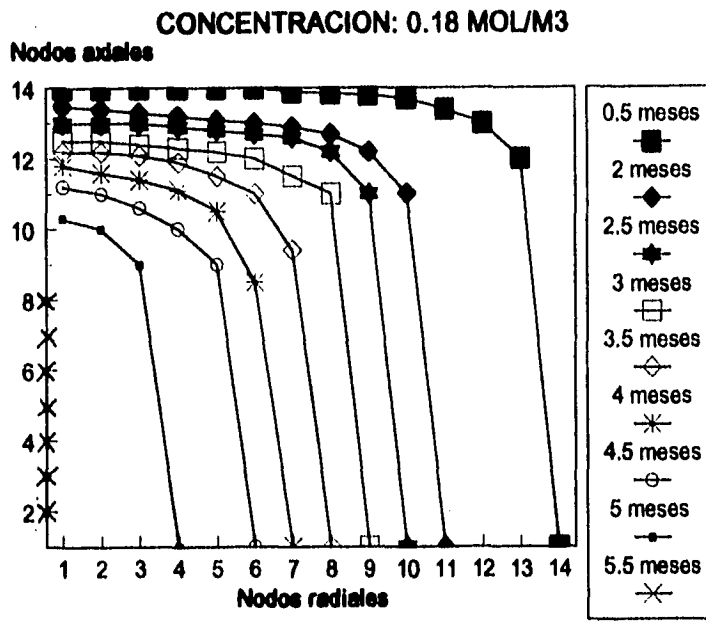

Figura 4.13: Líneas de isoconcentración a través del espesor de la cubierta de concreto. (Concentración de interés: 0.18 $\frac{mol}{m^3}$).

PERFILES DE CONCENTRACION DE IONES CLORURO

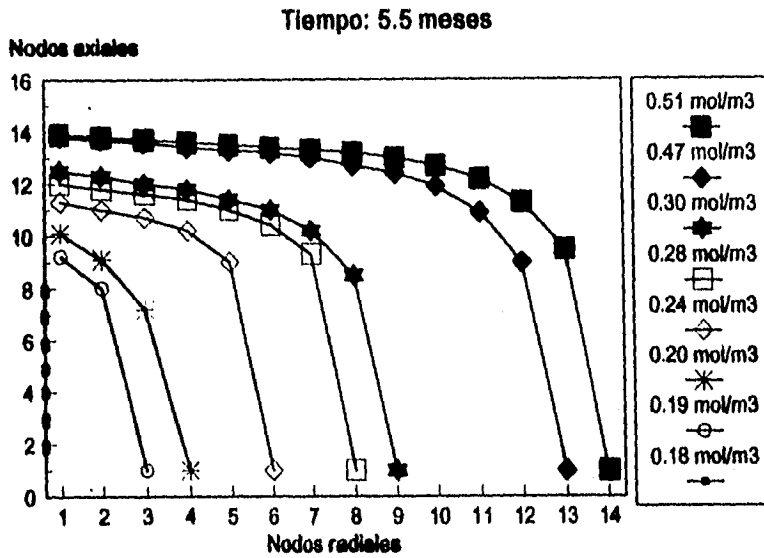

Figura 4.14: Perfiles de concentración de los iones cloruro a través del concreto para un tiempo de 5.5 meses.

SIMULACION

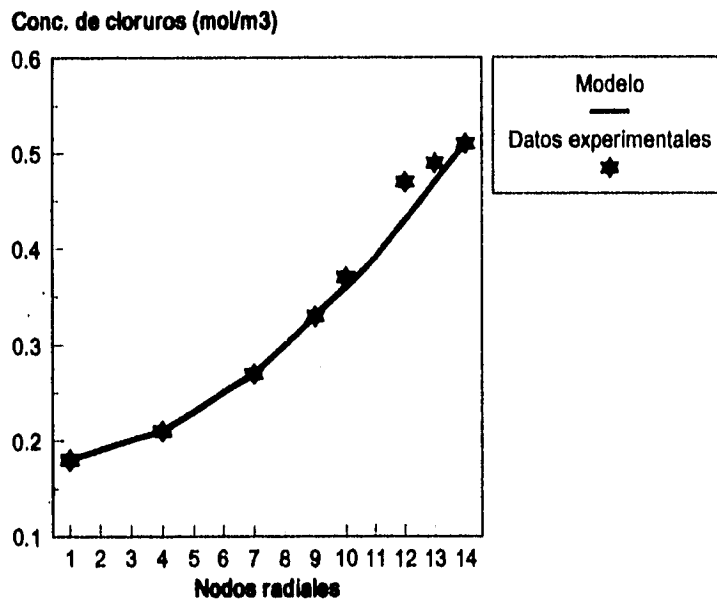

Figura 4.15: Simulación de la respuesta del sistema modelado.

POTENCIALES ELECTRICOS REDOX

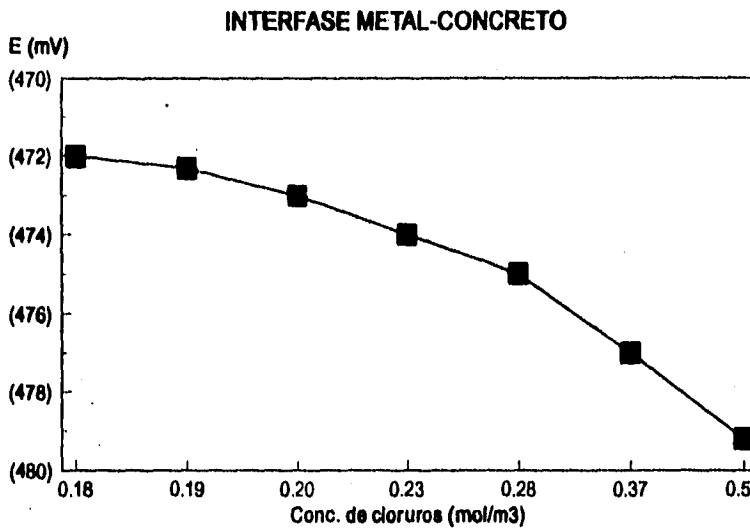

Figura 4.16: Distribución de los valores de potencial eléctrico (termodinámico) sobre la superficie metálica, como una función de la concentración de los iones cloruro sobre la misma (pH=7).

POTENCIALES ELECTRICOS REDOX

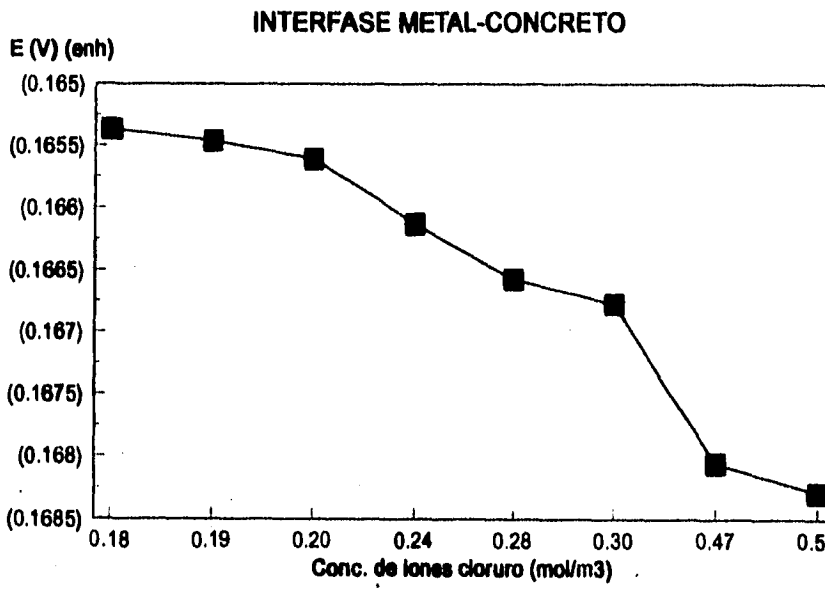

Figura 4.17: Distribución de los valores de potencial eléctrico (termodinámico) sobre la superficie metálica, como una función de la concentración de los iones cloruro sobre la misma (pH=1).

POTENCIALES ELECTRICOS REDOX

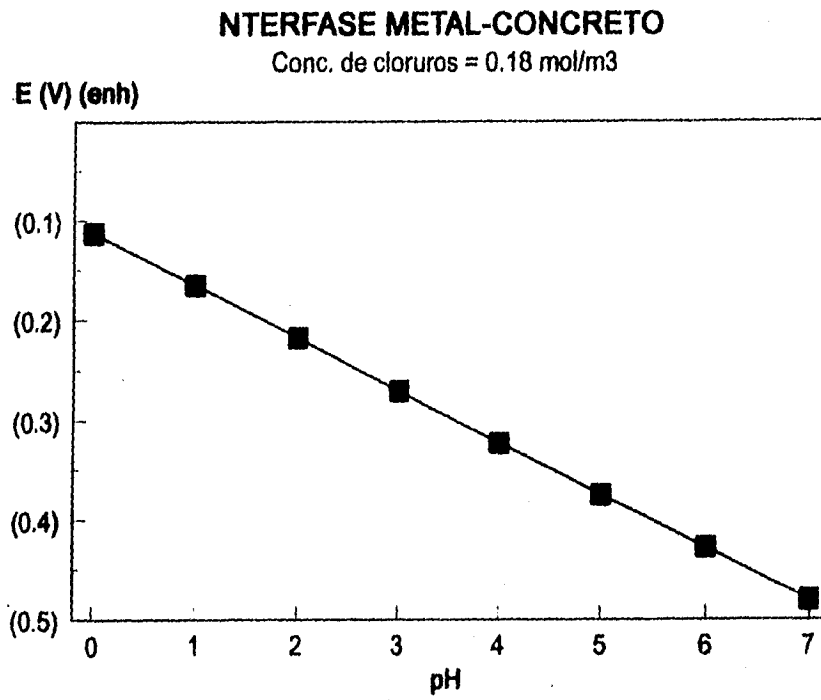

Figura 4.18:
Dependencia del valor del potencial electroquímico con respecto del pH, para una concentración de iones cloruro de 0.18 $\frac{mol}{m^3}$).

LINEAS DE ISO-CONCENTRACION

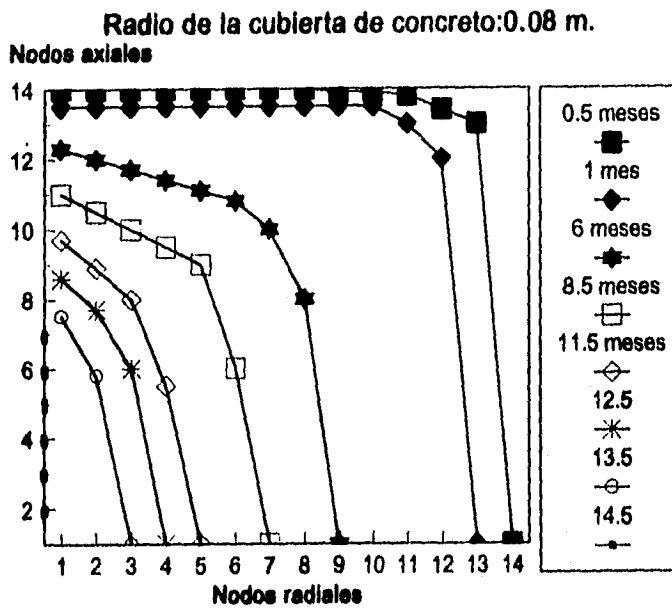

Figura 4.19: Líneas de iso-concentración de iones cloruro al incrementar el espesor de la cubierta de concreto hasta 0.08 m. (Concentración de interés: 0.18 $\frac{mol}{m^3}$).

LINEAS DE ISO-CONCENTRACION

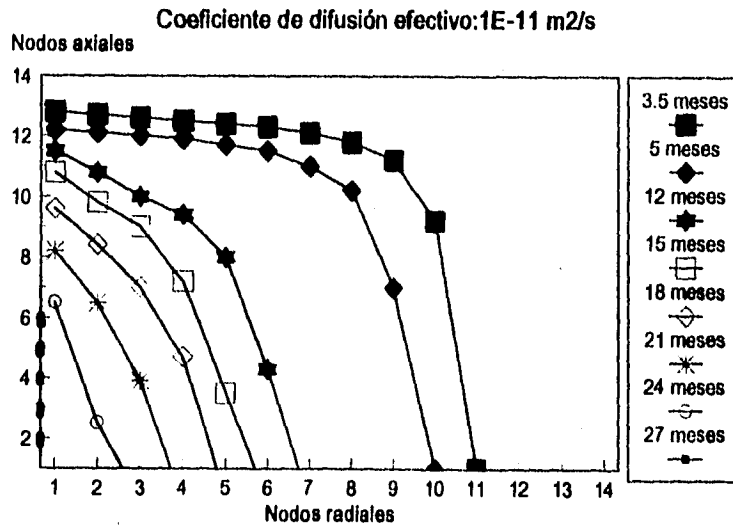

Figura 4.20: Líneas de iso-concentración de iones cloruro al disminuir el coeficiente de difusión efectivo hasta 1E-11 $\frac{m^2}{s}$. (Concentración de interés: 0.18) $\frac{mol}{m^3}$).

Capítulo 5

ANALISIS DE RESULTADOS

A partir de los resultados obtenidos por el modelo y específicamente al analizar la gráfica 4.13, se observa que el modelo permite predecir el tiempo estimado para que en la interfase metal-concreto de una estructura de refuerzo sumergida en agua de mar, se alcance un valor específico en la concentración de los iones cloruro. Dependiendo de las condiciones experimentales prevalecientes, como: el espesor de la cubierta de concreto, el radio de la varilla de acero, el coeficiente de difusión efectivo, la concentración de los iones cloruro en el agua de mar y la temperatura.

Por otro lado y analizando la gráfica 4.14, el modelo permite predecir los perfiles de concentración de los iones cloruro tanto en dirección radial como axial, a un tiempo dado. Con ello es factible determinar cual de dichos flujos (axial ó radial), influye de una manera más contundente sobre la velocidad de avance de los iones cloruro hasta la interfase metal-concreto.

Con respecto a la simulación del perfil de concentraciones de los iones cloruro a través de la cubierta de concreto (figura 4.15), se observa que el modelo ajusta razonablemente los datos experimentales proporcionados por Castro [4]. En cuanto a los tres puntos que caen fuera de la curva, es posible pensar en errores de medición o de manejo de datos. Con lo que, el modelo resulta válido para las condiciones experimentales utilizadas.

Una vez que el modelo predice la distibución de las concentraciones de interés de iones cloruro, en la intercara metal-concreto, se calcula el potencial eléctrico en dicha zona de acuerdo a la reacción de formación del GR1:

$$Fe_4(OH)_8Cl + 8H^+ + 9e^- = 4Fe + Cl^- + 8H_2O \tag{5.37}$$

Donde su potencial de equilibrio está dado por:

$$E = E^o + \frac{0.059}{8} log \frac{a^8_{H^+}}{a_{Cl^-}} \tag{5.38}$$

La cual, como se puede observar, es una función tanto de la concentración de los iones cloruro como del pH. Dicha ecuación establece la línea de equilibrio entre el Fe y el GRI a un pH dado, como se puede observar en el diagrama de Pourbaix del sistema estudiado (figura 1.6). Así, el valor de potencial eléctrico predicho sobre la superficie metálica, indica cierta predisposición del metal a sufrir daños de corrosión por picaduras ocasionados por la presencia de los iones cloruro. El modelo no predice a que velocidad se está propagando el crecimiento de la picadura, sino la factibilidad termodinámica para la generación de picaduras, bajo ciertas condiciones pre-establecidas, como es el valor de pH y la concentración crítica de cloruros. El modelo es termodinámico, no cinético.

Si se analiza la gráfica 4.16, donde se trabaja con un pH de 7, los valores de potencial predichos como una función de la concentración de los iones cloruro, no caen dentro del intervalo considerado como de mayor riesgo para la formación de picaduras y el cual es de 40mV a -260 mV (enh), además de que su variación es mínima. Para el caso en que se trabaja con un pH mucho más ácido (pH=1), figura 4.17, los valores de potencial tienden drásticamente hacia potenciales más anódicos que para el caso de un pH=7. Y se observa que dichos valores ahora si caen dentro del intervalo de mayor riesgo para la formación de picaduras. Pero la variación entre ellos sigue siendo mínima. Pero, si se analiza la figura 4.18, se observa que para una concentración dada (para este caso 0.18 $\frac{mol}{m^3}$ ya que es la concentración de interés), se puede apreciar que existe un mayor efecto sobre la variación del potencial eléctrico al variar el valor de pH. Y conforme el valor de

pH tiende hacia valores mucho más ácidos, los valores de potencial eléctrico redox tienden hacia el intervalo de peligro. Por lo que se puede esperar que, un decaimiento brusco en el pH, sea el catalizador para el proceso de corrosión por picaduras en presencia de iones cloruro.

Asímismo, se observa que al aumentar la concentración de iones cloruro, tanto en la gráfica 4.16 y 4.17, el valor del potencial se desplaza hacia valores más negativos ó catódicos, lo cual concuerda con la evidencia experimental reportada hasta la fecha [4] [13].

Por último, el modelo permite hacer predicciones de la respuesta del sistema cuando es sometido a ciertas perturbaciones externas. Si se analizan tanto la gráfica 4.19 como la 4.20, se observa que al variar el espesor de la cubierta de concreto ó el coeficiente de difusión efectivo, la respuesta del sistema se ve modificada. En ambos el tiempo teórico para alcanzar la concentración de interés en la interfase metal-concreto, ya no correspondió al inicial, sino que que se incrementó de acuerdo al grado de perturbación provocada. Así, el hecho de aumentar el espesor de la cubierta de concreto hasta 0.08 m, provocó que el tiempo predicho aumentará hasta 14.5 meses. Y para el caso en que se disminuyó el valor del coeficiente de difusión efectivo hasta 1E-11 $\frac{m^2}{s}$, provocó que el tiempo de 5.5 meses se incrementará hasta un tiempo de 27 meses. Con base en lo anterior, se esperaría que al variar el coeficiente de difusión efectivo en comparación al espesor de la cubierta de concreto, se pueden obtener resultados potencialmente interesantes para incrementar el tiempo de vida útil de una estructura de concreto reforzado sumergida en agua de mar.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

El modelo propuesto, como ya se ha mostrado, permite predecir valores de concentración de cloruros a lo largo del espesor del concreto, dependiendo de la concentración de cloruros tanto inicial como la del medio que le rodea, del valor del coeficiente de difusión efectivo, del radio de la varilla de acero, del radio de la cubierta de concreto y de la velocidad de consumo de iones cloruro por la reacción electroquímica de formación del GR1 sobre la interfase metal-concreto. Por otro lado, los valores de concentración predichos por el modelo son muy cercanos a los obtenidos experimentalmente por Castro [4], por lo que la validación del mismo muestra ser satisfactoria, al menos para las condiciones experimentales previstas en Yucatán. Esto permite, dentro de cierto margen de confiabilidad, esperar que las predicciones hechas sobre el tiempo necesario para alcanzar la concentración de interés sobre la interfase metal-concreto, al variar tanto el espesor de la cubierta del concreto, como el valor del coeficiente de difusión efectivo de los iones cloruro, se encuentren dentro de la realidad. Con lo cual resulta evidente aceptar la enorme influencia que posee el coeficiente de difusión de los iones cloruro sobre la durabilidad de una estructura expuesta a un medio tan agresivo como lo es un medio marino, ya que al disminuir su valor (lo que puede traducirse a un concreto menos permeable o poroso), manteniendo constante el espesor de la cubierta de concreto, es notorio como puede prolongarse el estado pasivo de la varilla. Lo anterior está asegurado hasta que se alcanza la concentración crítica de iones cloruro en la intercara metal-concreto. En tanto que para un aumento en el espesor de la cubierta de concreto, con un valor constante del

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

coeficiente de difusión, se produjo el mismo efecto, pero no con la misma intensidad.

Por otro lado, el valor de potencial redox predicho por el modelo para una concentración específica de iones cloruro, concuerda con el intervalo en el cual es probable que el acero experimente corrosión por picaduras en presencia de iones cloruro, sólo cuando los valores de pH tienden a ser más ácidos. Por lo que la hipótesis de la formación del GR1 en la intercara metal-concreto, como primer indicio de corrosión influenciada por la presencia de los iones cloruro es factible dentro de este intervalo de pH. Dentro de este contexto, es necesario mencionar lo siguiente: si bien es cierto que el valor del potencial redox predicho por el modelo, no puede ni debe compararse con el valor del potencial de corrosión reportado en la literatura como específico para la corrosión por picaduras, si se puede hablar sobre la tendencia que experimentará este valor, conforme el valor del potencial de equilibrio se desplaza hacia este rango de valores de potencial eléctrico, ya que implícitamente el valor del potencial de corrosión tenderá a caer dentro de dicho intervalo, pero únicamente cuando la pendiente de Tafel anódica sea una constante.

Con base en lo anterior, se puede pensar que en cuanto los cloruros entran en contacto con el metal, la formación del GR1 se lleva a cabo, pero en condiciones tales que el daño en la estructura es ínfimo en tanto no exista una acumulación de los mismos y se alcance la concentración crítica, donde las condiciones tanto químicas como electroquímicas en la interfase metal-concreto favorecerán la corrosión localizada del acero. Es en esta etapa donde el modelo predice un potencial que podría llamarse "crítico" y bajo el cual, es decir, a potenciales más negativos, el metal permanecerá inmune. En tanto que para potenciales un poco más positivos, el metal experimentará un daño severo ocasionado por los iones cloruro. Esto se puede corroborar en alguno de los diagramas de Pourbaix mostrados en este trabajo.

Si lo expresado líneas atras pudiera correlacionarse con las etapas de inicio y propagación de picaduras en estructuras de refuerzo, tal vez lo siguiente no suene tan aventurado: La etapa de inicio correspondería al tiempo transcurrido desde que los iones llegan hasta la intercara metal-concreto, reaccionen para formar el GR1 y se den las condiciones necesarias para que puedan alcanzar un valor crítico en su concentración. Esta etapa, como ya se ha mostrado, está determinada principalmente por la permeabilidad del concreto, la cual puede cuantificarse por el valor del coeficiente de difusión efectivo de los iones cloruro en el mismo. La etapa de propagación correspondería al momento justo en que se alcanza dicha concentración en la intercara metal-concreto, con un efecto casi detonante en el aumento de la susceptibilidad del metal a la acción agresiva de los iones cloruro. Por lo que para el desarrollo de esta etapa, la composición química del acero resulta ser determinante.

Bajo este enfoque nuestra misión se reduciría principalmente en prolongar, bajo cualquier medio, la etapa de inicio, ya que si ésta no llega a culminar, la segunda etapa jamás dará inicio. Por lo que si aseguramos la producción de un concreto no poroso, se asegura una baja o casi nula permeabilidad a los iones cloruro, cuyo efecto de mayor protección se vió reflejado al disminuir el valor del coeficiente de difusión efectivo de los iones cloruro en el concreto.

Bibliografía

[1] Andrade, C.

"CORROSION LOCALIZADA DEL ACERO EN CONTACTO CON HORMIGON"

Rev. del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. Vol. XV (4) (1984).

[2] Berke, N.S. and Hicks, M.C.

"PREDICTING CHLORIDE PROFILES IN CONCRETE"

Corrosion. Vol. 50 (3) 234-239 (1994).

[3] Carnahan, Brice.

"APPLIED NUMERICAL METHODS"

New York. John Wiley & Sons, Inc. (1969).

[4] Castro Borges, Pedro.

"DIFUSION Y CORROSION POR IONES CLORURO EN EL CONCRETO REFORZADO"

F.Q. UNAM. Tesis doctoral (1995).

[5] Cruz Gómez, Enrique.

"LA CIENCIA Y LOS MODELOS"

Construcción y tecnología. IMCYC. Vol.CI (63) 29-34 (1993).

[6] Davies J.A. and Brook P.A.

"THE BREAKDOWN OF PASSIVITY ON MILD STEEL".

Corrosion Science, Vol. 33 (2) 315-316 (1992).

[7] Detwiler, Rachel J, Kjellsen, Knut O. and Gjorv, Odd E.

"RESISTANCE TO CHLORIDE INTRUSION OF CONCRETE CURED AT DIFFERENT TEMPERATURES"

ACI Materials Journal. 19-24 (1991).

[8] J.A. González , W. López and P. Rodríguez "EFFECTS OF MOISTURE AVAILIBILITY ON CORROSION KINETICS OF STEEL EMBEDDED IN CONCRETO ". CORROSION. 1004. (1993).

[9] González Fernández, José A. Y Andrade Perdrix, Carmen.

"TEORIA Y PRACTICA EN LA LUCHA CONTRA LA CORROSION".

España. Ed. José Antonio González. 133-209 (1982).

[10] Refait, PH. and Génin, M.R.

"THE OXIDATION OF FERROUS HYDROXIDE IN CHLORIDE-CONTAINING AQUEOUS MEDIA AND POURBAIX DIAGRAMS OF GREEN RUST ONE".

Corrosion Science. Vol. 34 (5) 797-819 (1993).

[11] Schneider, G. Michael.

"PROGRAMING AND PROBLEM SOLVING WITH PASCAL" USA.John Wiley & Sons, Inc. Second edition. (1982).

[12] Slater, John E.

"CORROSION IN STRUCTURES".

METAL'S HANDBOOK. Vol. 13 1300-1308 (1987).

[13] Tuutti, Kyosti.

"CORROSION OF STEEL IN CONCRETE'

Swedish Cement ans Concrete Research Institute. (4) 17-56 (1982).

[14] Yonezawa, T. Ashworth, V. and Procter, R.P.M.

"PORE SOLUTION COMPOSITION AND CHLORIDE EFFECTS ON THE CORROSION OF STEEL IN CONCRETE"

Corrosion. Vol. 44 (7) 489-499 (1988).

æ