

Instituto Tecnológico de Costa Rica
Vicerrectoría de Investigación y Extensión
Dirección de Proyectos

Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales
Escuela de Ingeniería en Construcción

Informe final de proyectos de investigación y extensión

Corrosión del concreto reforzado y Degradación de sus propiedades MECánicas (CODE_MEC2): Etapa 2 Estudio experimental y modelación computacional de la carbonatación y corrosión del concreto reforzado. Código: 1490020

Ing. Bruno Chine P., PhD., Investigador responsable
Ing. Rommel Cuevas K., Lic, Investigador
Ing. Ronald Jiménez S., MSc., Investigador
Ing. Giannina Ortiz Q., MSc., Investigadora

31 de mayo de 2021

Código y Título del proyecto

Código 1490020

Nombre: COrrrosión del concreto reforzado y DEgradación de sus propiedades MECánicas (CODE_MEC2): Etapa 2 Estudio experimental y modelación computacional de la carbonatación y corrosión del concreto reforzado

Autores y direcciones

Equipo de trabajo

Dr. Bruno Chine P, Investigador responsable	Escuela de Ciencia e Ing. de Materiales, ITCR
Ing. Rommel Cuevas K.	Escuela de Ingeniería en Construcción, ITCR
MSc Ronald Jiménez S.	Escuela de Ciencia e Ing. de Materiales, ITCR
MSc. Giannina Ortiz Q.,	Escuela de Ingeniería en Construcción, ITCR

Colaboradores Externos

Nombre y apellidos	Ente externo al que pertenece
Dr. Gianni Schena, coordinador	Dipartimento di Ingegneria e Architettura (DIA) , Università degli Studi di Trieste, Italia
Dr.Marzio Piller	Dipartimento di Ingegneria e Architettura (DIA) , Università degli Studi di Trieste, Italia

Contenido

Código y Título del proyecto.....	1
Autores y direcciones	1
Resumen	4
1. PROCESO DE CARBONATACION Y CORROSION DEL CONCRETO REFORZADO	6
1.1 Introducción	6
1.2 Mecanismos del proceso de carbonatación y corrosión del concreto reforzado.....	7
1.2.1 Procesos de corrosión del refuerzo metálico	9
1.2.2 Termodinámica de los procesos corrosivos.....	10
1.2.3 Ley de Faraday	12
1.2.4 Ecuación de Nernst.....	13
1.2.5 Cinética de los procesos corrosivos.....	15
1.2.6 Sobretensión de transferencia de carga o de activación	16
1.2.7 Sobretensión de difusión	19
1.3 Procesos de transporte de agentes agresivos en el concreto reforzado	21
1.4 Reacciones de carbonatación del concreto y corrosión del refuerzo metálico	23
1.5 Ensayos químicos, electroquímicos y no destructivos.....	24
1.6 Modelación del proceso de carbonatación y corrosión.....	25
2. MODELACION DEL PROCESO DE CARBONATACION Y CORROSION	28
2.1 Introducción	28
2.2 Hipótesis del modelo de carbonatación y corrosión	29
2.3 Ecuaciones de transporte de los agentes agresivos	30
2.4 Integración de las reacciones electroquímicas de corrosión	35
2.4.1 La interfaz electrodo-electrolito	38
2.4.2 Magnitudes calculadas por el modelo	39
2.4.3 Diferentes aproximaciones de conservación de la carga en electrolitos	39
2.4.4 Modelación de las reacciones de electrodo	42
2.4.5 Flujos y fuentes/sumideros debido a las reacciones de electrodos.....	44
2.4.6 Cinética dependiente de la concentración	45
2.4.7 Reacciones electroquímicas y diferencia entre una distribución de corriente primaria y secundaria	46
2.4.8 Ecuaciones del dominio para una distribución de corriente terciaria usando las ecuaciones de Nernst-Plank y la electro neutralidad.....	47
2.4.9 Expresiones de las cinéticas del electrodo.....	48

2.5	Modelo de carbonatación y corrosión.....	50
2.6	Simulaciones numéricas obtenidas con el modelo preliminar de carbonatación y corrosión	53
3.	EXPERIMENTOS DE LABORATORIO DEL PROCESO DE CARBONATACIÓN Y CORROSIÓN DEL CONCRETO REFORZADO.....	62
3.1	Etapa 1: Experimentos de laboratorio para el proceso de carbonatación del concreto	62
3.1.1	Diseño y elaboración de las probetas	62
3.1.2.	Ensayos de carbonatación	63
3.1.3	Caracterización de las probetas de concreto carbonatado	64
3.2	Etapa 2: Experimentos de laboratorio para el proceso de carbonatación y corrosión del concreto reforzado	65
3.2.1	Especímenes de ensayo	65
3.2.2	Preparación de las varillas.....	67
3.2.3	Diseño de mezcla de concreto hidráulico.....	68
3.2.4	Preparación de los moldes para elaboración de especímenes de ensayo	69
3.2.5	Elaboración y curado de los especímenes	70
3.2.6	Desmoldeo, secado y estabilización de las probetas	70
3.2.7	Determinación de la resistencia de especímenes y profundidad de carbonatación	71
3.2.8	Exposición en la cámara de carbonatación	71
3.2.9	Resistencia de polarización lineal	72
3.2.10	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	73
3.2.11	Ensayos electroquímicos de media celda	73
4.	VALIDACION DEL MODELO COMPUTACIONAL	105
4.1	Análisis de los resultados del trabajo experimental de laboratorio	105
4.2	Modelación del concreto reforzado ensayado experimentalmente.....	105
4.2.1	Geometría de la muestra.....	105
4.2.2	Hipótesis del modelo.....	106
4.2.3	Cinética de las reacciones electroquímicas	107
4.2.4	Malla computacional	109
4.3	Resultados y análisis	110
5.	CONCLUSIONES	117
6.	Recomendaciones.....	119
7.	Agradecimientos.....	119
8.	Bibliografía.....	120

Resumen

En el sector civil de la construcción, el concreto y el refuerzo metálico representan aun los materiales de mayor importancia, aunque sean muy vulnerables por los agentes atmosféricos. El estudio de la carbonatación del concreto por causa del gas CO_2 , que permea su matriz porosa y eventualmente fracturada, es un requisito fundamental para establecer la probabilidad que el concreto se degrade, que el refuerzo metálico enfrente mecanismos de corrosión y para evaluar finalmente la durabilidad de la estructura civil. El grado de carbonatación del concreto puede indicar existencia de corrosión en la región de la varilla de refuerzo y así degradación de las propiedades mecánicas del material y globalmente de la estructura.

Este proyecto ha representado la segunda etapa de la hoja de ruta asociada a la investigación. En el marco del proyecto se ha desarrollado un trabajo de modelación computacional y aplicando técnicas experimentales para estudiar el proceso de carbonatación y corrosión del concreto reforzado. En particular, se han llevado a cabo ensayos en cámara de carbonatación acelerada, estudios sucesivos de las muestras carbonatadas aplicando diversos métodos de caracterización, pruebas electroquímicas de los refuerzos corroídos y ensayo de tipo no destructivos. Respecto del trabajo de modelación se han simulado, inicialmente, casos generales de corrosión de varillas constituidas por diferentes metales o de un solo material y otros correspondientes a un sistema de protección catódica.

Respecto de los resultados alcanzados con el proyecto, se han revisado los mecanismos físico-químicos del proceso de carbonatación y corrosión del concreto reforzado y los factores controlantes, los métodos experimentales asociados y la modelación computacional. Mediciones de la profundidad de carbonatación han sido efectuadas con fenolftaleína y más eficazmente con las técnicas DRX y TGA, por otro lado, los ensayos electroquímicos han relacionado la profundidad de carbonatación con la tendencia a generar potenciales eléctricos más negativos y han brindado los valores de corrientes de corrosión en las varillas del refuerzo. Resultados de caracterizaciones con GS han evidenciado cambios de la atenuación de la radiación gamma a lo largo de muestras de cemento hidráulico con refuerzo metálico, requiriendo análisis más específicos para la interfaz metal-cemento hidráulico.

El modelo preliminar ha sido completado, incorporando datos cinéticos experimentales de las reacciones electroquímicas de los electrodos, estimando las corrientes de intercambio anódico y catódico y ha sido sucesivamente usado para simular la corrosión de las varillas metálicas del concreto reforzado.

Palabras claves: concreto, carbonatación, corrosión del refuerzo, modelación computacional.

Abstract

In the construction field, the concrete and the steel bars represent still the key components, although they are very vulnerable by the atmospheric agents. The study of the concrete carbonation, due to the CO_2 which permeates the porous and fractured structure of the concrete, is a fundamental issue for establishing conditions of the concrete degradation. In the same time the carbonation controls the reinforcing bar corrosion and the durability of the whole civil structure. The value of the concrete carbonation may show existence of corrosion around the reinforcing bar, denote deterioration of the mechanical properties of the material and finally of the structure.

This project is the second step of the route map associated to our investigation. In this research project, we have developed a computational work and applied experimental techniques to investigate the carbonation and corrosion process of the reinforced concrete. Particularly, we have carried testing with an accelerated carbonation chamber, characterization of the carbonated samples using several experimental methods, electrochemical measurements of the corroded bars and non destructive evaluations. Concerning the computational work, at the beginning, general corrosion examples have been simulated, for bars made with one or more metals or other cases of cathodic protection systems. Important outcomes of the project are, the review of physical mechanisms and controlling factors of the carbonation and corrosion process, the associated experimental techniques and computational methods to investigate them. Magnitudes of carbonation depths has been obtained by phenolphthalein test and more efficiently by DRX and TGA measurements, after that the electrochemical measurements have shown the relationship between carbonation and inclination to negative electrical potentials and given the corrosion current values in the reinforced bars. Non destructive testing have highlighted gamma ray attenuation in a mortar with a metallic bar, suggesting the need of more specific measurements along the mortar-metal interface.

Finally, the preliminary model has been completed by incorporating experimental kinetic data of the electrochemical electrode reactions and by computing the anodic and cathodic exchange currents, and then used to simulate the corrosion of the concrete reinforcing bars.

Keywords: concrete, carbonation, reinforcing bar corrosion, computational modelling.

1. PROCESO DE CARBONATACION Y CORROSION DEL CONCRETO REFORZADO

1.1 Introducción

Aunque el concreto y el refuerzo metálico son muy vulnerables por los agentes atmosféricos, como en el caso de su degradación por corrosión, representan los materiales de mayor uso para la realización de las obras civiles en Costa Rica y en el resto del mundo, en particular para la construcción de puentes, puertos, grandes edificios, carreteras, viviendas, etc. Debido al aumento de CO_2 en la atmosfera, como consecuencia del cambio climático, se hace necesario el estudio del impacto de la corrosión sobre las estructuras civiles ([ASC13], [Wan10]) no solo por la actual deficiencia de estas, sino por los altos costos asociados a la reparación o sustitución de ellas y a la dificultad de contar con modelos predictivos que contribuyan a la toma de medidas preventivas. El estudio de la carbonatación del concreto y de la sucesiva corrosión del refuerzo metálico y su importancia en la degradación de las estructuras no es un tema nuevo pero que, por acoplar distintos fenómenos fisicoquímicos, presenta aún muchos vacíos de conocimiento. De hecho, para Costa Rica el problema es aún mayor por la falta de métodos de monitoreo de las estructuras existentes, y la deficiente política preventiva en términos de mantenimiento. Durante las inspecciones de los puentes del País realizadas por el Proyecto e-bridge, se ha encontrado que existe una gran afectación en el deterioro de las secciones de concreto estructural como consecuencia de la corrosión del acero de refuerzo. Se ha identificado que se hace urgente el desarrollo de modelos predictivos que permitan intervenir a tiempo cualquier tipología de estructura antes de que comprometa de alguna forma la integridad de los usuarios. Entre los insumos de modelos predictivos se encuentran el fenómeno de carbonatación, la consecuente degradación del concreto y corrosión del refuerzo metálico y finalmente el deterioro de las propiedades mecánicas del material.

En un proyecto anterior [CDM18], que es parte del trabajo de investigación que están desarrollando los autores, se estudió la carbonatación del concreto sin refuerzo, obteniendo resultados importantes y útiles para el presente proyecto CODE_MEC2. El beneficio se da por la utilización de esta información como aporte para una sucesiva tercera etapa, CODE_MEC3 actualmente en desarrollo, donde se mira en vez a la evaluación de la degradación de las propiedades mecánicas de estas estructuras.

En las secciones siguientes de este capítulo se presentan y se analizan trabajos publicados en la literatura científica sobre los mecanismos fundamentales que regulan el proceso de corrosión en el concreto reforzado, en particular el fenómeno de la carbonatación asociada a la corrosión atmosférica y, principalmente, la corrosión de los refuerzos metálicos. De forma paralela se revisa el transporte en medios porosos, saturados y no, de los agentes agresivos CO_2 , H_2O y fundamentalmente O_2 , en particular el rol de la porosidad, la presencia de H_2O , la difusión de los gases CO_2 y O_2 en el concreto carbonatado y no y el coeficiente de difusión asociado. Para esto se evalúan y se hace referencia a los datos y los resultados de la investigación previamente desarrollada mediante la etapa anterior del proyecto CODE_MEC1, que se ha concentrado en el estudio de la difusión del CO_2 y la carbonatación del concreto sin refuerzo. Todas estas magnitudes son muy importantes, pues controlan el proceso de carbonatación [CDM18] y la sucesiva corrosión del refuerzo metálico, este último mecanismo que constituye el interés prioritario del proyecto CODE_MEC2.

Específicamente, se revisan las reacciones de corrosión del refuerzo metálico, los aspectos termodinámicos fundamentales de las reacciones de óxido-reducción, la cinética de disolución que controla la velocidad de corrosión, las reacciones químicas, los relativos parámetros y las constantes de equilibrio, etc. También se brindan trabajos científicos sobre la aplicación de técnicas experimentales para la determinación de perfiles de carbonatación y corrosión en el concreto reforzado y la documentación técnica existente. Finalmente, se analizan trabajos computacionales para la modelación y simulación del fenómeno de carbonatación y corrosión, en particular métodos para el transporte de especies en medios porosos, conjuntamente a la modelación de las reacciones químicas de carbonatación y en particular de las reacciones electroquímicas de corrosión del refuerzo metálico.

1.2 Mecanismos del proceso de carbonatación y corrosión del concreto reforzado

El concreto es fundamentalmente un material cerámico poroso [Hay65], aunque estructuras celulares son ya una realidad a raíz del desarrollo de novedosos concretos celulares con propiedades funcionales-estructurales. La estructura porosa y celular del concreto está expuesta siempre más a procesos de corrosión atmosférica (Fig.1.1), siendo la carbonatación uno de los mecanismos principales de degradación que propician la corrosión (Fig. 1.2). Este fenómeno afecta también el metal que está presente en el concreto reforzado, el cual mantiene una capa oxidada en su superficie, que es estable termodinámicamente y protege el metal de la corrosión (pasivación). Sin embargo, el dióxido de carbono CO_2 que difunde en el concreto modifica las condiciones alcalinas de la solución presente en los poros del concreto (reacciones de neutralización) y, como consecuencia, la superficie metálica pierde la capa de protección (despasivación), ver por ejemplo Tuuuti [Tut82].

Una serie de artículos de referencia sobre el proceso de carbonatación han sido publicados por el grupo de investigación ligado al autor Papadakis [Pap89], [Pap91a], [Pap92a], [Pap92b]. Un trabajo experimental para estudiar el efecto de la concentración de CO_2 y humedad relativa se debe a Zhiguan y Ri [Zhi13] que implementan un proceso de carbonatación acelerada en laboratorio. Recientemente ha sido publicado un análisis estadístico interesante sobre la velocidad de carbonatación del concreto a partir de datos publicados en literatura [Hil15] con el propósito de brindar un modelo de previsión de la carbonatación de concretos. En cambio, en [Imp17] se investigan las propiedades mecánicas de los refuerzos metálicos deteriorados por la corrosión, mientras [Jaś17] evalúa las velocidades de corrosión máxima y mínima de refuerzos metálicos recabadas de estructuras. Mediante pruebas aceleradas Chi et al. [Chi02] evalúan los efectos de la carbonatación sobre propiedades mecánicas y durabilidad del concreto y concluyen que la carbonatación puede, en algunos casos, aumentar la resistencia a compresión del concreto.

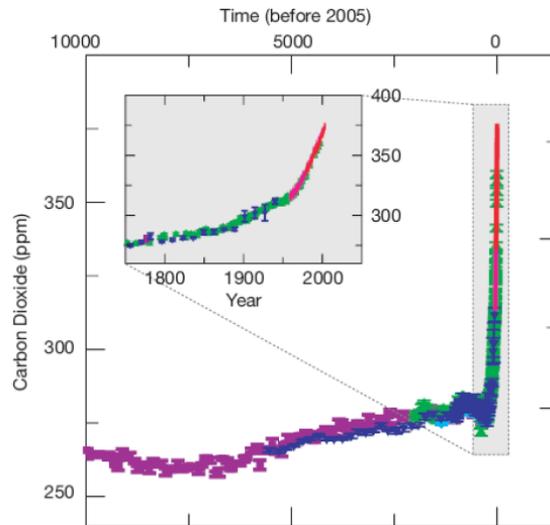


Figura 1.1. Aumento en los años del CO₂ atmosférico (año 0 es el 2005).



Figura 1.2. Carbonatación del concreto y consecuente descamado.

Existen en la literatura científica numerosos trabajos publicados respecto del proceso de corrosión del refuerzo metálico. Entre otros, Dangla y Dridi [Dan09] investigan la cinética de la corrosión de la varilla metálica, como consecuencia de la carbonatación del concreto, acoplando el transporte iónico del proceso con condiciones variables de humedad. Estos autores concluyen que, en rangos de humedad bajos, la corriente de corrosión es controlada por el mecanismo de transporte de agua y no por el transporte de carga iónica, siendo que la permeabilidad del concreto no es suficiente para suplir una humedad suficiente. Una comparación entre corrosión por cloruros en morteros de cemento con LFS (escorias de colada de hornos) y morteros de referencia ha sido llevada mediante técnicas electroquímicas en [Pri13]. El trabajo concluye que desde el punto de vista electroquímico el

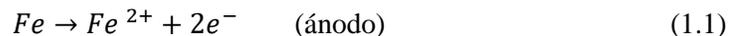
mecanismo de corrosión en estos dos tipos de morteros es similar. Nguyen *et al.* [Ngu15] formulan una estrategia de modelación para simular la corrosión del refuerzo de acero en un concreto carbonatado por CO₂ atmosférico, analizando los efectos de la formación progresiva de productos de corrosión para la fracturación del recubrimiento de concreto. En cambio, en el trabajo de Xia *et al.* [Xia19] se desarrolla un modelo que acopla los fenómenos electroquímicos de corrosión al mecanismo de transporte de masa de cloruros, obteniendo la densidad de la corriente de corrosión y el potencial de corrosión para especímenes con un solo o con múltiples refuerzos metálicos. Más recientemente Robayo-Salazar *et al.* [Rob20] investigan la corrosión del refuerzo metálico inducida por el proceso de carbonatación de un concreto binario alcalino-activado (AABC), demostrando que el desempeño de esta tipología de concreto es superior, en las condiciones ensayadas, al concreto basado en cemento Portland (OPC).

Para el fenómeno de carbonatación, que ha sido descrito e investigado en la etapa previa [CDM18] de este proyecto, no es necesario revisar nuevamente los mecanismos ya reportados. En cambio, los principios de corrosión del refuerzo metálico requieren de una revisión teórica completa. Por lo tanto, en los párrafos sucesivos se analizan los aspectos químico-físicos principales del mecanismo de corrosión, con el propósito de fundamentar el trabajo de investigación desarrollado en los capítulos sucesivos de este informe.

1.2.1 Procesos de corrosión del refuerzo metálico

Los procesos electroquímicos de corrosión del refuerzo metálicos han sido expuestos en muchos trabajos clásicos de literatura, entre estos [Baz79], [Tut82], [Jon92]. Hemos adelantado que el acero del refuerzo del concreto está protegido contra la corrosión por una capa muy fina de óxido férrico Fe₂O₃, el cual pasiva el acero. Para que comience el proceso corrosivo, la capa debe quebrarse o despasivarse. En este caso la despasivación puede ocurrir si la alcalinidad de la solución acuosa (electrolito), presente en los poros del concreto, decrece. Este fenómeno puede ser originado por la presencia de cloruros o por los fenómenos de carbonatación del concreto, como en el caso del presente estudio.

Siguiendo el análisis de Bazant [Baz79], ambos casos son equivalentes y consisten, simplificando el proceso, de la disolución de hierro en el agua de los poros. En este caso el hierro se oxida y los iones Fe²⁺ pasan en solución, de acuerdo a la reacción anódica siguiente:



donde e^{-} es el electrón. Esta reacción carga negativamente el acero y primero se origina en unas áreas minúsculas, conduciendo a la formación de estrechas cavidades en la superficie del acero. Las regiones de la superficie del acero cercanas a las áreas anódicas comienzan a desempeñarse como áreas catódicas. De esta manera los electrones se mueven hacia estas áreas catódicas, creando así una corriente eléctrica en el acero que fluye desde las regiones catódicas hacia aquellas anódicas.

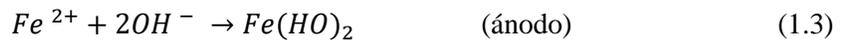
Simultáneamente, el oxígeno atmosférico puede difundir en el concreto hacia la superficie metálica. Posteriormente, en la cercanía de los sitios catódicos a contacto con la solución acuosa de la matriz porosa del concreto, el oxígeno reacciona con los electrones liberados por la reacción anódica 1.1. Se

origina una reacción de reducción con la formación de iones hidroxilo OH^- , según la reacción siguiente:

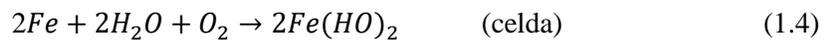


La corriente eléctrica, por continuidad, pasa a través del electrolito desde la superficie anódica hacia el área catódica originada por el transporte en sentido contrario de las cargas negativas OH^- que se mueven en el electrolito desde el cátodo hacia el ánodo. Bazant [Baz79] subraya que no es necesario considerar la transferencia de masa difusiva de los iones hidroxilos, pues el mecanismo de transporte se puede representar en forma equivalente mediante la ley de Ohm para el electrolito en los poros del concreto.

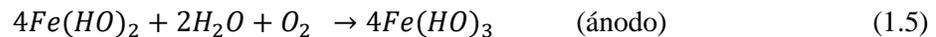
Por otro lado, los iones OH^- que llegan a la región anódica neutralizan eléctricamente los iones Fe^{2+} disueltos en la solución acuosa de los poros y forman una solución de hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$ de acuerdo a la reacción siguiente:



La reacción global de celda, sumando las reacciones 1.1, 1.2 y 1.3 es por lo tanto:



Ulteriormente, el hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$ reacciona con el oxígeno disponible y el agua para formar herrumbre roja hidratada $Fe(OH)_3$, es decir $Fe(OH)_2 + H_2O + O_2$, el cual representa el producto final que precipita en la solución, de acuerdo a la reacción siguiente:



Considerando la Ecs. 1.2 hasta la 1.5 se concluye que la presencia de oxígeno es fundamental para que pueda proceder el fenómeno corrosivo del refuerzo metálico, y la disminución de la concentración de este gas o inclusive su ausencia bloquea la corrosión misma. En cambio, se puede considerar que el agua no es un agente estrictamente controlante, asumiendo que su cantidad en los poros es suficiente para el desarrollo de las reacciones anteriores. De toda manera, el agua influencia el proceso de corrosión pues interviene en dos mecanismos importantes [Baz79]: a) el grado de saturación del agua afecta la resistividad eléctrica del concreto; b) del mismo grado de saturación depende el coeficiente de difusión del gas O_2 (y también el del gas CO_2 como se había constatado anteriormente).

1.2.2 Termodinámica de los procesos corrosivos

La ocurrencia de las reacciones químicas anteriores se basa en principios termodinámicos. La tendencia de las reacciones químicas anteriores de proceder adelante se determina por el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) del sistema en estudio [Mon20], [Tut87], [Jon92], [Bar01], [Soh13].

Cuando un metal M se sumerge en una solución que contiene iones del mismo metal, los iones metálicos M^+ comienzan a transferirse hacia la solución. Siguiendo [Soh13], cada ion metálico se puede considerar como un ion que ocupa un cierto nivel de energía que puede ser representado por su energía química libre de Gibbs ($G_{C,M}$). Puede ser que estos iones tengan un nivel diferente de energía $G_{C,S}$ en la solución, como se muestra en Fig. 1.3.

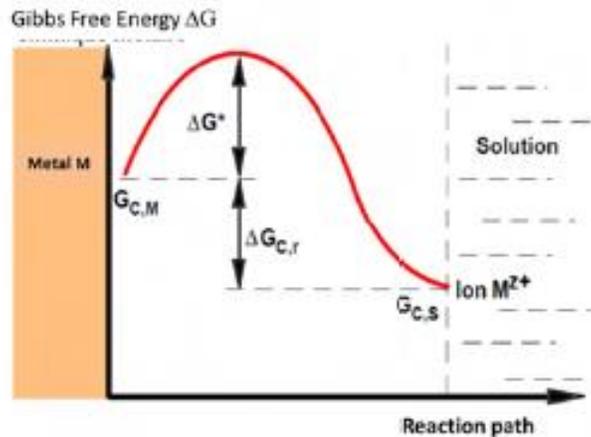


Figura 1.3. Energía libre de un ion metálico en solución [Soh13].

Debido a la agitación térmica, los iones metálicos tienden a colocarse en la solución superando la barrera de energía necesaria para que se rompan los enlaces electrónicos. En la misma Fig. 1.3 se evidencia la diferencia entre el nivel más alto de energía y $G_{C,M}$, es decir la energía de activación $\Delta G^*(E_a)$ que se requiere para la transición del metal hacia la solución. En las siguientes Ecs. 1.1 y 1.2 se brindan ejemplos de la disolución del hierro y la conversión de iones férricos en iones ferrosos [Soh13]. Un valor más negativo de la energía libre de Gibbs indica una reacción que avanza más rápidamente, así que la reacción 1.7 procede rápidamente, mientras que la reacción 1.6 no podría proceder espontáneamente.



Para una reacción química cualquiera [Mon20], [Bar01]:



se define energía libre G , una función de estado que con su disminución brinda el trabajo motor disponible para el desarrollo de la reacción. La condición $\Delta G < 0$ es entonces la condición necesaria para el desarrollo de la reacción espontáneamente. En el caso sea $\Delta G = 0$, la reacción se encuentra en equilibrio, mientras si $\Delta G > 0$ la reacción no se puede desarrollar espontáneamente.

El cambio de energía libre para la reacción 1.8 resulta ser:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (1.9)$$

donde ΔG^0 representa la variación de G en condiciones estándares, R es la constante universal de los gases ideales ($R= 8.314 \text{ J/ (mol K)}$) y T es la temperatura absoluta en grados Kelvin K . Aquí K es la velocidad de la reacción química 1.8, es decir:

$$K = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta} \quad (1.10)$$

a_i^j es la actividad de la especie química I elevada al respectivo coeficiente estequiométrico i de la reacción química considerada, siendo que en condiciones estándares las actividades son unitarias para las especies en fase líquida y sólida y la fugacidad es 1 atm para las especies gaseosas. Sustituyendo 1.10 en 1.9:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta} \quad (1.11)$$

1.2.3 Ley de Faraday

La cantidad de materia Δm en g que se deposita o que pasa en solución en una reacción de óxido-reducción es proporcional a la cantidad de carga eléctrica q en C que transita en la celda:

$$\Delta m = n q \quad (1.12)$$

donde n representa en número de equivalentes $n = \frac{M}{zF}$, con M la masa molecular de la especie, z el número de electrones intercambiados y F la constante de Faraday que representa la carga eléctrica de una mol de electrones, igual aproximadamente a 96485 C/mol [Mon20].

A partir de la definición de corriente eléctrica y de la densidad de corriente, respectivamente iguales a:

$$i = \frac{q}{t} \quad (1.13)$$

$$J = \frac{i}{A} \quad (1.14)$$

donde t es el tiempo en s y A en cm^2 la superficie transversal del conductor de corriente, se obtiene:

$$\Delta m = \frac{M}{zF} it = \frac{M}{zF} JAt \quad (1.15)$$

Además se define velocidad de pérdida de masa v_m en $\text{g}/(\text{cm}^2 \text{ s})$ la magnitud:

$$v_m = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{M}{z F} J \quad (1.16)$$

Sucesivamente, introduciendo la densidad $\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V}$ donde ΔV es el volumen que contiene la masa Δm , se obtiene:

$$v_c = \frac{v_m}{\rho} \quad (1.17)$$

que representa la velocidad de corrosión en cm/s. Usando en el orden las Ecs. 1.16 y 1.17, v_c resulta ser igual a:

$$v_c = \frac{\Delta m}{\rho \Delta t} = \frac{M}{\rho z F} J \quad (1.18)$$

1.2.4 Ecuación de Nernst

La cantidad de energía química que puede ser transformada en electricidad a través de una semi-reacción redox genérica de una especie M :



esta dada por la ecuación siguiente [Mon20], [Bar01], [Jon92]:

$$nEF = -\Delta G \quad (1.20)$$

donde E es la diferencia de potencial de equilibrio (tensión de Galvani) en V de la semi-reacción M/M^{n+} . Para medir E se acopla el electrodo del cual se desea medir la tensión a un oportuno electrodo de referencia. Por ejemplo, el electrodo de hidrogeno, el cual está constituido por una lámina de Pt inmersa en una solución con actividad (concentración) unitaria de H^+ en el cual gorgotea gas H_2 con fugacidad (presión) unitaria de 1 atm $M/M^{n+} // H^+ / (H_2) Pt$. En condiciones estándares, resulta ser:

$$nE^0 F = -\Delta G^0 \quad (1.21)$$

Sustituyendo ahora las Ecs. 1.20 y 1.21 en la Ec. 1.9, se obtiene:

$$-nEF = -nE^0 F + RT \ln K \quad (1.22)$$

y finalmente la Ecuación de Nernst:

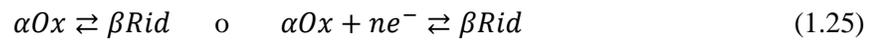
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (1.23)$$

La Ec. 1.23 da el potencial eléctrico o fuerza electromotriz (*fem*) instantánea de una celda electroquímica en función de la velocidad de reacción K , que a su vez depende de las actividades de los productos y de los reactantes.

La *fem* de la celda electroquímica es igual al trabajo motor de la reacción de corrosión, es decir:

$$E_{cat}(polo +) - E_{an}(polo -) = \Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.24)$$

donde E_{cat} y E_{an} , potenciales de los electrodos cátodos y ánodos respectivamente, se calculan a través de la ecuación de Nernst. En este caso, la velocidad de reacción K para la reacción genérica:



es:

$$K = \frac{a_{Rid}^\beta}{a_{O_x}^\alpha} \quad (1.26)$$

Sustituyendo:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Rid}^\beta}{a_{O_x}^\alpha} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_x}^\alpha}{a_{Rid}^\beta} \quad (1.27)$$

Usando los valores de $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$, $F = 96485 \text{ C/mol}$ y la temperatura ambiente de 298.15 K , se obtiene en V:

$$E = E^0 + \frac{8.314 (298.15)}{n \cdot 96485} \ln \frac{a_{O_x}^\alpha}{a_{Rid}^\beta} = E^0 + \frac{0.0257}{n} \ln \frac{a_{O_x}^\alpha}{a_{Rid}^\beta} \quad (1.28)$$

Considerando que $\ln x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} = 2.3026 \log_{10} x$, resulta:

$$E = E^0 + \frac{0.0257}{n} \cdot 2.3026 \log_{10} \frac{a_{O_x}^\alpha}{a_{Rid}^\beta} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{a_{O_x}^\alpha}{a_{Rid}^\beta} \quad (1.29)$$

La especie oxidada puede ser M^{n+} , H^+ , O_2 , mientras que la especie reducida puede ser M , H_2 , H_2O . En el caso de la semi-reacción 1.19, usando el electrodo de hidrogeno como referencia y definiendo \log como \log_{10} se tiene:

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (1.30)$$

$$E_{H_2/H^+} = E_{H_2/H^+}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[H_2]} \quad (1.31)$$

La Ec. 1.31 es para la reacción de reducción del electrodo de hidrogeno:



En las Ecs. 1.31 y 1.32 $E_{M/M^{n+}}$ y E_{H_2/H^+} representan las concentraciones estándares, es decir con actividades unitarias de los reactantes. Es $E_{H_2/H^+} = 0$ por convención, además $[M] = 1$ y $[H_2] = p_{H_2}$, es decir se asumen unitarias las concentraciones de las especies químicas en su estado de oxidación cero.

El signo de ΔE en la Ec.1.24 determina aquel de ΔG . Por lo tanto la reacción es espontanea cuando $\Delta G < 0$, es decir cuando $\Delta E > 0$. En este caso se tiene:

$$E_{cat}(polo +) - E_{an}(polo -) = E_{H_2/H^+} - E_{M/M^{n+}} = \Delta E = \frac{0.059}{2} \log[H^+]^2 - E_{M/M^{n+}} - \frac{0.059}{n} \log[M^{n+}] \quad (1.33)$$

Siendo que $\log[H^+]^2 = 2 \log[H^+] = 2(-pH)$, se obtiene:

$$\Delta E = -0.059 \log(pH) - E_{M/M^{n+}} - \frac{0.059}{n} \log[M^{n+}] \quad (1.34)$$

1.2.5 Cinética de los procesos corrosivos

La termodinámica explica la tendencia a la corrosión, pero no analiza la velocidad de la corrosión, la cual se puede estudiar con más profundidad usando principios cinéticos. En práctica estamos interesados en la velocidad con la cual la reacción de corrosión se realiza. La velocidad de una reacción química puede definirse como el número de moles que reaccionan por unidad de tiempo y unidad de superficie de un electrodo. En el caso de una reacción electroquímica, la cual involucra transferencia de carga, la velocidad de corrosión se calcula en términos de una corriente equivalente o velocidad de transferencia de carga obtenida mediante la ley de Faraday del párrafo 1.2.3 anterior. La presencia de una *fem* (fuerza electromotriz o trabajo motor) positiva es una condición necesaria, de acuerdo a las leyes de la termodinámica, pero no suficiente para que la reacción de corrosión se realice. Siempre son presentes “fricciones” que disipan la energía disponible y que se denominan *sobretensiones*. Siguiendo los trabajos de [Mon20], [Bar01], el valor de estas sobretensiones depende de la naturaleza de los materiales y de la presencia o no de películas superficiales o productos de la corrosión. La termodinámica analiza los sistemas galvánicos en condiciones de equilibrio, en ausencia de corrientes eléctricas. Durante el paso de la corriente en un sistema galvánico, las tensiones que presentan los electrodos se desplazan de los valores de partida o de equilibrio hacia valores *más positivos* en el ánodo y hacia valores *más negativos* en el cátodo, por lo tanto, la $\Delta E = E_{cat} - E_{an}$ de la Ec. 1.24 disminuye y de consecuencia se reduce el valor absoluto de ΔG .

Se puede estudiar la cinética de los procesos electroquímicos construyendo la curva $E - I$ o diagrama de Evans. En práctica se puede operar con un potencióstato al cual se conectan tres electrodos: un electrodo de trabajo (W) del material bajo examen, un electrodo de referencia (R) para la medida de la diferencia de potencial y un contra electrodo (C) para cerrar el circuito y medir el paso de corriente. La técnica consiste en aplicar potenciales E_W crecientes en sentido anódico y catódico, a partir del

potencial de equilibrio y medir la intensidad de corriente. En un proceso genérico de tipo electroquímico en el cual se desarrolle la reacción de la Ec. 1.19 se pueden distinguir diferentes estados a través de los cuales se debe transitar para obtener el producto final. Cada estado se caracteriza cinéticamente por una velocidad y, de acuerdo a los principios físico-químicos, la velocidad del proceso más lento determina la velocidad global, el tipo y la magnitud de las sobretensiones. Fundamentalmente, se pueden distinguir las siguientes sobretensiones:

- sobretensión de transferencia de carga o de activación
se debe a las barreras energéticas para tener la transferencia de carga a través de la doble capa electroquímica;
- sobretensión de transferencia de difusión
se debe a la variación de concentración en la cercanía del electrodo y a la velocidad con la cual la especie que debe reaccionar difunde en la solución;
- sobretensión de cristalización
se debe a la dificultad de inserción (o de salida) en (desde) el retículo cristalino de las especies absorbidas.

1.2.6 Sobretensión de transferencia de carga o de activación

En el proceso $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$ la reacción de transferencia de carga en el sentido anódico consiste en el paso de los iones metálicos desde el retículo cristalino (fase α) a la solución (fase β), a través del vencimiento de la barrera de energía de activación E_a [Mon20], [Bar01]. En el proceso opuesto de reducción la especie oxidada reacciona con los electrones del metal, superando la barrera energética E_c . En condiciones de equilibrio, la velocidad, y por lo tanto la densidad de las corrientes anódicas I_a y catódicas I_c , de las dos reacciones es igual:

$$I_a = k_1 C_{rid} e^{-E_a/RT} = I_c = k_2 C_{ox} e^{-E_c/RT} = I_0 \quad (1.35)$$

donde k_1 y k_2 son constantes, C_{rid} es la concentración de la especie reducida la cual se oxida en el ánodo, C_{ox} es la concentración de la especie oxidada la cual se reduce en el cátodo y I_0 es la densidad de corriente de intercambio.

Cuando se presenta una sobretensión η , es decir en el caso en el cual la tensión de un electrodo se aleja de las condiciones de equilibrio, la corriente que se produce esta dada por la ecuación de Butler-Volmer. Si la sobretensión es anódica, luego el potencial del ánodo se desplaza hacia valores más positivos, favoreciendo la reacción de oxidación y desarrollando la siguiente corriente anódica:

$$I = I_a - I_c = I_0 [e^{\alpha n F \eta_a / RT} - e^{-(1-\alpha) n F \eta_a / RT}] \quad (1.36)$$

En el caso se trate de una sobretensión catódica, es decir el potencial del cátodo se desplaza hacia valores más negativos, favoreciendo la reacción de reducción y desarrollando la siguiente corriente catódica:

$$I = I_c - I_a = I_0 [e^{\beta nF|\eta_c|/RT} - e^{-(1-\beta)nF|\eta_c|/RT}] \quad (1.37)$$

donde $\beta = 1 - \alpha$. La diferencia $\eta = |E - E_{eq}|$ se define sobretensión de activación, luego si $\eta > 0$ la sobretensión es positiva (sobretensión anódica) y $E > E_{eq}$, mientras si $\eta < 0$ la sobretensión es negativa (sobretensión catódica) y $E < E_{eq}$.

Consideremos la ecuación de la corriente I en el caso sea presente una *sobretensión anódica*, y supongamos que $\eta_a \gg RT/nF$. En particular, de acuerdo a los valores de F, R y con $T = 298.15$ K es suficiente que sea $\eta_a > 30$ mV. Entonces:

$$I_a = I_0 e^{\alpha nF\eta_a/RT} \cong I_0 e^{(>1)} \rightarrow \infty \quad (1.38)$$

$$I_c = I_0 e^{-(1-\alpha)nF\eta_a/RT} \cong I_0 e^{-(>1)} \rightarrow 0 \quad (1.39)$$

que es el caso del grafico tensión corriente $E - I$ de Fig. 1.4. A partir de las ecuaciones anteriores:

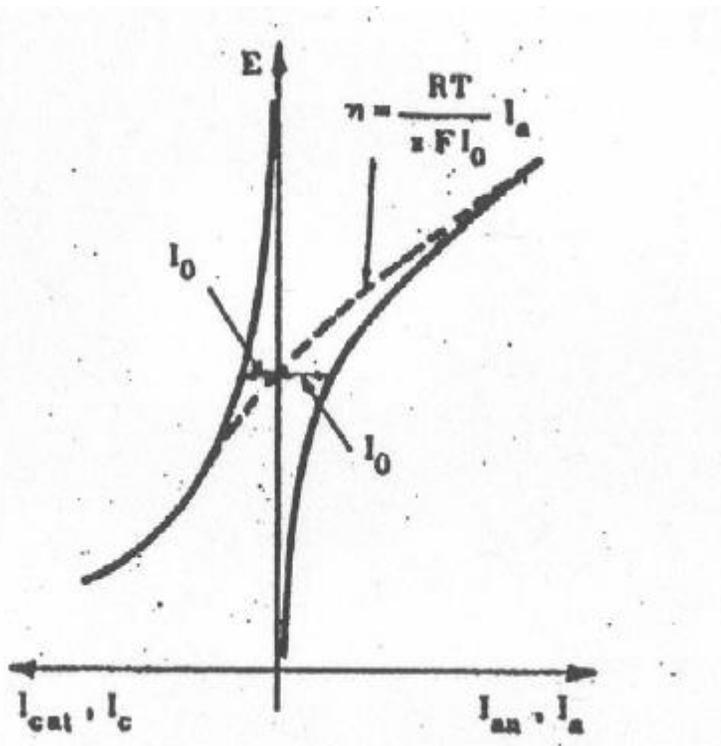


Figura 1.4. Ejemplo de grafico tensión-corriente en presencia de sobre-tensión de activación [Mon20].

$$I_a = I_0 e^{\alpha n F \eta_a / RT} \quad (1.40)$$

$$I_c = 0 \quad (1.41)$$

Desarrollando la Ec. 1.35:

$$\ln I_a = \ln I_0 + \alpha n F \eta_a / RT \quad (1.42)$$

de la cual se obtiene la sobretensión anódica:

$$\eta_a = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln I_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln I_a \quad (1.43)$$

Evaluamos ahora la ecuación de la corriente I en el caso sea presente ahora una *sobretensión catódica*, y supongamos que $\eta_c \gg RT/nF$. Igualmente, de acuerdo a los valores de F , R , y $T = 298.15$ es suficiente que sea $\eta_c > 30$ mV. Entonces:

$$I_c = I_0 e^{\beta n F |\eta_c| / RT} \cong I_0 e^{(>1)} \rightarrow \infty \quad (1.44)$$

$$I_a = I_0 e^{-(1-\beta)nF|\eta_c|/RT} \cong I_0 e^{-(>1)} \rightarrow 0 \quad (1.45)$$

Por lo tanto, en este caso:

$$I_c = I_0 e^{\beta n F |\eta_c| / RT} \quad (1.46)$$

$$I_a = 0 \quad (1.47)$$

Desarrollando la Ec. 1.46:

$$\ln I_c = \ln I_0 + \beta n F |\eta_c| / RT \quad (1.48)$$

de la cual se obtiene la sobretensión anódica:

$$\eta_c = - \frac{RT}{\beta n F} \ln I_0 + \frac{RT}{\beta n F} \ln I_c \quad (1.49)$$

Generalizando las ecuaciones 1.43 y 1.49, se obtiene la ecuación de Tafel:

$$\eta = A + B \ln I \quad (1.50)$$

También, generalizando las dos ecuaciones 1.42 y 1.48, se obtiene:

$$\ln I = \ln I_0 + C \eta \quad (1.51)$$

es decir:

$$\eta = \frac{1}{c} \ln \frac{I}{I_0} \quad (1.52)$$

De la Ec. 1.52, considerando que $\ln x = 2.3026 \log_{10} x$, se obtiene finalmente:

$$\eta = \frac{1}{c} \log \frac{I}{I_0} = b \log \frac{I}{I_0} \quad (1.53)$$

con $b = \frac{1}{c}$.

La siguiente Fig. 1.5 reporta un ejemplo de curva de Tafel para sobretensiones en las regiones anódica y catódica.

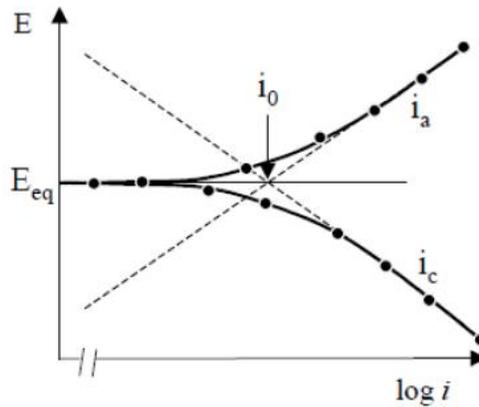


Figura 1.5. Ejemplo de curva de Tafel [Mon20].

1.2.7 Sobretensión de difusión

En un proceso electrolítico cuando la etapa lenta es la migración de los iones hacia el electrodo (o viceversa), se crea una sobre tensión de difusión [Mon20], [Bar01], [Jon92]. Si se puede suponer que la densidad de corriente que corresponde a la sobre tensión de activación η es pequeña respecto de la densidad de corriente de intercambio I_0 , entonces la sobre tensión de activación se podrá despreciar. Si todas las reacciones del mecanismo de reacción electrónico son rápidas respecto a la difusión de las especies reactantes, la tensión del electrodo, en cualquier instante, se podrá calcular con la ecuación de Nernst en la cual las variaciones de las especies reducidas y oxidadas varían en el tiempo. La sobre tensión de difusión está dada por la diferencia entre la tensión E_{eq} , en ausencia de pasaje de corriente, y E_l la tensión genérica para la cual se tiene un paso de corriente I . Si c_{Ox}^0 y c_{Red}^0 representan las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas en ausencia del paso de corriente y c_{Ox} y c_{Red} las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas cuando hay paso de corriente, se tiene:

$$\eta = E_I - E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} - \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}^0}{c_{Red}^0} \right) = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} + \ln \frac{c_{Ox}^0}{c_{Red}^0} \right) = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{c_{Ox} c_{Ox}^0}{c_{Red} c_{Red}^0} \right) \quad (1.54)$$

En el caso de la reacción $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$, el movimiento de los iones en el interior de la solución puede realizarse sea por difusión (con relación al gradiente de concentración) que por migración (el electrodo tiende a cargarse negativamente).

Sea δ el espesor de la capa difusiva de la especie M^{n+} en la solución. Este espesor depende de la agitación de la solución, de la viscosidad del medio y de la temperatura, $\sim 100 \times 10^{-6} m$ en soluciones estancadas y $\sim 10 \times 10^{-6} m$ en soluciones agitadas. Es válida la ley de Fick:

$$\frac{1}{S} \frac{dM}{dt} = D(C_{M^{n+}}^0 - C_{M^{n+}}) \quad (\text{mol/m}^2 \text{ s}) \quad (1.55)$$

donde M = moles de iones que difunden, S = superficie de intercambio, D = coeficiente de difusión y t = tiempo.

La densidad de corriente en condiciones en las cuales no haya un aporte suficientemente elevado de las especies M^{n+} sobre las superficies del electrodo, se estima mediante la ley de Faraday, imponiendo la condición de la difusión con la ley de Fick y tomando en cuenta la migración:

$$I = \frac{nF}{\delta_t} D(C_{M^{n+}}^0 - C_{M^{n+}}) \quad (1.56)$$

El valor de la corriente es máximo cuando $C_{M^{n+}} = 0$, es decir cuando la reacción de transferencia de carga es más rápida del movimiento de los iones en la solución. Poniendo esta condición, y despreciando la migración se obtiene la corriente limite siguiente:

$$I_L = \frac{nF}{\delta_t} D C_{M^{n+}}^0 \quad (1.57)$$

Expresando el resultado obtenido en términos de sobre-tensión:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \frac{c_{Ox}^0}{c_{Red}^0} \right) = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{C_{M^{n+}}}{C_{M^{n+}}^0} \right) \quad (1.58)$$

Sucesivamente usando la Ec. 1.56 se obtiene:

$$C_{M^{n+}}^0 = \frac{I \delta_t}{nFD} + C_{M^{n+}} \quad (1.59)$$

y de la Ec. 1.57:

$$C_{M^{n+}}^0 = \frac{I_L \delta_t}{nFD} \quad (1.60)$$

Igualando 1.59 con 1.60:

$$C_{M^{n+}} = \frac{I_L \delta_t}{nFD} - \frac{I \delta_t}{nFD} \quad (1.61)$$

Finalmente, de la Ec. 1.58:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{I_L \delta_t}{nFD} - \frac{I \delta_t}{nFD}}{\frac{I_L \delta_t}{nFD}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_L - I}{I_L} \quad (1.62)$$

Un ejemplo de corriente límite I_L se traza en la Fig.1.6.

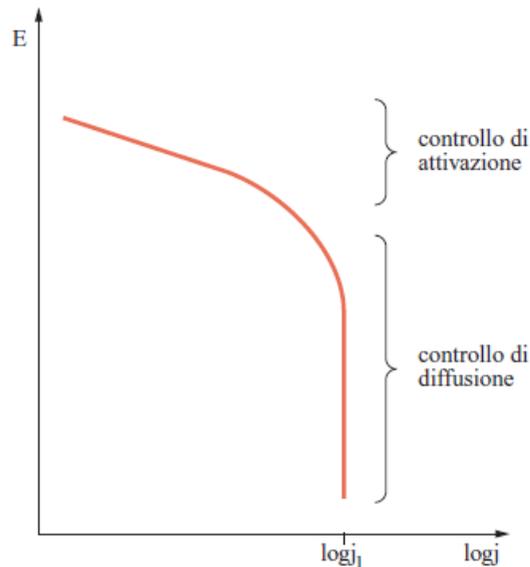


Figura 1.6. Ejemplo de corriente límite en presencia de sobre- tensión de difusión [Mon20].

1.3 Procesos de transporte de agentes agresivos en el concreto reforzado

El transporte de los agentes agresivos, como son los gases CO_2 y O_2 y el agua en los medios porosos del concreto, saturados y no, puede ser el fenómeno controlante del mecanismo de carbonatación y sucesiva corrosión del refuerzo metálico. En particular, es importante el rol de la porosidad, la presencia de H_2O , la difusión de los gases CO_2 y O_2 en el concreto carbonatado y no y los coeficientes de difusión asociados. Como se comentaba al inicio del capítulo, se han ya obtenidos referencias de literatura, datos y resultados mediante la investigación desarrollada en la etapa anterior del proyecto CODE_MEC1 [CDM18], particularmente respecto de la difusión del gas CO_2 y la carbonatación del concreto sin refuerzo. Todas estas magnitudes son muy importantes, pues controlan el proceso de

carbonatación [CDM18] y la sucesiva corrosión del refuerzo metálico, este último fenómeno representando el interés prioritario del proyecto CODE_MEC2.

Sin embargo, otros factores que juegan un rol fundamental en la corrosión del refuerzo originada por carbonatación y que deben ser revisados en literatura son el transporte del oxígeno y la presencia de un medio acuoso. Ambos agentes intervienen directamente en la reacción electroquímica catódica, la cual completa la reacción anódica de corrosión metálica del proceso de óxido-reducción. Las Ecs. 1.2 hasta la 1.5 del párrafo anterior 1.2.1, evidencian que la presencia de oxígeno es fundamental para que se pueda desarrollar el fenómeno corrosivo del refuerzo metálico. De hecho, la disminución de la concentración de este gas o inclusive su ausencia puede reducir considerablemente o hasta contrarrestar la corrosión misma. En cambio, para el agua se puede considerar que no es un agente estrictamente controlante, siempre y cuando su cantidad en la matriz porosa del concreto es suficiente para el desarrollo de las reacciones electroquímicas de corrosión anteriores. Es importante recordar que el agua influencia el proceso de corrosión pues interviene en dos mecanismos importantes [Baz79]: a) el grado de saturación del agua modifica la resistividad eléctrica del concreto; b) el coeficiente de difusión del gas O_2 , y además del del gas CO_2 como se había reportado en el proyecto anterior CODE_MEC1 [CDM18], dependen del mismo grado de saturación.

Papadakis *et al.* [Pap91b], autores de varias investigaciones sobre los procesos de carbonatación y corrosión del concreto reforzado, evidencian como la durabilidad del concreto reforzado está influenciada por aquellas propiedades físicas de este material que controlan la difusión de los gases y de los líquidos en su interior e inclusive, en el caso de la presencia de cloruros, por la difusión de los iones Cl^- . Todas estas características dependen de la composición química del concreto, la composición química y el tipo de cemento, la humedad relativa y además de la temperatura. Los autores analizan el grado de saturación del agua, es decir la fracción del volumen de poros *flenos* de H_2O líquida. Este valor es importante, pues la fracción de poros disponible para la difusión de los gases CO_2 para la carbonatación y de O_2 para la corrosión es igual a $1-f$. En cambio, la difusión de los iones que disuelven la capa de pasivación del refuerzo metálico, como el ion Cl^- , o los productos de la reacción de carbonatación en fase acuosa, por ejemplo entre el $Ca(OH)_2$ y el CO_2 , se desarrollan en la componente saturada f . En [Pap91b] se brinda el valor de f en función del grado de humedad relativa del ambiente RH , para diferentes valores de la relación *agua w / cemento c* y *agregados a / cemento c*. En particular el grafico de Fig. 1.7 muestra que, aunque la carbonatación aumente la proporción relativa de poros de pequeño diámetro, esta causa una reducción del valor de f . Siempre en el trabajo de Papadakis *et al.* [Pap91b], que estudian experimentalmente el proceso de difusión del CO_2 y del O_2 en la matriz porosa del concreto, se brindan dos relaciones para el coeficiente de difusión efectivo de estos dos gases, respectivamente la Ec. 1.63 para el CO_2 y la Ec. 1.64 para el O_2 :

$$D_{e,CO_2} \approx 1.64 \times 10^{-6} \varepsilon_p^{1.8} (1 - RH/100)^{2.2} \quad (1.63)$$

$$D_{e,O_2} \approx 1.92 \times 10^{-6} \varepsilon_p^{1.8} (1 - RH/100)^{2.2} \quad (1.64)$$

donde ε^p es la porosidad de la pasta de cemento endurecida, la cual es función de la porosidad del concreto, de las densidades de cemento, agregados y agua y de los valores anteriores w/c y a/c .

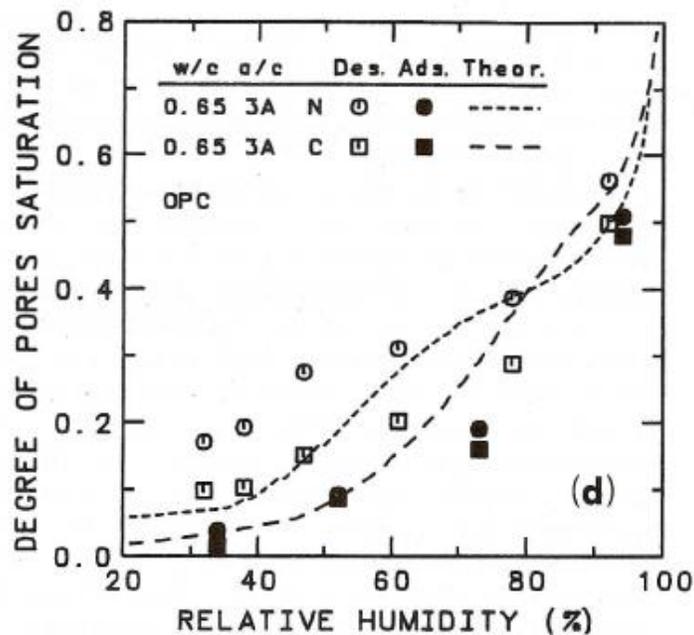


Figura 1.7. Efecto de la humedad relativa sobre el grado de saturación de los poros, para muestras de concreto carbonatadas (C) y no carbonatadas (N) [Pap91b].

Maruya *et al.* [Mar03] desarrollan un estudio de la corrosión inducida por cloruros y calculan la concentración de oxígeno y el contenido de agua mediante un modelo computacional que integra los mecanismos principales del proceso corrosivo. En cambio, la dependencia del mecanismo de reacción catódica en función del grado de saturación de agua f es objeto del trabajo de Huet *et al.* [Hue07]. Los autores modelan la velocidad de reducción del oxígeno de la reducción catódica y determinan los valores correspondientes al control del proceso de corrosión en función de f . Otro interesante trabajo, que considera el acoplamiento del transporte de oxígeno en medio poroso con un modelo de corrosión electroquímica del tipo micro-celda, se debe a Hussain e Ishida [Hus10], que usan el método de elementos finitos para resolver las ecuaciones de conservación del problema acoplado termo-difusivo-electroquímico. Finalmente, dos trabajos que evalúan y modelan el transporte de los agentes agresivos CO_2 y O_2 , respectivamente para procesos de carbonatación y corrosión en concretos y morteros se deben a Nguyen *et al.* [Ngu15] y Leemann *et al.* [Lee17].

1.4 Reacciones de carbonatación del concreto y corrosión del refuerzo metálico

Respecto de las reacciones de carbonatación del concreto y de los factores controlantes, se puede hacer referencia al trabajo desarrollado durante la primera etapa de la hoja de ruta de la investigación y que ha sido reportado de forma exhaustiva en el informe del proyecto CODE_MEC1 [CDM18]. Por otro lado, las reacciones electroquímicas de corrosión del refuerzo metálico y los factores controlantes, sea del punto de vista termodinámico y cinético que del transporte de los agentes

agresivos, han sido expuestas en las secciones anteriores de este primer capítulo, específicamente en los párrafos 1.2 y 1.3.

1.5 Ensayos químicos, electroquímicos y no destructivos

Aplicaciones de técnicas de análisis químicos son muy comunes en los estudios de la carbonatación del concreto reforzado, pues estos métodos estándares son muy efectivos para establecer cualitativamente y en algunos casos cuantitativamente, los compuestos de las reacciones de carbonatación. Métodos de análisis químico (CA), análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X (XRD) han sido usados por diversos investigadores, [Pap91], [Vil07], [Oli17] y [CDM18], entre otros. En cambio, la determinación de los valores de corrosión de los refuerzos metálicos se lleva a cabo mediante técnicas electroquímicas. Recientemente en [Tia17] se usa un método electroquímico con tres electrodos, a través el cual evalúan la velocidad de corrosión de refuerzos metálicos sumergidos en una micro solución. Por otro lado, en el trabajo de [Tal16] se propone un método, basado en cambios de impedancia mecánica y uso de sensores PZT, para determinar la presencia de corrosión en los refuerzos de concretos carbonatados. La corrosión de refuerzos de diverso tipo de acero ha sido evaluada, entre otros, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) por los autores [Dua14] y, a través de diversas técnicas electroquímicas, con el trabajo de [Liu17]. En particular en este último se aplican diferentes técnica electroquímicas, como voltimetría cíclica (CV), polarización potencio-dinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica y mediciones Mott-Schottky .

Los ensayos no destructivos (END) representan una metodología muy poderosa para el estudio y la caracterización de los materiales, permitiendo explorar y recabar informaciones a nivel micro, meso- y macro-scopico [Bau04], [Sal10]. En la técnica de escaneo gamma (GS) [Cha07], [Var05], [CDM18], se emplea una fuente de emisión de radiación gamma con la intensidad suficiente para atravesar el material. El registro de las intensidades en los diferentes puntos de interés de la pieza permite construir un perfil de intensidades en estos puntos [Bru02], [Con08], que se puede sucesivamente poner en relación con la densidad. En cambio, con la técnica de rayos x (RX) [ASM02], [Gar90], [CDM18], es posible obtener imágenes del volumen completo de materiales celulares. En el caso del concreto, Harland [Har66], en un trabajo pionero de hace 50 años, aplica radiación gamma para medir variaciones de densidad en núcleos, cubos y vigas de concreto. Öztürk et al. [Ozt03] usan ultrasonido y determinan variaciones espaciales de densidad y módulo de Young en probetas de diferentes tipos de concreto. Aplicaciones de técnicas GS son desarrolladas por Villain et al. [Vil07] para la determinación de perfiles de carbonatación en el concreto, midiendo variaciones espaciales de densidad que es función de la energía de radiación absorbida por el medio. Chinè [Chi09] ha investigado las técnicas no destructivas empleadas en materiales compuestos y celulares, concluyendo que las diferentes técnicas con rayos x son entre las pocas que pueden dar beneficio en la caracterización de materiales celulares, debido a la compleja estructura de estos materiales.

1.6 Modelación del proceso de carbonatación y corrosión

Un trabajo de modelación, validado por investigación experimental con ensayos en cámara de carbonatación acelerada, ha sido desarrollado por Papadakis *et al.* [Pap91a] los cuales estudian los mecanismos principales controlantes el proceso físico-químico de carbonatación. Mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales, resueltas numéricamente, los autores describen la difusión de CO₂ en la fase gaseosa de los poros del concreto y su sucesiva disolución en la misma fase, la disolución del Ca (OH)₂ en la fase acuosa de los poros y su transporte difusivo y finalmente el sistema de reacciones químicas de carbonatación entre las especies interesadas.

Liang *et al.* [Lia02] añaden a un modelo físico-químico un método estadístico para estimar algunos parámetros del modelo y poder predecir la profundidad de carbonatación de estructuras reales. Usando Comsol Multiphysics, Murer *et al.* [Mur08] estudian la corrosión localizada en muestras de aleaciones de aluminio, comparando diferentes condiciones de borde, en particular relaciones corriente-potencial y reacciones catódicas limitadas por la difusión del gas O₂. La conclusión de este trabajo es que, para el caso en examen de acoplamiento micro-galvánico, la condición de borde de tipo transporte de masa difusivo del oxígeno brinda mejores resultados computacionales.

Para los casos de corrosión inducida por iones cloruros, Kim and Kim [Kim08] desarrollan un modelo computacional para estimar la corrosión localizada, basándose en la hipótesis que la principal causa de este fenómeno es la variación de cloruros alrededor del acero. Una conclusión importante de este trabajo es que, de acuerdo al estudio paramétrico del modelo computacional, la magnitud que más controla de la corrosión localizada es el coeficiente de difusión de los iones cloruros, pues determina la velocidad de expansión de la región de depasivación en la superficie del acero.

Jaśniok y Zybura [Jaś09] representan el mecanismo electroquímico de realcalización basado en relaciones entre flujo de iones en la solución de los poros, campo eléctrico y reacciones químicas y emplean datos experimentales para simplificar el modelo, obteniendo una solución numérica del modelo matemático.

Dos artículos interesantes para la modelación del proceso de corrosión del concreto reforzado han sido publicados por Dao *et al.* [Dao10a], [Dao10b]. En el primer trabajo [Dao10a], los investigadores proponen una relación inversa que relaciona la densidad de corriente con el potencial, para la reacción de reducción catódica del proceso de corrosión del acero. La relación permite calcular la densidad de corriente en correspondencia de valores de potencial medidos experimentalmente. A partir de este resultado, Dao *et al.* desarrollan un algoritmo no-lineal [Dao10b] para la modelación del acero estructural del concreto reforzado. El algoritmo usa la relación inversa anterior para resolver la ecuación de Laplace que gobierna la conservación del potencial eléctrico. El modelo es capaz además de representar geometrías complejas y de incorporar parámetros que varían en el dominio computacional, como la resistividad del concreto y la distribución del potencial eléctrico. Mediante la aplicación a dos casos de estudio, los autores demuestran la validez del algoritmo numérico, implementando la refinación del mallado en el método de elementos finitos con un esquema de cálculo adaptivo.

Como hemos referido en la sección 1.3, el transporte difusivo de O₂ y su modelación en medios porosos, en ámbito de problemas de corrosión originada por cloruros y durabilidad del concreto reforzado, es estudiado por Hussain e Iishida [Hus10]. Mediante el método de elementos finitos los autores desarrollan un modelo del transporte de oxígeno y lo acoplan a la corrosión de las varillas de

acero, con el objeto de investigar las reacciones de corrosión controladas por este gas y el papel de su concentración en el proceso de corrosión.

Nguyen *et al.*, además de evaluar el transporte de los agentes agresivos CO₂ y O₂, proponen en el mismo trabajo [Ngu15] un método multifísico simplificado para estudiar el impacto mecánico de la corrosión del acero en un cubre-hierro de concreto expuesto a la atmosfera. El método se basa en estudios que han evaluado el fenómeno de la carbonatación atmosférica, la corrosión metálica, la degradación mecánica y en el esquema de modelación, los mecanismos anteriores se integran en un procedimiento de cálculo tridimensional. Los resultados obtenidos demuestran la importancia de los agregados el concreto en este tipo de fenómenos y el efecto del proceso de deformación por fluencia lenta (*creep*) en la etapa inicial de fractura y su sucesiva propagación en el concreto.

Un trabajo experimental y numérico de la fase de propagación de la corrosión del acero en un concreto reforzado ha sido propuesto por Michel *et. al* [Mic16], donde el propósito es de calcular las constantes de las ecuaciones de Tafel y la densidad de corriente de intercambio, a partir de mediciones de densidad de corriente y potencial de corrosión. Los resultados obtenidos confirman que factores como el estado superficial del electrodo, contenido de humedad, temperatura, entre otros, son importantes para asegurar predicciones correctas del proceso de corrosión.

Mai y Soghtrati [Mai18] incorporan métodos computacionales de *phase field* a un modelo que simula la evolución de la forma de la superficie de un ánodo metálico en el caso de corrosión micro y macro galvánica. La ecuación de Laplace se usa para calcular la distribución del potencial eléctrico, magnitud que controla el valor de la densidad de corriente anódica, asumiendo en el modelo el ánodo no polarizable, mientras el cátodo se considera polarizable no linealmente con cinética limitada por el proceso de difusión.

Aplicaciones de la modelación multifísica para estudiar la corrosión inducida por la difusión de cloruros, usando el software de elementos finitos Comsol Multiphysics, se deben a diversos autores ([Gho09], [Luy12], [Ben13], entre otros. Ghods *et al.* [Gho09] modelan y simulan el transporte de los agentes corrosivos y el sistema de reacciones electroquímicas para investigar la corrosión del refuerzo metálico del concreto y la influencia de las condiciones superficiales del metal. Por otro lado, el aspecto interesante de los trabajos de otros dos autores [Luy12], [Ben13], se relaciona con el uso de reconstrucciones microestructurales de muestras de concreto, a partir de datos de tomografía con rayos X computarizada. Los datos tomográficos se usan con el propósito de proporcionar un modelo más realístico del medio poroso que incluya el sistema de grietas causadas por la misma corrosión del concreto.

La misma técnica tomografica es usada por Piller *et al.* [Pil09] para estimar el tensor que describe la permeabilidad de un medio poroso. Los autores usan técnicas de análisis de imágenes y simulación numérica directa para validar los resultados.

En cambio, Yu *et al.* [Yu17] estudian la carbonatación supercrítica de materiales cementicos introduciendo una porosidad aleatoria para el cálculo del perfil de carbonatación. Usando Comsol Multiphysics, estos investigadores llevan a cabo una serie de estudios paramétricos para establecer el efecto de la porosidad media y del coeficiente de variación sobre el perfil y la profundidad de carbonatación.

Más recientemente Babaghayou *et al.* [Bab18], en una investigación llevada a cabo para la corrosión de tuberías originadas por interferencias eléctrica AC, aplican Comsol Multiphysics para realizar estudios numéricos de las reacciones electroquímicas de corrosión del sistema, en particular para la oxidación del hierro y la reducción del oxígeno y del hidrogeno. Boukhlef *et al.* [Bou18] en cambio

proponen un modelo computacional que acopla soluciones analíticas con numéricas obtenidas por elementos finitos. El acoplamiento usa una técnica de mallado móvil para la deformación del borde anódico, donde se origina la reacción de degradación del material, estrategia que puede ser implementada inclusive para modelar fenómenos de deposición metálica. También Sohail [Soh18] aplica este software para la componente computacional de su trabajo. En su investigación, el autor usa Comsol Multiphysics para desarrollar evaluaciones sobre la geometría de las muestras objeto de mediciones experimentales y también para un análisis de sensibilidad en función del cociente *superficie catódica /superficie anódica*. Los resultados obtenidos muestran un acuerdo satisfactorio entre experimentos y simulaciones computacionales, en particular por lo que concierne la influencia del potencial eléctrico y del cociente anterior sobre los valores de la corriente de macro-celda. Xia *et al.* [Xia19], para estudiar el efecto de los iones cloruros sobre la corrosión del refuerzo de acero del concreto, analizan teóricamente la pendiente de la curva de Tafel anódica y el potencial eléctrico y sucesivamente desarrollan un modelo numérico que acopla el transporte de masa y el proceso de corrosión electroquímica. El modelo se aplica satisfactoriamente al estudio de la distribución de iones cloruros y la densidad de corriente alrededor de una barra de acero, para el caso de concreto reforzado con una o múltiples barras.

Una revisión de la aplicación del método de elementos finitos (FEM) para resolver las ecuaciones de gobernantes de un sistema sujeto a corrosión localizada se brinda en [Liu19], además del análisis de algunos casos donde este método computacional ha resultado ser exitoso. Los autores del trabajo subrayan la importancia de la escala dimensional del tipo de fenómeno, es decir la dimensión del problema que puede estar en el rango desde el atomístico hasta el continuo, este último caso siendo el más apropiado para el FEM.

Finalmente, se han desarrollado otras aplicaciones de la modelación computacional para el caso de la corrosión del concreto reforzados, entre otros [Cao14] que usa el software Comsol Multiphysics para investigar la corrosión localizada de los refuerzos de acero bajo ataque salino, [Fer16] que implementa un modelo 3D para estudiar los procesos de falla en refuerzos metálicos, mientras en [Zha17] se propone un modelo numérico de estructuras en concreto reforzado con procesos de fisura inducidos por la corrosión.

2. MODELACION DEL PROCESO DE CARBONATACION Y CORROSION DEL CONCRETO REFORZADO

2.1 Introducción

De acuerdo al estado del arte descrito en el capítulo 1, para el trabajo de modelación computacional, se debe considerar el transporte de los agentes agresivos CO_2 , H_2O y O_2 en medios porosos, saturados o no. En particular se debe considerar el rol de la porosidad, la presencia de H_2O , la difusión de los gases CO_2 y O_2 en el concreto carbonatado y no carbonatado y el coeficiente de difusión asociado. Sucesivamente se deben modelar los fenómenos de corrosión del refuerzo metálico que se desarrollan en proximidad de las interfaces electrodo-electrolito, donde el electrodo está representado por la varilla de acero, mientras el electrolito es el concreto con presencia de agua en sus poros. Específicamente, se deben modelar las reacciones electroquímicas del proceso de óxido-reducción y la cinética asociada, en este caso seleccionando las ecuaciones de acuerdo a la revisión y a los principios químico-físicos que gobiernan el proceso en estudio y que han sido expuestos en el capítulo 1.

Además, se evalúan los datos y los resultados de la investigación desarrollada mediante la etapa anterior del proyecto CODE_MEC1 [CDM18] que se ha concentrado en el estudio de la difusión del CO_2 y la carbonatación del concreto sin refuerzo. Estas magnitudes que son muy importantes, pues el mecanismo de difusión en medio poroso controla el proceso de carbonatación, han sido descritas ampliamente y modeladas computacionalmente en el proyecto CODE_MEC1, que puede ser revisado en [CDM18].

Sin embargo, fundamental es ahora la modelación de las reacciones electroquímicas de corrosión del refuerzo metálico de las cuales depende el mecanismo corrosivo del concreto reforzado. Para los fines de modelación y simulación del proceso en estudio y de acuerdo al análisis desarrollado en el capítulo 1, un proceso electroquímico puede convertir energía eléctrica en energía química y viceversa. En las reacciones electroquímicas, las especies químicas reaccionan ganando o perdiendo electrones, los cuales pueden ser intercambiados con un conductor eléctrico o un circuito eléctrico. Por lo tanto, el potencial químico o fuerza termodinámica motor de una reacción química se convierte en potencial eléctrico o voltaje que puede ser explotado para realizar trabajo motor útil, cuando se permite el flujo de la corriente. En cambio, el sistema de corrosión electroquímica es un ejemplo de proceso electroquímico no deseado, pues reacciones espontáneas destruyen los materiales estructurales. Otro caso podría ser representado por las baterías eléctricas o el de las celdas de combustible, donde también se convierte energía química en energía eléctrica, definida también celdas galvánicas.

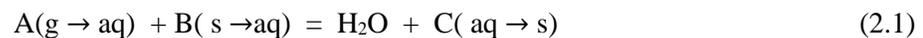
Comsol Multiphysics [Com18a], [Com18b], es el software usado para desarrollar el trabajo de modelación y simulación del presente proyecto y cuenta con diferentes módulos electroquímicos, diseñados para analizar estos diversos sistemas electroquímicos. En práctica, la diferencia de los módulos yace en la información de entrada y de salida para el proceso particular modelado [Com18b]. Los sistemas electroquímicos consisten de medios conductores eléctricos, que pueden ser clasificados en electrodos y electrolitos. Un electrodo transporta corriente a través del movimiento de electrones, normalmente es un conductor eléctrico convencional como un metal. El electrolito transporta corriente mediante especies químicas cargadas es decir iones, por ejemplo, soluciones de sales en agua o en otros líquidos solventes, o en sólidos como el concreto poroso donde la conducción eléctrica se debe

a los iones oxidados. La conductividad eléctrica de un electrodo es normalmente mucho más grande que la de un electrolito.

2.2 Hipótesis del modelo de carbonatación y corrosión

De acuerdo a la investigación teórica, el problema físico-químico de la corrosión del refuerzo metálico causado por el fenómeno de carbonatación se debe a la destrucción de la capa pasiva que protege la superficie metálica.

La carbonatación del concreto representa un típico proceso de flujo reactivo –difusivo [CDM18], donde fundamentalmente una especie química gaseosa A (CO_2) penetra un medio poroso no-saturado a través de la fase gaseosa de los poros y se disuelve rápidamente en el agua de los poros. En la fase acuosa, la especie química CO_2 reacciona velozmente con una segunda especie B allí presente, por ejemplo el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual proviene de la matriz sólida del medio mediante un proceso de disolución. La reacción química entre las dos especies CO_2 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ origina H_2O y una tercera especie C (CaCO_3), la cual precipita sobre las paredes de la matriz porosa. Básicamente, el proceso se puede describir mediante la siguiente reacción:



La velocidad del proceso de carbonatación depende esencialmente de la difusividad efectiva del CO_2 en los poros del concreto carbonatado y ha sido demostrado que tiene vinculación con la relación agua/cemento y con los agregados del concreto. Los mecanismos físico-químicos del proceso difusivo-reactivo de carbonatación incorporan usualmente cambios en el volumen de los poros, inducidos por la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y precipitación del CaCO_3 . Como el fenómeno controlante la carbonatación, mecanismo que provoca la sucesiva corrosión del refuerzo metálico, puede ser la difusión de CO_2 en el concreto poroso, se ha dado especial atención a la modelación de la porosidad, al coeficiente de difusión de CO_2 en el concreto carbonatado y no carbonatado y su dependencia del contenido de humedad, temperatura, presencia de otros gases, etc, usando correlaciones de literatura, analizadas en particular en el proyecto CODE_MEC1.

En cambio, las hipótesis de la modelación de la corrosión, se basan en los resultados obtenidos con la revisión del estado del arte del capítulo 1 y se contrastan con los datos del trabajo experimental desarrollado en el proyecto, que será descrito en el capítulo 3 de este informe. Para lo que se refiere a las hipótesis más generales, con el propósito de desarrollar un modelo preliminar del proceso de corrosión, se considera lo siguiente:

- a) el concreto es un medio poroso no completamente saturado con agua;
- b) la carbonatación modifica el estado de pasivación del refuerzo metálico, una vez que haya podido penetrar en el concreto y alcanzar las varillas de acero;
- c) el mecanismo de óxido-reducción que controla la reacción anódica de disolución del hierro en solución, de acuerdo al estado del arte, se modela considerando la oxidación del hierro y la reducción del oxígeno;

- d) el fenómeno de corrosión es electroquímico y favorecido por el fenómeno de carbonatación del tipo micro-celda, es decir distribuido en la totalidad del refuerzo metálico del concreto reforzado, el cual presenta regiones anódicas y catódicas contiguas, sin la presencia de macro-celdas;
- e) el oxígeno atmosférico circunstante el concreto difunde en los poros de este y se distribuye en proximidad de los refuerzos metálicos, siendo el transporte de O_2 en la matriz porosa del concreto, controlado por difusión en la fase gaseosa de los poros, que se consideran no completamente saturados con agua;
- f) las reacciones electroquímicas de corrosión son controladas por la concentración del O_2 en proximidad del refuerzo metálico, asumiendo una presencia de agua suficiente para que se desarrolle la reacción de reducción;
- g) no se consideran los volúmenes de material oxidado en proximidad del refuerzo, ni cambios volumétricos de las fases presentes;
- h) el fenómeno de corrosión se modela en condiciones estacionarias.

Finalmente, hipótesis muy específicas sobre las geometrías de las muestras de concreto reforzado sujetas a corrosión por carbonatación, acoplamiento de determinados fenómenos físico-químicos, parámetros del modelo, tipo y valor de las condiciones de borde e iniciales necesarias para obtener la solución numérica del modelo, serán derivadas y contrastadas con aquellas del trabajo experimental del capítulo 3. Estas condiciones particulares serán implementadas en el capítulo 4 de este informe, con el propósito de validar el modelo computacional.

2.3 Ecuaciones de transporte de los agentes agresivos

Las ecuaciones diferenciales del transporte no estacionarias del gas CO_2 y de otras especies en medios porosos para la modelación de los fenómenos químicos de carbonatación han sido obtenidas y descritas en [CDM18] y por lo tanto no es necesario reportarlas nuevamente. En aquella etapa de la investigación, habían sido incorporadas al modelo desarrollado y acopladas al mecanismo de difusión y reacción mediante términos fuentes/sumideros de las ecuaciones diferenciales. Además, los valores de la cinética de disolución, así como los parámetros y constantes de equilibrio entre el CO_2 y los componentes hidratados del cemento habían sido obtenidos en el trabajo de investigación teórica desarrollada en el mismo proyecto CODE_MEC1.

Por otro lado, de acuerdo al estado del arte descrito en el capítulo 1, para el trabajo de modelación computacional, se debe considerar también el transporte del gas O_2 y de H_2O en medios porosos saturados parcialmente, pues estas especies interviene directamente en el proceso de corrosión del refuerzo metálico.

Primeramente, se aplica el principio de la conservación de masa, es decir la conservación de la masa de una especie en un sistema cerrado, considerando un medio poroso de volumen V y frontera ∂V , saturado parcialmente con agua [CDM18]. En este volumen se seleccionó un volumen elemental de referencia homogéneo Ω y frontera $\partial\Omega$, donde los volúmenes de los poros y de la matriz sólida son respectivamente Ω_p y Ω_s . Luego se definen la porosidad $\phi = \frac{\Omega_p}{\Omega}$ del medio poroso y la fracción de

solidos $\phi_s = \frac{\Omega_s}{\Omega} = \frac{\Omega - \Omega_p}{\Omega} = 1 - \phi$. Las correspondientes fracciones de gas y agua en el volumen Ω_p de los poros son respectivamente $\phi_g = \frac{\Omega_g}{\Omega_p}$ y $\phi_w = \frac{\Omega_w}{\Omega_p}$ (valor de saturación de agua), donde Ω_g representa el volumen de gas de los poros y Ω_w el volumen de agua de los poros. Siendo $\Omega_g + \Omega_w = \Omega_p$ resulta ser:

$$\phi_g + \phi_w = 1 \quad (2.2)$$

De acuerdo a las definiciones anteriores, se tiene además que:

$$\phi \phi_w = \frac{\Omega_p \Omega_w}{\Omega \Omega_p} = \frac{\Omega_w}{\Omega} \quad (2.3)$$

y

$$\phi \phi_g = \frac{\Omega_p \Omega_g}{\Omega \Omega_p} = \frac{\Omega_g}{\Omega} \quad (2.4)$$

En este caso, el cambio de masa de la especie química en un el volumen elemental de referencia Ω debe ser igual a la masa que es creada/destruida más el flujo neto la especie a través de las paredes de Ω . Ahora en el caso que la masa de la especie se considera presente solo en los poros de volumen Ω_p , suponiendo que el proceso de transporte se desarrolle en ambas fases, gaseosas y líquida, luego esta será igual a:

$$\int_{\Omega} \phi \rho \, d\Omega = \int_{\Omega} \frac{\Omega_p}{\Omega} \frac{m}{\Omega_p} \, d\Omega \quad (2.5)$$

queda así la masa en Ω . Sucesivamente el cambio en el tiempo de la masa en Ω es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \phi \rho \, d\Omega \quad (2.6)$$

En cambio, la cantidad de masa que se crea/destruye en el volumen de referencia es:

$$\int_{\Omega} Q \, d\Omega \quad (2.7)$$

donde Q es la masa creada por unidad de volumen y tiempo. Finalmente, el flujo de masa neto a través de las paredes de Ω es:

$$\int_{\partial\Omega} (\rho \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} \, dS \quad (2.8)$$

donde \mathbf{n} es la normal a la superficie $\partial\Omega$ y dirigida hacia afuera y \mathbf{v} es la velocidad del fluido. Por lo tanto, el principio de conservación de la masa en el volumen elemental de referencia, siendo t el tiempo, está dado por la ecuación siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \phi \rho d\Omega = - \int_{\partial\Omega} (\rho \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\Omega} Q d\Omega \quad (2.9)$$

Introduciendo el signo de derivada en la integral, aplicando el teorema de la divergencia y arreglando, se obtiene:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho) d\Omega + \int_{\Omega} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) d\Omega - \int_{\Omega} Q d\Omega = 0 \quad (2.10)$$

Es decir:

$$\int_{\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) - Q \right) d\Omega = 0 \quad (2.11)$$

Como el volumen de referencia es arbitrario, el término integrando debe anularse, así:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) - Q = 0 \quad (2.12)$$

que representa la ecuación diferencial de conservación de masa de una especie en el volumen de referencia Ω .

2.3.1 Ecuación de transporte del agua

Seguidamente se puede expresar la velocidad \mathbf{v} para el proceso de flujo en el medio poroso, empleando la ley de Darcy para el solo flujo de agua [CDM18], con la cual:

$$\mathbf{v} = - \frac{K_S}{\mu} (\nabla p_w - \rho_w \mathbf{g}) \quad (2.13)$$

siendo K_S la permeabilidad del medio, p_w la presión del agua, \mathbf{g} la aceleración de gravedad, μ y ρ respectivamente la viscosidad y la densidad del agua. Para un volumen de medio poroso homogéneo e isotrópico, K_S es una cantidad escalar y constante. Debido a la presencia de la fase gaseosa en el medio poroso, se introduce una permeabilidad efectiva K , definida como:

$$K = k(\phi_w) K_S \quad (2.14)$$

donde $k(\phi_w)$, que representa la permeabilidad relativa de la fase acuosa, depende del grado de saturación ϕ_w . Sustituyendo la Ec. 2.14 en la Ec. 2.13 se obtiene:

$$\mathbf{v} = - \frac{k(\phi_w) K_S}{\mu} (\nabla p_w - \rho_w \mathbf{g}) \quad (2.15)$$

En el caso que la ecuación de conservación de masa anterior 2.12 se aplique para la sustancia H_2O , se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi\phi_w\rho_w) + \nabla \cdot (\rho_w\mathbf{v}) - Q = 0 \quad (2.16)$$

y usando la Ec. 2.15:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi\phi_w\rho_w) - \nabla \cdot \left(\rho_w \frac{k(\phi_w)K_s}{\mu} (\nabla p_w - \rho_w\mathbf{g}) \right) - Q = 0 \quad (2.17)$$

Finalmente, si la densidad del agua ρ_w es constante, la ecuación de conservación de la masa del agua es:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi\phi_w) - \nabla \cdot \left(\frac{k(\phi_w)K_s}{\mu} (\nabla p_w - \rho_w\mathbf{g}) \right) - \frac{Q}{\rho_w} = 0 \quad (2.18)$$

En el caso del H₂O la ecuación del transporte es la Ec. 2.18, obtenida sustituyendo la velocidad \mathbf{v} (en m/s) (o definida como flujo \mathbf{v} en en m³/(m² · s)) mediante la Ec. 2.15. Ahora si se introducen la fuerza gravitacional y la permeabilidad relativa, sustituyendo en la Ec. 2.15 se obtiene [Rad13]:

$$\mathbf{v} = -\phi k(\phi_w)K_s\nabla(p+z) \quad (2.19)$$

de tal manera que la nueva expresión de la Ec. 2.18 es:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi\phi_w) - \nabla \cdot \left(\phi k(\phi_w)K_s\nabla(p+z) \right) - \frac{Q}{\rho_w} = 0 \quad (2.20)$$

2.3.2 Ecuaciones de transporte de O₂

Para el movimiento de una especie química gaseosa, se deben satisfacer las ecuaciones de transporte difusivo y eventualmente convectivo en el volumen de control. Definido \mathbf{r} es el vector de posición (coordenada), la conservación de la masa para una especie química de concentración $u(\mathbf{r}, t)$ en el volumen de la fase considerada, se obtiene con un procedimiento similar al de la Ec. 2.12, es decir:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} - Q = 0 \quad (2.21)$$

con $\mathbf{J} = \mathbf{J}_D + \mathbf{J}_C$ el flujo de masa difusivo + convectivo de la especie química y Q representando ahora la fuente/sumidero de masa de la especie química. En el concreto poroso, si se excluyen los mecanismos de transporte en la fase sólida, se tienen fenómenos de tipo convectivo-difusivo en fase acuosa. En cambio, en la fase gaseosa, si se desprecia el movimiento macroscópico (convectivo) del gas, se deben modelar solamente fenómenos puramente difusivos. Para soluciones diluidas, modelando un problema tridimensional, el flujo de masa difusivo \mathbf{J}_D de una especie se puede obtener de la ley de Fick, por lo tanto:

$$J_D = -D \nabla u \quad (2.22)$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie en la fase considerada (agua y/o gas). En el caso del transporte convectivo de la especie de concentración u , se define la componente convectiva del flujo de masa J_C la cantidad:

$$J_C = \mathbf{v}u \quad (2.23)$$

Usando las definiciones de las Ecs. 2.22 y 2.23, el balance de masa de la especie química considerada, será entonces:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla u + \mathbf{v}u) - Q = 0 \quad (2.24)$$

Para describir el proceso de flujo del oxígeno gaseoso O_2 en el concreto, este último considerado un medio poroso homogéneo, se deben aplicar las ecuaciones de conservación anterior y sucesivamente explicitar los términos fuente/sumidero que acoplan la reacción electroquímica de reducción del O_2 . Si se definen con A ($= O_2(aq)$) la concentración de O_2 en fase acuosa y con a ($= O_2(g)$) en fase gaseosa, expresando por ejemplo la concentración A en mol/m^3 , la cantidad $\phi \phi_w A$ (también en mol/m^3) representa el número de mol de A en el volumen de control (constituido por los poros más la matriz sólida). A partir de la Ec. 2.24, se obtiene la ecuación de transporte difusivo-convectivo de O_2 en fase acuosa:

$$\frac{\partial(\phi \phi_w A)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \phi \phi_w \nabla A + \mathbf{v}A) = Q_A \quad (2.25)$$

donde D_A es el coeficiente de difusión del O_2 en la fase acuosa y Q_A representa el término fuente/sumidero de masa por unidad de volumen, en $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$, de la especie químicas O_2 (aq). Similarmente, para la modelación del transporte difusivo de O_2 en la fase gaseosa se tiene:

$$\frac{\partial(\phi \phi_g a)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_a \phi \phi_g \nabla a) = Q_a \quad (2.26)$$

Igualmente D_a es el coeficiente de difusión del O_2 en la fase gaseosa y Q_a describe el término fuente/sumidero de masa por unidad de volumen de la especie químicas O_2 (g), en $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$. Una expresión similar para el transporte global de oxígeno gaseoso y oxígeno disueltos en el agua de los poros ha sido obtenida, entre otros, en [Hus10].

Como el O_2 se transfiere de la fase gaseosa a la acuosa, la cantidad Q_a es un sumidero para la Ec. 2.26, mientras $Q_A = Q_a$ es una fuente para la Ec. 2.25. Aplicando la ley de Henry para el equilibrio gas-líquido del O_2 , se tiene que la solubilidad del gas en el líquido es $c = H p$, donde c es la concentración molar del gas disuelto, H es la constante de Henry y p la presión parcial del gas. Siguiendo el trabajo de Radu *et al.* [Rad13], los términos anteriores se pueden expresar como:

$$Q_A = Q_a = P(H\phi \phi_w A - \phi \phi_g a) \quad (2.27)$$

Luego, sustituyendo esta última expresión en las Ecs. 2.25 y 2.26, se obtienen las siguientes ecuaciones de transporte para el O₂:

$$\frac{\partial(\phi\phi_w A)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \phi\phi_w \nabla A + \mathbf{v}A) = -P(H\phi\phi_w A - \phi\phi_g a) \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial(\phi\phi_g a)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_a \phi\phi_g \nabla a) = P(H\phi\phi_w A - \phi\phi_g a) \quad (2.29)$$

Es necesario evaluar ahora el consumo (sumidero) de O₂ en fase acuosa debido a la reacción electroquímica de reducción catódica, mecanismo representado por la ley de Faraday del párrafo 1.2.3 del capítulo anterior. Aplicando la ley de Faraday, se puede modelar la cantidad de especie O₂ en mol/(s·m³) que se transfiere a la superficie metálica, desde la fase acuosa:

$$\frac{\partial(\phi\phi_w A)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \phi\phi_w \nabla A + \mathbf{v}A) = -P(H\phi\phi_w A - \phi\phi_g a) + \phi\phi_w \frac{i_{corr} A_{bar}}{Z_{O_2} F V_{H_2O}} \quad (2.30)$$

donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, Z_{O_2} el número de electrones intercambiados en ne⁻/mol O₂(aq), F la constante de Faraday en C/mol e⁻, A_{bar} la superficie lateral del refuerzo metálico en m² y V_{H_2O} el volumen de agua en el volumen de control de referencia del concreto en m³.

2.4 Integración de las reacciones electroquímicas de corrosión

De acuerdo a los resultados de la sección anterior, se debe ahora desarrollar la componente del modelo que está representada por las ecuaciones que gobiernan el fenómeno electroquímico de corrosión del refuerzo metálico. Estas nuevas ecuaciones, completas de las expresiones de los fenómenos de transporte de los agentes agresivos que intervienen en la corrosión, serán acopladas con estas últimas, mediante la relación 2.30 e implementadas en el software Comsol Multiphysics [Com18b].

El fenómeno electroquímico de corrosión del refuerzo metálico, puede modelarse muy satisfactoriamente en el módulo de corrosión de Comsol Multiphysics [Com18b]. En el software, el concepto general de velocidad de una reacción química, definida como el número de moles que reaccionan por unidad de tiempo y unidad de superficie de un electrodo, se extiende al caso de una reacción electroquímica. Como hemos visto, este tipo de reacción involucra transferencia de carga y, por lo tanto, la velocidad de corrosión se calcula en términos de una corriente equivalente o velocidad de transferencia de carga dada por la Ec. 2.31:

$$j = nFv \quad (2.31)$$

donde j representa la densidad de corriente de la transferencia de carga en A/m², n es el número de electrones trasferidos por mol de especie, F la constante de Faraday y v la velocidad de reacción en mol de especie/ (s·m²). Se puede aplicar esta relación a la reacción de oxidación-reducción representativa de la corrosión de cualquier metal en equilibrio:



Como hemos visto en el capítulo 1, cuando este equilibrio se perturba por polarización anódica o catódica, las velocidades de reacción se calculan por la ley de Arrhenius:

$$\text{Velocidad de reacción anódica} \quad k_{red} C_{red} e^{-\Delta G a^*/RT} \quad (2.33)$$

$$\text{Velocidad de reacción catódica} \quad k_{ox} C_{ox} e^{-\Delta G c^*/RT} \quad (2.34)$$

donde $\Delta G a^*$ y $\Delta G c^*$ representan las energías de activación de la reacción anódica y catódica respectivamente, C_{red} es la concentración de la especie reducida la cual se oxida en el ánodo, C_{ox} es la concentración de la especie oxidada la cual se reduce en el cátodo, mientras k_{red} y k_{ox} son las constantes cinéticas de la reacción de reducción y oxidación, respectivamente. La energía electroquímica de Gibbs de activación se puede descomponer en la energía química de activación de Gibbs $\Delta G a_{ch}$, la cual no depende del potencial y en la energía eléctrica de transferencia de carga, de acuerdo a las relaciones siguientes:

$$\Delta G a^* = \Delta G a_{ch} - \alpha n F \eta \quad (2.35)$$

$$\Delta G c^* = \Delta G c_{ch} + (1 - \alpha) n F \eta \quad (2.36)$$

El valor de η representa el cambio del potencial en la interfaz metal-electrolito ($\Delta E = E - E_{rev}$) y α es el coeficiente de transferencia de carga ($0 < \alpha < 1$), el cual refleja la relación de transferencia de carga entre las dos relaciones parciales, anódica y catódica. Las velocidades de reacción pueden expresarse por las densidades de corriente anódica y catódica siguientes:

$$j_a = z F k_{red} C_{red} e^{-\Delta G a_{ch}/RT} e^{\alpha n F \eta / RT} \quad (2.37)$$

$$j_c = z F k_{ox} C_{ox} e^{-\Delta G a_{ch}/RT} e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \quad (2.38)$$

De acuerdo a la revisión teórica del capítulo 1 sobre la cinética de las reacciones electroquímicas, para una reacción de electrodo reversible en equilibrio, la densidad de corriente llega a ser la corriente de intercambio, es decir:

$$j_0 = z F k_{red} C_{red} e^{-\Delta G a_{ch}/RT} = z F k_{ox} C_{ox} e^{-\Delta G a_{ch}/RT} \quad (2.39)$$

$$j = j_a - j_c = j_0 [e^{(\alpha n F / RT)(E - E_{rev})} - e^{-((1-\alpha) n F / RT)(E - E_{rev})}] \quad (2.40)$$

En Comsol Multiphysics [Com18b], la Ec. 2.40 representa la ecuación de Butler-Volmer para una reacción de electrodo, la cual es válida solo cuando la reacción depende solo de la transferencia de carga y la polarización por concentración no tiene efecto.

Comportamiento de polarización

En el módulo de corrosión de Comsol Multiphysics, la cinética de las reacciones electroquímicas en la interfaz electrodo-electrolito se puede cuantificar mediante las curvas corriente-potencial o curvas de polarización (Fig.2.1). Estas curvas expresan las relaciones de Butler-Volmer entre la densidad de corriente y el sobrepotencial. De acuerdo a la teoría, en condiciones de equilibrio, las corrientes anódicas y catódicas son iguales y no hay un flujo neto de corriente en el sistema (electrodo), es decir el sobrepotencial es nulo.

$$j = |j_a| = |j_c| \quad (2.41)$$

Pendiente de Tafel

Cuando existe un sobrepotencial η suficiente, la corriente anódica o la corriente catódica es despreciable dependiendo si el sobrepotencial es positivo o negativo, respectivamente. Cuando η es anódico, es decir es positivo, el segundo término en la ecuación de Butler-Volmer es pequeño y la densidad de corriente anódica j_a se expresa en [Com18b] como:

$$j = j_a = j_0 e^{\alpha n F \eta_a / RT} \quad (2.42)$$

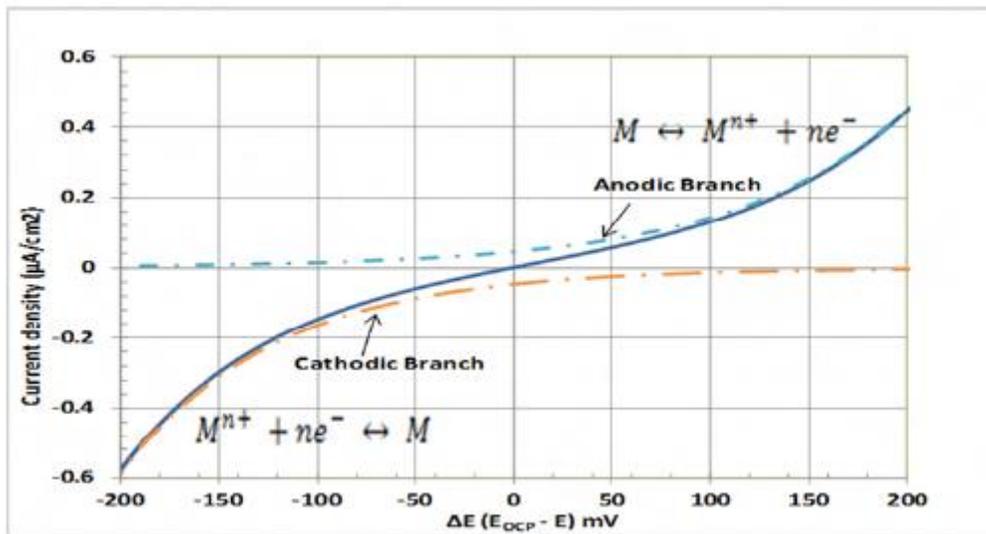


Figura 2.1. Curvas corriente-potencial[Soh13].

El sobrepotencial se puede calcular a partir de la Ec. 2.42 y resulta ser igual a:

$$\eta = \eta_a = \beta_a \log \left(\frac{j_a}{j_0} \right) \quad (2.43)$$

donde:

$$\beta_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (2.44)$$

Similarmente, cuando η es catódico, es decir es negativo, el primer término en la ecuación de Butler-Volmer es despreciable y la densidad de corriente catódica j_c se puede calcular en [Com18b] mediante la siguiente relación simple:

$$j = j_c = j_0 e^{(1-\alpha)nF\eta_c/RT} \quad (2.45)$$

El sobrepotencial será dado por:

$$\eta = \eta_c = \beta_c \log \left(\frac{j_c}{j_0} \right) \quad (2.46)$$

donde:

$$\beta_c = -2.303 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.47)$$

En Comsol Multphysics β_a y β_c representan los coeficientes de Tafel, definidos como las pendientes de la curva de $\log |j|$ versus el sobrepotencial η , respectivamente para la rama anódica y catódica, como se muestra en la Fig. 2.2.

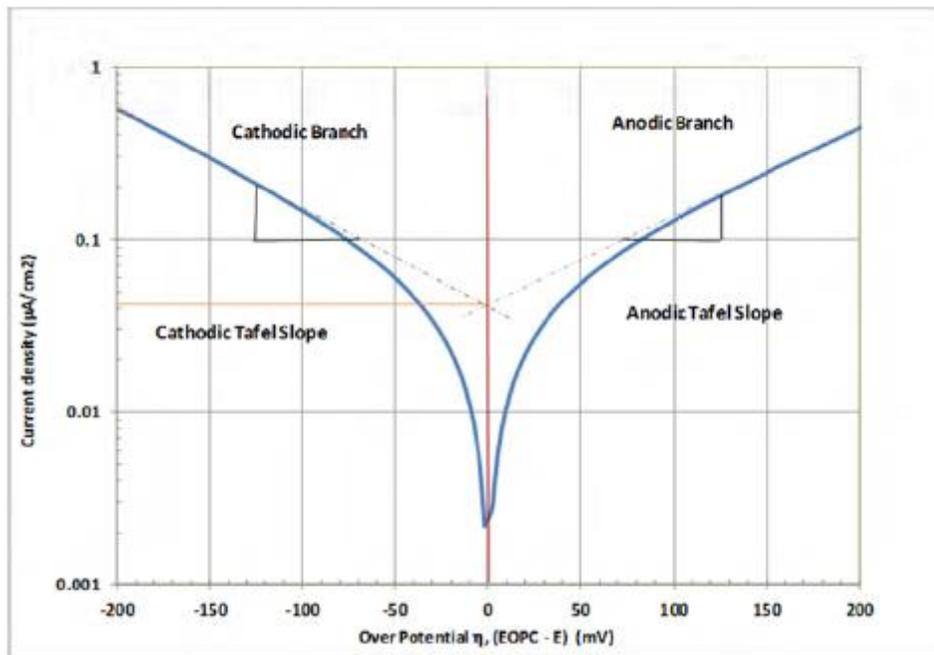


Figura 2.2. Curvas de Tafel [Soh13].

2.4.1 La interfaz electrodo-electrolito

En el desarrollo del modelo computacional de carbonatación y corrosión del concreto reforzado, particular interés toma la modelación del interfaz electrodo-electrolito, donde justamente la corriente convencional del electrodo se convierte en corriente iónica en el electrolito. En un proceso de

reducción catódica, la corriente es controlada por la concentración de la especie que se reduce, en este caso O_2 y a su vez interviene en la ecuación de conservación del O_2 , mediante el término sumidero de la Ec. 2.30.

De acuerdo a la conservación de carga global, las corrientes se deben balancear en la interfaz. La conversión entre los dos tipos de corriente puede realizarse mediante reacciones electroquímicas o cargas capacitivas. Tenemos que recordar que las corrientes deben moverse en el circuito, de tal manera que un interfaz electrodo-electrolito aislada no permite el flujo eléctrico, mientras que dos o más electrodos lo permiten [Com18b]. Como hemos visto, un sistema electroquímico con dos o más electrodos en contacto con un electrolito representa una celda electroquímica. En una celda con dos electrodos, en el ánodo la reacción electroquímica transfiere electrones desde el electrolito al electrodo y en el cátodo los electrones se transfieren desde el electrodo al electrolito. Además, la corriente eléctrica convencional está representada por el flujo de las cargas positivas, que van desde el ánodo hacia el cátodo a través de medio electrolítico y desde el cátodo al ánodo a través de la superficie metálica. Así como en los mecanismos físicos reales, el modelo computacional debe poder representar el circuito cerrado que conserva la carga eléctrica total, mediante: a) el flujo de corriente eléctrica en el dominio de los electrodos y del circuito que los conecta entre cátodo y ánodo; b) el flujo de iones a través del dominio de electrolito, desde el ánodo hacia el cátodo.

2.4.2 Magnitudes calculadas por el modelo

Las características medibles experimentalmente en un sistema electroquímico son la corriente externa macro y el voltaje que actúa entre los dos electrodos.

En el caso del modelo computacional desarrollado, vale señalar que Comsol Multiphysics [Com18b], tiene muchas interfaces físicas construidas y dedicadas a aplicaciones específicas. En particular, bajo la hipótesis de relación lineal entre la densidad de corriente y el campo eléctrico, es válida la ley de Ohm para la corriente del electrolito. Esta es la hipótesis de *distribución de corriente primaria*, donde además se asume una cinética infinitamente rápida en el electrodo que resulta en una caída de potencial despreciable a través de la interfaz electrodo-electrolito. Si la reacción cinética del electrodo procede con una velocidad finita, entonces el sistema posee una *distribución de corriente secundaria*. Finalmente, en el caso se requieran ecuaciones de conservación de la carga no lineales más avanzadas y polarización del electrodo dependiente de la concentración, el sistema obedece a la *distribución de corriente terciaria*.

2.4.3 Diferentes aproximaciones de conservación de la carga en electrolitos

Para el trabajo de modelación que se debe desarrollar en Comsol Multiphysics, definir cómo representar el transporte de carga en electrolitos es generalmente el punto de partida para establecer el consecuente modelo electroquímico, pues esto determina cual interfaz física se debe usar [Com18b].

En [Com18b] el campo de desplazamiento eléctrico \mathbf{D} en un medio se relaciona a la densidad local de carga ρ_v , de acuerdo la ley de Gauss, que constituye una de las ecuaciones de balance de Maxwell:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_v \quad (2.48)$$

En los electrolitos, se puede asumir que la permitividad eléctrica normalmente es constante e igual al valor macro:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_s \mathbf{E} = -\varepsilon_0 \varepsilon_s \nabla V \quad (2.49)$$

Sustituyendo la relación 2.49 en la Ec. 2.48:

$$\nabla^2 V + \frac{\rho_v}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} = 0 \quad (2.50)$$

En un electrolito con portadores de carga iónicos, la densidad de carga se puede escribir como:

$$\rho_v = F \sum_i z_i c_i \quad (2.51)$$

por lo tanto de la Ec. 2.50 se obtiene:

$$\nabla^2 V + \frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \sum_i z_i c_i = 0 \quad (2.52)$$

La Ec. 2.52 se define ecuación de Poisson entre el potencial del electrolito y la distribución de portadores de carga en el electrolito. En su derivación se asume que los únicos portadores de carga son iones y que los iones solvatados y el campo eléctrico no modifican la permisividad del medio. Por otro lado, el transporte de masa de los portadores de carga en sistemas acuosos se describe normalmente por las ecuaciones de Nernst-Planck, que desprecian la interacción ion-ion y son exactas para soluciones infinitamente diluidas:

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i \mathbf{u} \quad (2.53)$$

Sustituyendo la relación de Nernst-Einstein para la movilidad eléctrica de un ion, la Ec. 2.53 se transforma en:

$$\mathbf{N}_i = -D_i \left(\nabla c_i + \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \phi_l \right) + c_i \mathbf{u} \quad (2.54)$$

La expresión anterior para las n especies i junto con la ecuación de Poisson brinda un conjunto de $n + 1$ ecuaciones en $n + 1$ incógnitas. Estas se conocen como ecuaciones de Nernst-Planck-Poisson. En Comsol Multiphysics [Com18b] se pueden introducir mediante el acoplamiento Transporte de Especies Diluidas con Electroestática, sin embargo, son altamente no lineales y difícil de converger. Una cantidad importante que se encuentra en la ecuación de Poisson es:

$$x_D = \sqrt{\frac{RT\varepsilon_0\varepsilon_s}{F^2I}} \quad (2.55)$$

es decir, la longitud de Debye o longitud a través la cual se filtran los campos eléctricos. Es una longitud muy pequeña en soluciones de electrolito, de hecho, para una fuerza iónica típica es del orden de 1 nm. Electro neutralidad se obtiene para distancias desde superficies cargadas mayores que 1 nm:

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (2.56)$$

El vínculo de electro neutralidad se puede usar como condición para determinar el potencial eléctrico en las ecuaciones de Nernst-Planck, en lugar de las ecuaciones de Poisson completas. Las ecuaciones de Nernst-Planck con electro neutralidad se usan para describir le flujo de corriente en la interfaz *distribución de corriente terciaria, Nernst-Planck*.

El flujo de corriente mismo está dado por la ecuación siguiente:

$$\mathbf{i}_l = F \sum_i z_i \mathbf{N}_i \quad (2.57)$$

De la sustitución de las expresiones de Nernst-Planck para \mathbf{N}_i , se combinan las leyes de conservación de masa y de carga para satisfacer automáticamente la conservación de la corriente. Se puede simplificar el sistema aun si se consideran en detalles las expresiones para \mathbf{i}_l :

$$\mathbf{i}_l = -F \sum_i D_i z_i \nabla c_i - \frac{F^2}{RT} \nabla \phi_l \sum_i z_i^2 D_i c_i + F \mathbf{u} \sum_i z_i c_i \quad (2.58)$$

El termino más a la derecha es nulo, es decir la convección de una solución electro neutra no provoca flujo de corriente. El termino más a izquierda (corriente de difusión) también desvanece debido a la electro neutralidad (los gradientes de las especies que trasportan cargas son nulos). De toda manera este término es siempre mucho más pequeño que el termino central (corriente de migración), siempre y cuando las concentraciones de los iones que trasportan las cargas no varían marcadamente a través de la solución. Bajo condiciones donde la composición del electrolito puede considerarse casi constante y los corrientes que trasportan las cargas iónicas no estén mermadas, la corriente por difusión puede despreciarse. Luego, sigue que:

$$\mathbf{i}_l = -\sigma_l \nabla \phi_l \quad (2.59)$$

Esta expresión de la densidad de corriente se usa en la interfaz *distribución de corriente secundaria* y también en la interfaz *distribución de corriente primaria*. La diferencia de estas dos interfaces yace en el tratamiento de las interfaces electrodo-electrolito. Por la ecuación anterior 2.12 la conductividad del electrolito resulta ser igual a:

$$\sigma_l = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i c_i \quad (2.60)$$

Siempre y cuando esta cantidad no varíe significativamente en la solución, la aproximación de corriente de difusión nula es correcta. Si las difusividades y concentraciones pueden ser consideradas constantes, se puede usar la relación:

$$\sigma_l \approx \frac{2F^2 1D_{mean}}{RT} \quad (2.61)$$

La ventaja de la expresión óhmica para la densidad de corriente es que se trata de una relación lineal entre la densidad de corriente y el potencial del electrolito. Sería solamente débilmente lineal si se permite que σ_l es función de la concentración resuelta en la interfaz de transporte de especies. En comparación, las ecuaciones de Nernst-Plank con electro neutralidad pueden ser altamente no lineales.

2.4.4 Modelación de las reacciones de electrodo

En Comsol Multiphysics [Com18b], las reacciones electroquímicas se definen usando los nodos de *Reacción de Electrodo* o *Electrodo Poroso*. Una reacción de electrodo se define mediante su termodinámica, cinética y estequiometría, describiendo flujos de masa, fuentes y pozos debidos a los valores de las densidades de corriente de la reacción. Una reacción electrolítica, que involucra el intercambio de electrones con el electrodo, se escribe en la forma de reducción, aunque esta pueda ocurrir principalmente como oxidación.

Como hemos visto, la reacción posee un característico cambio de energía de Gibbs lo cual determina si es o no termodinámicamente favorable y se relaciona a la diferencia de potencial de equilibrio entre electrodo y electrolito, de acuerdo a la relación:

$$E_{eq,m} = - \frac{\Delta G_m}{n_m F} \quad (2.62)$$

donde $E_{eq,m}$ es la diferencia de potencial en alguna escala de referencia externa para la cual la reacción se encuentra en equilibrio ($\Delta G = 0$). De acuerdo a la teoría, esta cantidad se llama potencial de equilibrio o potencial de reducción (en corrosión potencial de corrosión) de la reacción electroquímica y su valor absoluto depende de la selección del electrodo de referencia.

En el modelo computacional, usando la relación termodinámica estándar:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.63)$$

sigue que:

$$E - E_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.64)$$

Hemos visto anteriormente que la Ec. 2.64 representa la ecuación de Nernst, expresión termodinámica universal valida siempre para sistemas en equilibrio y que no se puede aplicar necesariamente a

sistemas no en equilibrio. Asumiendo que las especies son ideales y que las actividades se pueden tratar como constantes, para la conversión entre especies uni-moleculares reducidas y oxidadas se tiene [Com18b]:

$$[\text{Ox}] = [\text{Red}] \exp \left(\left(\frac{nF}{RT} \right) (\phi_s - \phi_l - E_f) \right) \quad (2.65)$$

Por lo tanto, en condiciones de equilibrio, las concentraciones de reactantes y productos en la interfaz electrodo-electrolito están ligados por una expresión que depende de la diferencia de potencial entre las dos fases. Además, son función de dos parámetros, n el número de electrones que se transfieren a la molécula que se reduce y E_f el potencial formal de reducción de la reacción, medido en la misma escala de potencial de la diferencia de potencial electrodo-electrolito.

La cantidad:

$$\eta_m = \phi_s - \phi_l - E_{eq,m} \quad (2.66)$$

se conoce como sobre potencial y es particular de la reacción específica que ocurre en la interfaz y depende sea del potencial eléctrico del electrodo ϕ_s que del potencial del electrolito ϕ_l .

La ecuación de Nernst nos brinda la posición de equilibrio de una reacción y hemos ya anticipado en el capítulo 1 que no dice nada sobre qué tan rápido el sistema puede llegar al equilibrio, siendo que las reacciones pueden ser obstaculizadas en alcanzar el equilibrio por limitaciones cinéticas. Por lo tanto, en el modelo computacional se incorporan dos expresiones importantes que describen la densidad de corriente debida a una reacción electroquímica como función del sobre potencial y de las concentraciones de reactantes y productos.

En Comsol Multiphysics [Com18b] y de acuerdo a la teoría, la primera es la ley de Tafel que describe un proceso anódico o catódico irreversible:

$$\log \left(\frac{i}{i_0} \right) = A \eta \quad (2.67)$$

donde A se define constante o pendiente de Tafel con unidades de $1/V$, cercana a un múltiplo entero igual a la mitad de $\frac{F}{RT}$ y es menor o igual que $\frac{nF}{RT}$. Se debe notar que en la Ec. 2.67 se debe especificar la densidad de corriente de intercambio de referencia i_0 . Como hemos analizados en las secciones anteriores, esta magnitud representa la densidad de corriente en correspondencia del valor nulo del sobre potencial. La reacción de Tafel asume que la reacción es irreversible.

La segunda expresión es la ecuación de Butler-Volmer que describe un proceso reversible, así que pueden fluir corrientes anódicas o catódicas, dependiendo del signo y magnitud del sobre potencial:

$$i = i_0 [e^{\alpha_a F \eta / RT} - e^{-\alpha_c F \eta / RT}] \quad (2.68)$$

La ecuación de Butler-Volmer es la descripción más general de la cinética del electrodo, la cual es altamente adaptable debido a las siguientes razones:

- i_0 es una cantidad empírica

- corresponde a la ley de Nernst cuando $i = 0$, así que para una reacción muy rápida ($i_0 \rightarrow \infty$) la Ec. 2.68 brinda la misma diferencia de potencial de la ecuación de Nernst
- corresponde la ley de Tafel cuando domina el termino catódico o anódico; para reacciones altamente irreversibles (es decir valores de i_0 muy bajos), corrientes apreciables se tienen solo para sobre potenciales grandes, así este es el caso típico

Para una reacción reversible con un sobre potencial muy bajo (es decir η del orden de $\frac{RT}{F} \sim 25$ mV), los exponenciales de la ecuación de Butler-Volmer se pueden linealizar:

$$i_{loc} = i_0 \left(\frac{(\alpha_c + \alpha_a)F}{RT} \right) \eta \quad (2.69)$$

La Ec. 2.69 linealizada no es correcta para sobre potenciales aplicados superiores a $\frac{RT}{F}$. Este valor corresponde a 25 mV a temperatura ambiente, luego la Ec. 2.69 se aplica solo para procesos electroquímicos que ocurren exclusivamente a baja densidad de corriente, por ejemplo, la electrodeposición y la espectrometría de impedancia electroquímica [Com18b].

2.4.5 Flujos y fuentes/sumideros debido a las reacciones de electrodos

En el modelo computacional de carbonatación y corrosión del concreto reforzado, las reacciones de electrodo brindaran un flujo molecular de especies reactantes desde o hacia la superficie del electrodo. Cuando se incluye el fenómeno de transporte de masa en la modelación, es común acoplar el flujo de las especies reactantes sobre una frontera a la reacción de la densidad de corriente del electrodo, mediante la misma ley de Faraday, de acuerdo al análisis realizada en el párrafo 2.3.2 En Comsol Multiphysics [Com18b], el acoplamiento del flujo de sustancias químicas a la densidad de corriente eléctrica es automático en algunas de las interfaces, mediante la definición de estequiometria de la reacción en *Reacción de Electrodo* y *Reacción de electrodo poroso*. En las interfaces de transporte de especies químicas el acoplamiento debe ser puesto manualmente a través de los nodos *Acoplamiento Superficie de Electrodo*. En [Com18b], la representación matemática puede ser resumida con la expresión:

$$N_j = - \frac{v_{jm} i_m}{n_m F} \quad (2.70)$$

lo cual significa que el flujo N_j de la especie química j en la superficie es proporcional a la densidad de corriente i_m debido a la reacción m desarrollada en la interfaz electrodo-electrolito. Como hemos ya revisado en las secciones anteriores, la constante de proporcionalidad es el número estequiométrico de las especies dividido por el número de electrones transferidos por mol de reactantes n (en la dirección de reducción) y la constante de Faraday F (la carga absoluta de un mol de electrones) igual a 96485 C/mol. De acuerdo a [Com18b], en el modelo, los coeficientes estequiométricos de las especies químicas se escriben convencionalmente en la forma de reacción de reducción (hacia adelante) y se

usa la convención estándar que la corriente anódica de oxidación es positiva y por lo tanto la corriente catódica de reducción es negativa.

2.4.6 Cinética dependiente de la concentración

De acuerdo a la revisión del capítulo anterior, si la concentración en una superficie de electrodo cambia, esto tendrá un impacto en la cinética local. La expresión cinética de Butler-Volmer se deriva considerando que la velocidad de una reacción redox:



es suma de velocidades hacia adelante y hacia atrás de acuerdo a la expresión:

$$r = \frac{i_{loc}}{nF} = k_{fwd}c_R e^{\alpha_a FE/RT} - k_{rwd}c_O e^{-\alpha_c FE/RT} \quad (2.72)$$

donde k_{fwd} y k_{rwd} son constantes de reacción y c_R y c_O son las actividades de las especies reducidas y oxidadas del par redox, mientras que el potencial E se define como:

$$E = \phi_s - \phi_l \quad (2.73)$$

Además, los coeficientes de transferencia son iguales a la suma de los electrones en la transferencia de carga, de acuerdo a la relación siguiente:

$$\alpha_a - \alpha_c = n \quad (2.74)$$

Si se define un potencial de equilibrio como aquel para el cual las reacciones hacia adelante y hacia atrás son iguales, se puede demostrar que la Ec. 2.72 es equivalente a la ecuación de Butler-Volmer comúnmente usada:

$$i = i_0 [e^{\alpha_a F\eta/RT} - e^{-\alpha_c F\eta/RT}] \quad (2.75)$$

En esta formulación la densidad de corriente de intercambio es:

$$i_0 = i_{0,0} c_R^{\alpha_c/n} c_O^{\alpha_a/n} \quad (2.76)$$

donde $i_{0,0}$ es la densidad de corriente de intercambio en condiciones estándares.

El sobre potencial se define de acuerdo a la relación:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.77)$$

donde E_{eq} es el potencial de equilibrio definido por la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E_{eq,0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R}{c_0} \quad (2.78)$$

y $E_{eq,0}$ representa el potencial de equilibrio en condiciones estándares.

Se observa que en la Ec. 2.75 sea i_0 que E_{eq} dependen de la concentración, lo cual puede dar algún inconveniente cuando se modelan celdas electroquímicas que incluyen transporte de masa [Com18b], pues para concentraciones pequeñas de las especies participantes (es decir cuando c_R o $c_0 \rightarrow 0$), el factor $\ln \frac{c_R}{c_0}$ puede quedar indefinido durante el proceso de cálculo. Una expresión como la Ec. 2.72 es más deseable, pues contiene una dependencia simple de las actividades de las especies. Una solución común es reescribir la ecuación de Butler-Volmer definiendo el sobre potencial con respecto a un estado de referencia fijo de las actividades $c_{R,ref}$ o $c_{0,ref}$ (típicamente corresponde a las concentraciones de la sección de entrada o a las concentraciones iniciales), que resulta en:

$$i_{loc} = i_{0,ref} \left(\frac{c_R}{c_{R,ref}} e^{\alpha_a F \eta_{ref} / RT} - \frac{c_0}{c_{0,ref}} e^{-\alpha_c F E / RT} \right) \quad (2.79)$$

donde:

$$i_{0,ref} = i_{0,0} c_{R,ref}^{\alpha_c/n} c_{0,ref}^{\alpha_a/n} \quad (2.80)$$

y:

$$\eta = E - E_{eq,ref} \quad (2.81)$$

$$E_{eq,ref} = E_{eq,0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{R,ref}}{c_{0,ref}} \quad (2.82)$$

2.4.7 Reacciones electroquímicas y diferencia entre una distribución de corriente primaria y secundaria

La modelación con distribución de corriente primaria y secundaria asumen un electrolito que conduce corriente de acuerdo a la ley de Ohm, con una conductividad constante. La diferencia entre estas distribuciones se encuentra en la descripción de la *reacción de transferencia de carga* en la interfaz entre un electrolito y un electrodo [Com18b].

En el modelo, las reacciones de transferencia de carga pueden definirse como condiciones de borde. La velocidad de las reacciones electroquímicas se puede describir relacionando la velocidad de la reacción con el sobre potencial de activación. Para una reacción de electrodo de índice m , el sobre potencial de activación, definido con η_m , está dado por la Ec. 2.66.

En una interfaz de distribución de corriente primaria, las reacciones electroquímicas se consideran ser muy rápidas de tal manera que tienen poca influencia sobre el potencial de la celda. Por consecuencia el potencial de activación η_m en esta interfaz física es nulo y la diferencia de potencial entre electrodos y electrolito siempre es igual al potencial de equilibrio $E_{eq,m}$. Esta condición se implementa mediante la siguiente restricción en los bordes entre electrodo y electrolito:

$$\phi_l = \phi_s - E_{eq,m} \quad (2.83)$$

En la interfaz de distribución de corriente secundaria, las reacciones electroquímicas se describen como función del sobre potencial. Estas interfaces usan diversas relaciones para la densidad de corriente de transferencia de carga y el sobrepotencial [Com18b], tales como la relación de Tafel (Eq. 2.67) y Butler-Volmer (Eq. 2.68) anteriores. La expresión más general es del tipo de Butler-Volmer:

$$i_{loc} = i_0 [e^{\alpha_a F \eta / RT} - e^{-\alpha_c F \eta / RT}] \quad (2.84)$$

donde i_{loc} denota la densidad de corriente de transferencia de carga local para la reacción m , i_0 la densidad de corriente de intercambio, α_a el coeficiente de transferencia anódico, α_c el coeficiente de transferencia de carga catódico, F la constante de Faraday y R la constante universal de los gases. La suma de todas las corrientes de reacción se implementa como una condición para la densidad de corriente en el borde entre el electrodo y el electrolito, de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

$$\mathbf{i}_l \cdot \mathbf{n} = \sum_m i_{loc,m} \quad (2.85)$$

$$\mathbf{i}_s \cdot \mathbf{n} = -\sum_m i_{loc,m} \quad (2.86)$$

2.4.8 Ecuaciones del dominio para una distribución de corriente terciaria usando las ecuaciones de Nernst-Plank y la electro neutralidad

En el modelo, si se considerara una distribución de corriente terciaria, las ecuaciones del dominio deberían derivarse a partir de las ecuaciones de Nernst-Plank. En este caso la ecuación del balance material de la especie i en el electrolito se brinda mediante la ecuación de continuidad, con un flujo dado por la ecuación de Nernst-Plank [Com18b]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_i + c_i \mathbf{u}) = R_{i,tot} \quad (2.87)$$

donde c_i es la concentración de la especie i en mol/m³, \mathbf{u} es el vector velocidad en m/s y \mathbf{J}_i el flujo molar relativo al transporte convectivo en mol/(m² s). El balance de corriente incluye la suma del flujo de todas las especies con carga, lo cual brinda la densidad de corriente en el electrolito:

$$\mathbf{i}_l = F \sum_{i=1}^n z_i (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l) = F \sum_{i=1}^n z_i \mathbf{J}_i \quad (2.88)$$

Aquí los gradientes de concentración no se pueden despreciar, luego la contribución a la difusión de iones sobre la densidad de corriente global puede ser no nula, contrariamente las ecuaciones de dominio para las distribuciones de corriente primaria y secundaria.

En las ecuaciones de arriba i_l define el vector densidad de corriente en el electrolito y el balance de corriente en el electrolito es:

$$\nabla \cdot i_l = Q_l \quad (2.89)$$

donde Q_l puede ser aquí cualquier termino fuente o sumidero. El balance de corriente y el balance de material brindan una ecuación para la concentración incógnita de las especies. En cualquier caso, existe otra incógnita, el potencial del electrolito, que requiere una ecuación adicional. Esta ecuación es la condición de electro neutralidad, expresada anteriormente por la Ec. 2.56 y que deriva del análisis dimensional de la ley de Gauss.

La reacción de transferencia de carga puede ser parametrizada a través de funciones arbitrarias de la concentración de las especies del par redox y del potencial eléctrico local y del electrolito. Lo más común para describir la cinética de reacción es usar una expresión de Butler-Volmer para la densidad de corriente de transferencia de carga i_{loc} , que en este caso presenta dependencias de la concentración:

$$i_{loc} = i_0 \left(\prod \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\gamma_{i,a}} e^{\alpha_a F \eta / RT} - \prod \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\gamma_{i,c}} e^{-\alpha_c F \eta / RT} \right) \quad (2.90)$$

donde i_0 denota la densidad de la corriente de intercambio, α_a el coeficiente de transferencia de carga anódico, α_c el coeficiente de transferencia de carga catódico, $\gamma_{i,a}$ el orden de la reacción anódica para la especie i , $\gamma_{i,c}$ el orden de la reacción catódica para la especie i . El sobre potencial se define como en las secciones anteriores, de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (2.91)$$

2.4.9 Expresiones de las cinéticas del electrodo

En Comsol Multiphysics [Com18b] son disponibles diversas expresiones analíticas para $i_{loc,m}$. En lo que sigue el índice m se elimina y todos los parámetros se refieren a una reacción específica.

Potencial de equilibrio y sobre potencial

La velocidad de las reacciones electroquímicas se puede describir a través de la relación de la velocidad de reacción con el sobre potencial de activación (potencial de reducción). Para una reacción de electrodo, el sobre potencial de activación, se llama η y se define con la Ec. 2.66 anterior, donde E_{eq} es el potencial de equilibrio.

Butler-Volmer

La expresión más general es la del tipo Butler-Volmer, definida con la Ec. 2.84 anterior, donde α_a el coeficiente de transferencia anódico y α_c el coeficiente de transferencia de carga catódico

Butler-Volmer lineal

La reacción de transferencia de carga se puede expresar mediante una ecuación de Butler-Volmer lineal, la cual se puede usar para sobre potenciales pequeños ($\eta \ll \frac{RT}{F}$), obteniéndose la Ec. 2.69 linealizada.

Ecuaciones de Tafel Anódica y Catódica

Asumiendo altos valores de sobre potencial anódico o catódico para una corriente dada (es decir una cinética lenta o bajo valor de i_0), uno de los términos del potencial original de Butler-Volmer se puede despreciar. La ecuación de Tafel anódica se implementa a partir de la Ec. 2.67:

$$i_{loc} = i_0 \cdot 10^{\eta/A_a} \quad (2.92)$$

donde A_a se llama la pendiente de Tafel. La expresión catódica de Tafel es en cambio:

$$i_{loc} = -i_0 \cdot 10^{\eta/A_c} \quad (2.93)$$

para tomar en cuenta el signo negativo de las reacciones de transferencia de carga catódicas. La pendiente A_c debe ser negativa también.

Cinética dependiente de las concentraciones

Para el caso de reacciones de transferencia de carga de acuerdo a las ecuaciones de Butler-Volmer completas, donde los términos anódicos y catódicos de la expresión de la densidad de corriente dependen de las concentraciones locales de las especies electro activas en la superficie del electrodo, se tiene:

$$i_{loc} = i_{0,ref} (C_R e^{\alpha_a F \eta / RT} - C_O e^{-\alpha_c F \eta / RT}) \quad (2.94)$$

donde C_R y C_O son expresiones adimensionales que describen la dependencia de las especies reducidas y oxidadas de la reacción.

Densidad de corriente de intercambio y constantes cinéticas

La densidad de corriente de intercambio depende típicamente de las concentraciones locales de las especies reactantes. Por ejemplo, para una par redox que intercambia un electrón, si se define $C_O = c_O/c_{ref}$, $C_r = c_r/c_{ref}$ e $i_0 = k_0 F c_{ref}$, las expresiones de arriba se pueden rescribir como:

$$i_{loc} = k_0 F (c_R e^{\alpha_a F \eta / RT} - c_O e^{-\alpha_c F \eta / RT}) \quad (2.95)$$

donde k_0 es la constante cinética heterogénea.

Densidad de corriente limite

La velocidad en estado estacionario de las reacciones del electrodo nunca excede la velocidad con la cual los reactantes y los productos se transportan hacia y desde la superficie del electrodo. Cuando se incluye explícitamente el transporte de masa en el modelo, esta dependencia se describe típicamente por una expresión de la cinética que depende de la concentración, como se indicó arriba. Asumiendo una capa de difusión de Nernst en la superficie del electrodo y una dependencia de primer orden entre la corriente de transferencia de carga y la concentración local de las especies reactantes, se puede obtener la siguiente expresión cinética:

$$i_{loc} = \frac{i_{expr}}{1 + \left| \frac{i_{expr}}{i_{lim}} \right|} \quad (2.96)$$

donde i_{expr} (A/m^2) es la expresión de la densidad de corriente en ausencia de limitaciones por el transporte de masa e i_{lim} (A/m^2) es la densidad de corriente limite en correspondencia de la máxima velocidad de transporte de las especies. La derivación de esta expresión asume estrictamente una reacción anódica o catódica.

2.5 Modelo de carbonatación y corrosión

El modelo de carbonatación y corrosión de los párrafos anteriores, se desarrolla en el software Comsol Multiphysics [Com18a], [Com18b], pues este cuenta con diferentes módulos e interfaces físicas para implementar eficazmente las ecuaciones de transporte de masa y electroquímicas anteriores y analizar el proceso de corrosión del refuerzo metálico.

Inicialmente, se deben fijar las hipótesis fundamentales y los alcances del modelo de acuerdo a las consideraciones del párrafo 2.2 y revisar las actividades experimentales y de modelación llevadas a cabo para el proceso de carbonatación del concreto del proyecto CODE_MEC1 [CDM18], que han otorgado una serie de datos de suma utilidad para el estudio de este proceso.

De acuerdo a los resultados experimentales y computacionales del proyecto CODE_MEC1, en el caso se carbonatarán y corroerán muestras de concreto similares a aquellas ensayadas en [CDM18], el frente de carbonatación podría alcanzar profundidades del orden de 13 mm después de 28 días de carbonatación en la cámara acelerada y de 15 mm a los 44 días, manteniendo una concentración constante de CO_2 en la cámara e igual a 25% en volumen. En este caso, el comportamiento del frente de carbonatación en el tiempo sigue un patrón asintótico y es representable mediante una ley de potencias, lo cual encuentra confirmación en el estado del arte [Pap89], [Pap91b]. Por lo tanto, en el modelo se puede asumir la existencia de regiones en el concreto reforzado, con espesores del orden hasta aproximadamente 2 cm desde la superficie exterior, con condiciones aptas para que exista depasivación del metal de los refuerzos por causa del mecanismo de carbonatación.

Respecto de las hipótesis de la modelación de la corrosión, estas se basan en los resultados obtenidos con la revisión del estado del arte del capítulo 1 y sucesivamente deberán ser validadas con los datos del trabajo experimental del capítulo 3 de este informe. Inicialmente se consideran hipótesis más generales, con el propósito de desarrollar un modelo preliminar del proceso de corrosión.

En Comsol Multiphysics [Com18b] se define la física de interés, implementando primero la interfaz electroquímica de distribución de corriente secundaria, descrita en los párrafos 2.4.7 y anteriores. El transporte de las especies agresivas se añade en un segundo paso, como veremos en adelante. Posteriormente se especifica el problema como tridimensional, usando coordenadas rectangulares x , y , z , y asumiendo que el mecanismo de corrosión se desarrolla en condiciones estacionarias, en las regiones del concreto reforzado ya carbonatadas.

Sucesivamente se definen los parámetros y las variables del modelo computacional de corrosión, en particular: a) las especies que participan en la reacción de óxido reducción, es decir el hierro y el oxígeno, de acuerdo a la revisión del párrafo anterior 1.2.1; b) los valores de la cinética de Tafel para la modelación de las reacciones electroquímicas de los electrodos, de acuerdo a las Ecs. 2.92 y 2.93. En este último caso se usan valores de literatura, pues en esta etapa de la investigación no se dispone aún de los valores experimentales, los cuales serán obtenidos sucesivamente mediante el trabajo experimental descrito en el capítulo 3.

Se crea la geometría de las muestras de concreto reforzado considerando un elemento cilíndrico de concreto de diámetro y altura ambos iguales a 100 mm, donde se insertan 5 varillas iguales de acero, de diámetro igual a 10 mm (Fig. 2.3). Las cinco varillas del refuerzo se posicionan con los ejes axiales de dirección z paralelos al eje z del cilindro de concreto y a una distancia variable desde la superficie exterior, respectivamente de 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm y el último centralmente a una distancia de 50 mm. La configuración geométrica corresponde a aquellas de las muestras de concreto reforzado que será ensayadas durante las pruebas de carbonatación y corrosión del trabajo experimental del proyecto, presentado y analizado en el capítulo 3.

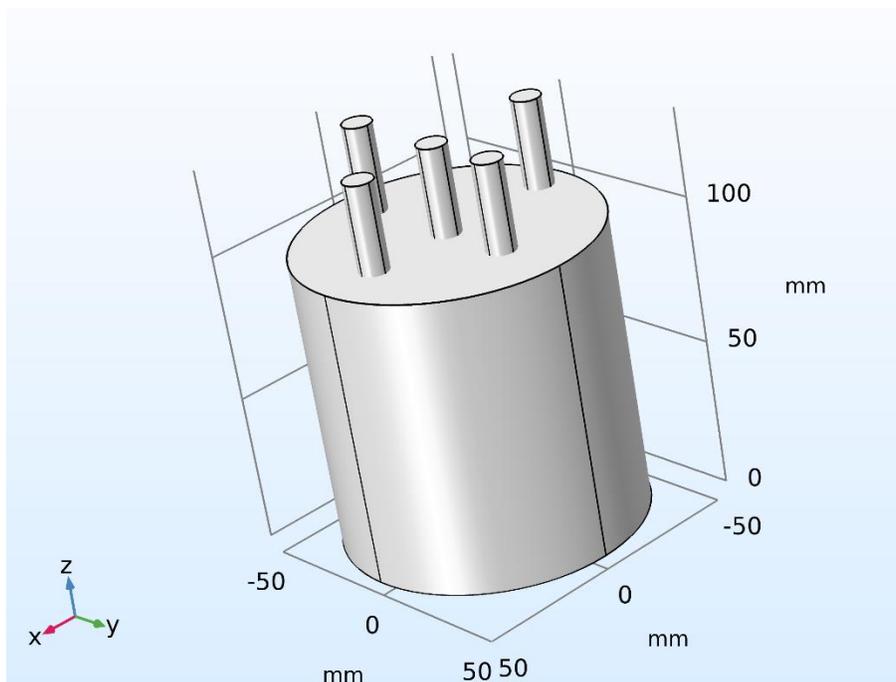


Figura 2.3. Geometría de la muestra de concreto reforzado con 5 varillas de acero.

Respecto de la física del modelo, el concreto se asume como un medio poroso no completamente saturado con agua donde la carbonatación modifica el estado de pasivación del refuerzo metálico, una vez que haya podido penetrar en el concreto y alcanzar las varillas de acero. El fenómeno de corrosión es por carbonatación del tipo micro-celda, es decir distribuido en la totalidad del refuerzo constituido por una sola aleación metálica de tipo ferrosa, con regiones anódicas y catódicas contiguas.

De toda manera, inicialmente se modelan también casos de corrosión galvánica, con el propósito de desarrollar y verificar el modelo preliminar. También inicialmente, se desarrollan dos tipos de modelos: a) el primero donde se desprecia el mecanismo de difusión del oxígeno atmosférico circundante el concreto, asumiendo que este sea presente en los poros conjuntamente al agua, en cantidades suficientes para que la reacción de reducción catódica en los poros se pueda realizar; b) el segundo donde se incorpora el transporte de O_2 en la matriz porosa del concreto, controlado por difusión en la fase gaseosa de los poros, de tal manera que el mecanismo de reducción catódica depende de la concentración del O_2 en proximidad de los refuerzos metálicos.

Mediante operaciones de mallado se crea la malla computacional de Fig. 2.4, con la cual se aplica el método de elementos finitos para la resolución de las ecuaciones diferenciales del modelo. En el caso

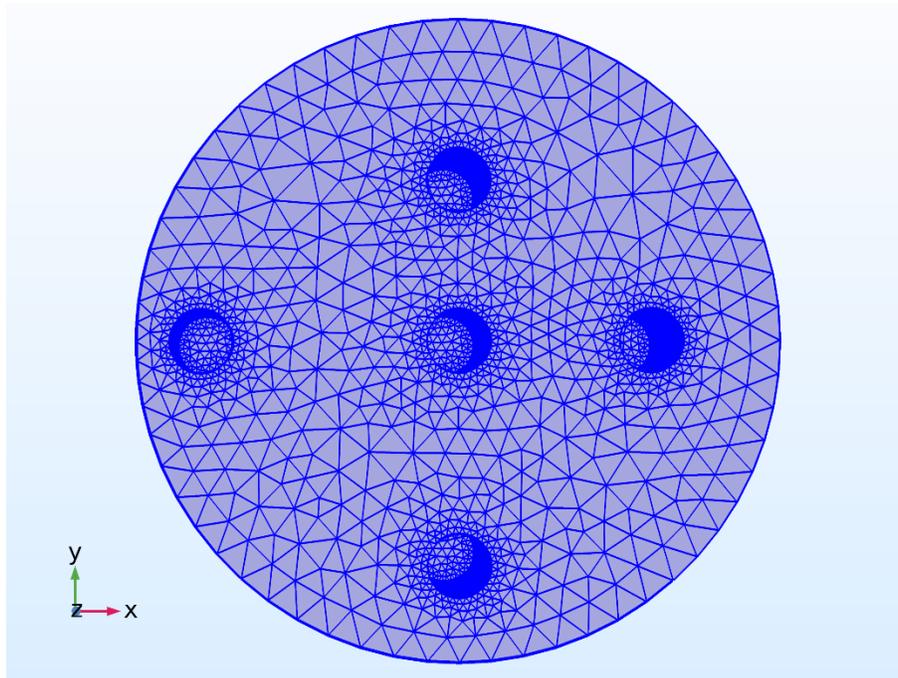


Figura 2.4. Malla computacional para la aplicación del método de solución con elementos finitos en Comsol Multiphysics.

específico se refina la malla de cálculo en las regiones donde se prevé puedan existir variaciones importantes de las magnitudes en estudio, generando un modelo con un número de grados de libertad igual aproximadamente a 20000.

Por último, se implementan los cálculos del modelo computacional en condiciones estacionarias, luego se procesan y trazan los resultados obtenidos.

2.6 Simulaciones numéricas obtenidas con el modelo preliminar de carbonatación y corrosión

Un primer caso de corrosión simulada es el cálculo de las densidades de corriente para unas varillas constituidas por regiones de diferentes metales que se oxidan. En las dos regiones metálicas, unas de zinc y las otras de hierro, se llevan a cabo reacciones de tipo oxido-reducción, siendo el oxígeno la especie que se reduce en la superficie de ambos metales, en un proceso de corrosión galvánica. Las varillas se encuentran en un medio electrolítico (concreto reforzado) de conductividad eléctrica constante e igual a 0.005 S/m. La siguiente Tabla 2.1 brinda los valores de las magnitudes electroquímicas usada en la modelación de este problema.

En el estudio, asumiendo constante la conductividad eléctrica, se puede usar la interfaz de distribución de corrientes secundaria, así para la resolución del potencial eléctrico del electrolito se usan las Ecs. 2.48, 2.49 y 2.59 anteriores. El modelo implementa la cinética de las reacciones electroquímicas en las superficies de los electrodos mediante las ecuaciones de Tafel y desprecia el cálculo de la corriente eléctrica en los dominios volumétricos metálicos, debido a los altos valores de la conductividad

Tabla 2.1. Magnitudes electroquímicas usadas en la modelación de un proceso de corrosión galvánica.

Magnitud	Valor
Conductividad eléctrica del electrolito	0.005 S/m
Potencial de equilibrio (valor como reducción) del zinc vs SHE	-0.763 V
Densidad de corriente de intercambio de la oxidación del zinc	0.001 A/m ²
Pendiente de Tafel de la oxidación del zinc	0.12 V
Potencial de equilibrio de reducción del oxígeno vs SHE	1.229 V
Densidad de corriente de intercambio de la reducción del oxígeno sobre el zinc	1x10 ⁻¹⁰ A/m ²
Pendiente de Tafel de la reducción del oxígeno sobre el zinc	-0.25 V
Densidad de corriente de intercambio de la reducción del oxígeno sobre el hierro	1x10 ⁻⁸ A/m ²
Pendiente de Tafel de la reducción del oxígeno sobre el hierro	-0.25 V
Potencial de equilibrio (valor como reducción) del hierro vs SHE	-0.409 V
Densidad de corriente de intercambio de la oxidación del hierro	1x10 ⁻⁴ A/m ²
Pendiente de Tafel de la oxidación del hierro	0.41 V

eléctrica de ambos metales. En este caso se define nulo el potencial ϕ_s de ambas fases metálicas y para el cálculo del sobre-potencial se usa la Ec. 2.91 anterior, obteniendo la expresión $\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} = -\phi_l - E_{eq}$. Como el zinc y el hierro presentan diferentes propiedades catalíticas para el mecanismo de reducción del oxígeno, se deben usar corrientes de intercambio y pendientes de Tafel distintas para representar la oxidación de los dos metales, como se indica en Tabla 2.1.

La Fig. 2.5 muestra las líneas de la densidad de corriente en el electrolito y el potencial eléctrico de los electrodos versus el de referencia. Las regiones metálicas de hierro se encuentran en la zona central de las varillas, mientras las de zinc se localizan en la parte superior e inferior de cada varilla. Además, en esa vista, los tres electrodos del plano central xz se sobreponen. Se observa que las líneas de densidad de corriente del electrolito nacen en las regiones de oxidación del zinc y entran en las de oxidación del hierro, dando continuidad al transporte de la carga eléctrica.

Electrolyte current density and Electrode potential vs. reference (V)

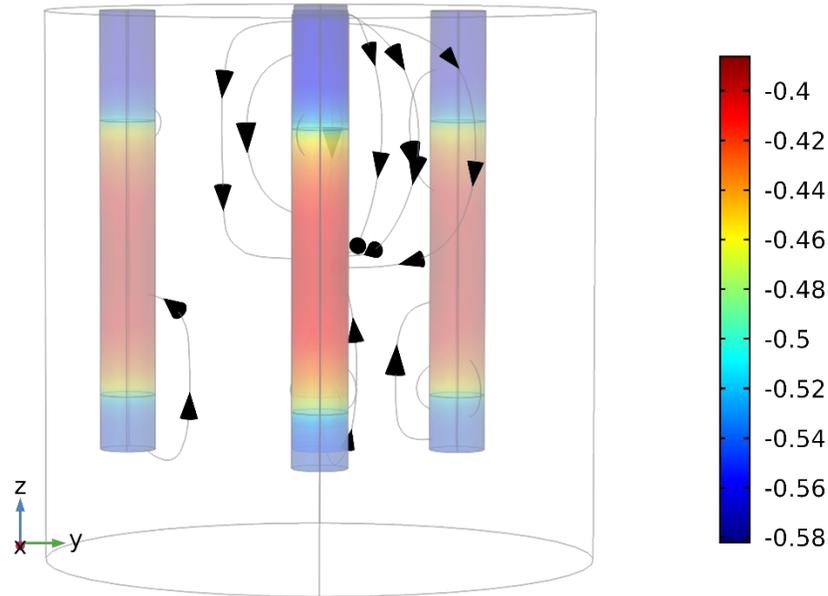


Figura 2.5. Líneas de densidad de corriente en el electrolito y potencial eléctrico de los electrodos vs referencia en un proceso de corrosión galvánica.

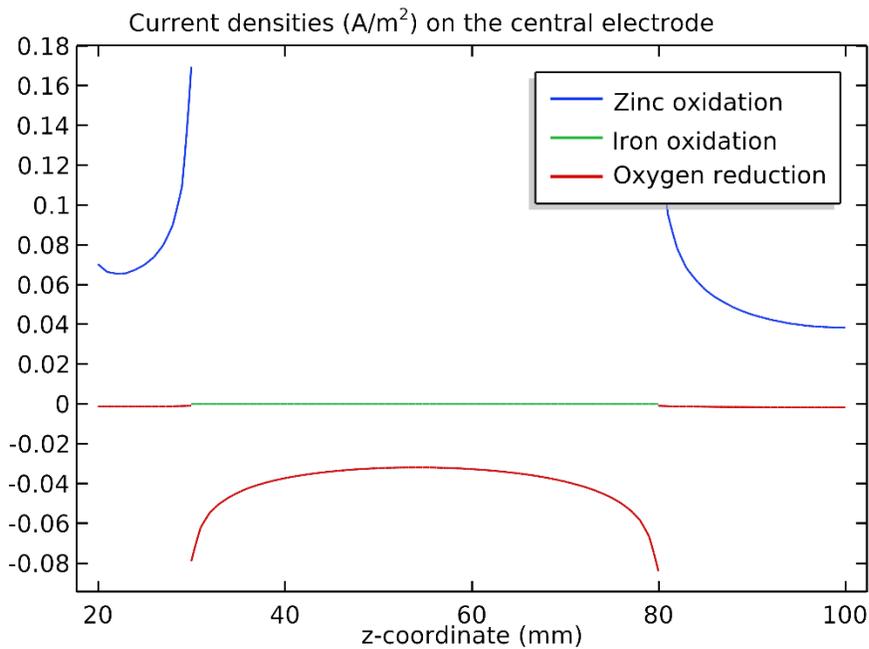


Figura 2.6. Valores de la densidad de corriente de las reacciones electroquímicas del electrodo central.

La Fig. 2.6 brinda los valores de la densidad de corriente de las reacciones electroquímicas del electrodo central en función de la coordenada axial vertical. Se observa que la reducción del oxígeno domina en la superficie del hierro, denotando un mecanismo de corrosión más intenso allí si comparado a aquel que se genera en las dos superficies de zinc. Siendo que el potencial de equilibrio de la reacción de media celda del zinc (-0.763V vs SHE) es menor que el de la reacción del hierro

(-0.409 V vs SHE) luego, desde punto de vista termodinámico, se esperaría una velocidad de corrosión más alta para el zinc. Sin embargo, los valores de la densidad de intercambio de la reducción del oxígeno sobre el hierro (1×10^{-8} A/m²) son un poco más altos que aquellos para la reducción del oxígeno sobre el zinc (1×10^{-10} A/m²), lo cual genera una velocidad mayor para la disolución del hierro. Finalmente, el potencial eléctrico y las líneas de densidad de corriente en el electrolito, para el proceso de corrosión galvánica modelado, se trazan en la Fig. 2.7. Se observa que el electrolito en las regiones cercanas al zinc presenta un potencial eléctrico mayor que el de la región central de hierro, por lo tanto, la corriente eléctrica en el electrolito fluye desde la región catódica de zinc hacia los ánodos de hierro, siendo directamente proporcional a la diferencia de potencial eléctrico. El hierro se oxida y los iones Fe⁺⁺ se disuelven en el concreto cercano a la región anódica, mientras que los electrones de la reacción entran en el concreto en correspondencia de la región catódica, disponibles para la reacción de reducción del O₂, que origina los iones hidroxilos OH⁻.

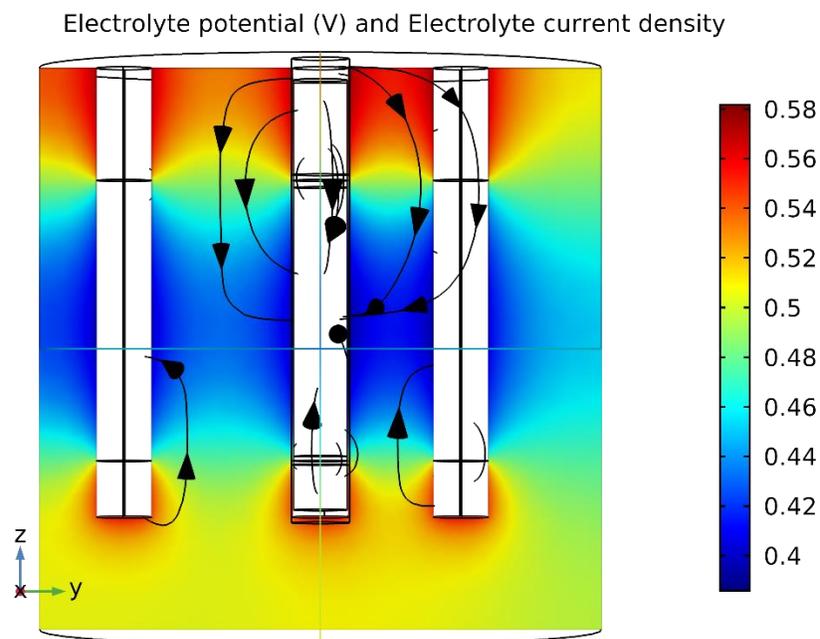


Figura 2.7. Valores de potencial eléctrico y líneas de densidad de corriente en el electrolito, en un proceso de corrosión galvánica.

Para el mismo caso de corrosión galvánica, el modelo computacional se extiende a la condición donde la concentración en la superficie de electrodo cambia, teniendo un impacto en la cinética local. Es decir, para las reacciones de transferencia de carga, los términos anódicos y catódicos de la expresión de la densidad de corriente pueden depender de las concentraciones locales de las especies electro activas en la superficie del electrodo, de acuerdo a las Ecs. 2.94 y 2.95 anteriores. Se asume que solamente la cinética de la reacción electroquímica de reducción es dependiente de la concentración de las especies químicas, en este caso del oxígeno presente en el electrolito. El mecanismo que regula la concentración de O₂ es el proceso de difusión modelado en el párrafo 2.3.2 con un coeficiente de difusión constante e igual a 1×10^{-7} m²/s.

Para un valor de referencia de 0.2 mol/m³, igual a la concentración constante de O₂ en la superficie externa del cilindro de concreto, la Fig. 2.8 muestra la distribución de O₂ en un plano horizontal que secciona el cilindro en correspondencia de la mitad de la altura ($z = 50$ mm), en la región metálica de

hierro. Se nota la disminución de oxígeno en la región central, en particular en proximidad de las varillas metálicas más internas, debido al consumo de O_2 por las reacciones de reducción, el cual representa un sumidero modelado por la ley de Faraday, como indicado en 2.3.2. Finalmente, en la

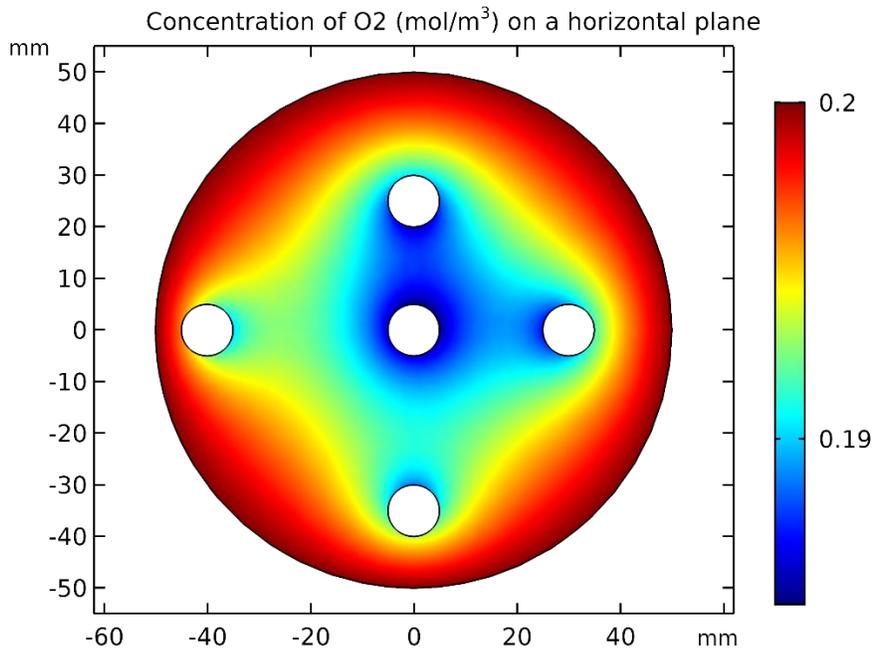


Figura 2.8. Concentración de oxígeno sobre un plano horizontal del concreto reforzado ($z = 50$ mm).

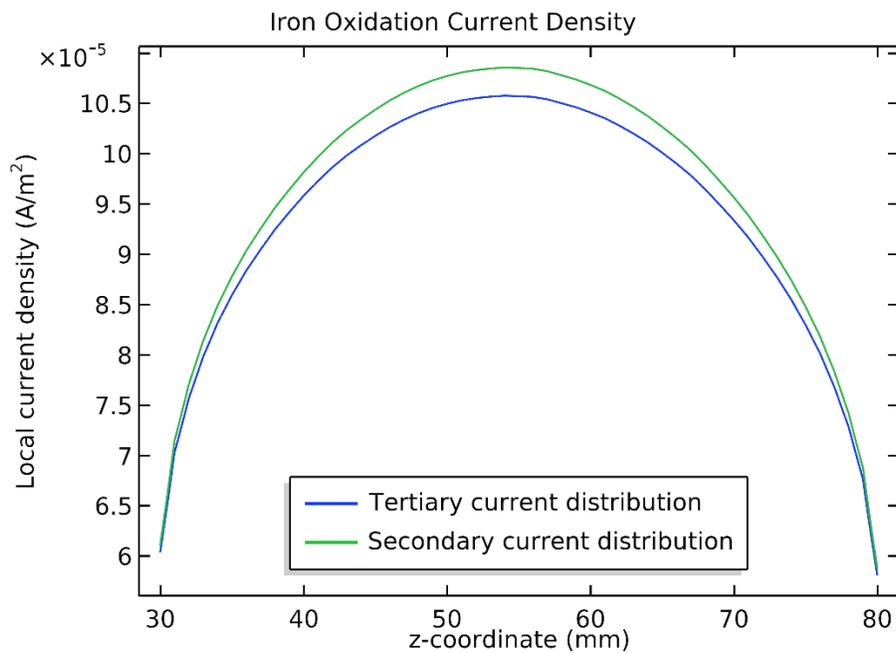


Figura 2.9. Densidad de corriente de oxidación del hierro, en un proceso de corrosión galvánica con dependencia de la concentración de O_2 (distribución de corriente terciaria) y sin (distribución de corriente secundaria).

Fig. 2.9 se compara la densidad de corriente de oxidación del hierro para el caso de fenómenos de corrosión galvánica que no dependen de la concentración de O_2 (distribución de corriente secundaria) y que dependen de este valor (distribución de corriente terciaria). Se puede apreciar la leve disminución de la densidad de corriente de la reacción anódica, cuando se introduce en el modelo el mecanismo de transporte del oxígeno.

Un segundo caso de modelación desarrollada es la corrosión de cinco varillas de refuerzo constituidas de un solo material (hierro). Se usan los valores de los parámetros de las ecuaciones de Tafel de Tabla 2.1 para las reacciones anódicas de oxidación del hierro y catódicas de reducción del oxígeno, respectivamente. La región central es de hierro, mientras la parte inferior y superior de cada varilla no son metálicas y se consideran superficies aislada eléctricamente. La difusión del O_2 regula la concentración de este gas en el interior del electrolito (concreto) e influencia la cinética de la reacción de reducción de cada varilla.

Las Figs. 2.10 muestra las líneas de la densidad de corriente en el volumen del electrolito, mientras que la concentración de O_2 en un plano horizontal que secciona el cilindro en la región metálica de hierro (en correspondencia de la mitad de la altura, $z = 50$ mm) es similar al caso de la Fig. 2.8. Se nota que en proximidad de la barra central la corriente eléctrica es más intensa y que la concentración de oxígeno es menor, debido al desarrollo de las reacciones de reducción que consumen O_2 .

Finalmente, los valores de la densidad de corriente en la superficie del electrodo central se trazan en la Fig. 2.11 para la reacción de oxidación y de reducción, los cuales son iguales en modulo a 0.00086 A/m^2 , aproximadamente. En el caso de las restantes cuatro varillas, los valores coinciden con los de la Fig. 2.11, pues se usan los mismos parámetros de la ecuación de Tafel para todas las varillas metálicas de hierro.

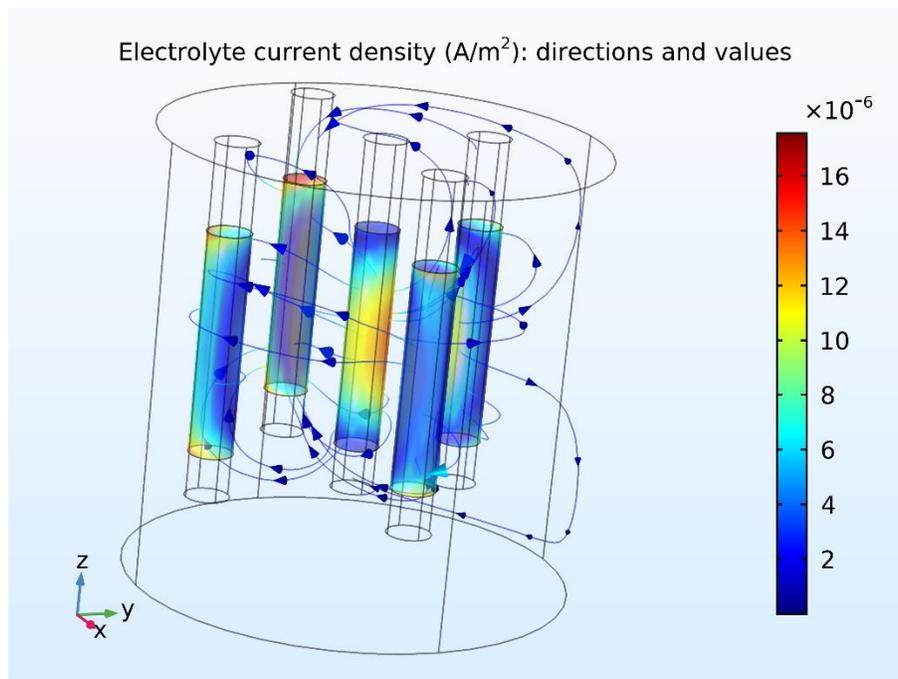


Figura 2.10. Líneas de densidad de corriente en el electrolito y valores en las fronteras de las varillas, para la corrosión metálica con reacciones catódicas controladas por la difusión del oxígeno.

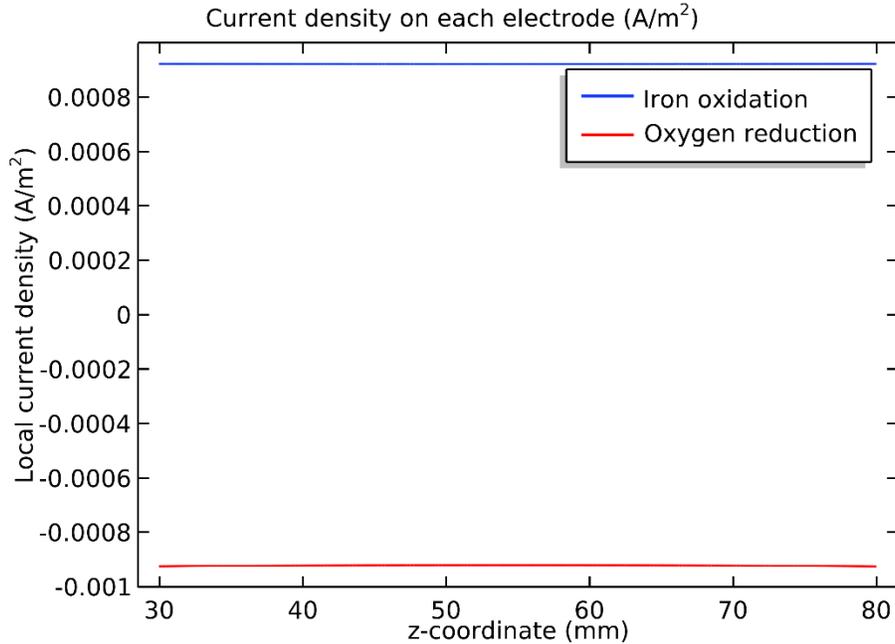


Figura 2.11. Valores de la densidad de corriente en la superficie del electrodo central y de los restantes electrodos, con reacciones catódicas controladas por la difusión del oxígeno.

Usando el modelo computacional, un tercer caso estudiado corresponde a un sistema de protección catódica de las varillas metálicas del concreto reforzado, aplicando un potencial externo constante mediante un circuito eléctrico. Se considera que la varilla central es un electrodo de zinc (ánodo) con potencial eléctrico nulo, mientras las restantes cuatro barras de hierro se protegen conectándolas eléctricamente al ánodo y aplicando en estas un potencial de celda igual $-1V$. Consecuentemente, se origina una condición termodinámica para que el hierro de las varillas metálicas tenga como estado más favorable el del metal y no el de óxido, evitando así la corrosión del refuerzo. Asumiendo una cinética de las reacciones en el ánodo de zinc muy rápida, se puede despreciar la polarización de este electrodo. La Tabla 2.2 brinda los valores de las magnitudes físicas usadas en la modelación de este sistema.

Tabla 2.2. Magnitudes electroquímicas usadas en la modelación de un sistema de protección catódica.

Magnitud	Valor
Coeficiente de difusión del O_2	$1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
Concentración de referencia del O_2	$8.6 \text{ mol}/\text{m}^3$
Conductividad eléctrica del electrolito	$0.005 \text{ S}/\text{m}$
Potencial de equilibrio (valor como reducción) del zinc vs CSE	-0.68 V
Potencial de equilibrio de reducción del oxígeno vs CSE	0.189 V
Densidad de corriente de intercambio de la reducción del oxígeno	$7.7 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{m}^2$
Pendiente de Tafel de la reducción del oxígeno	-0.18 V
Potencial de equilibrio (valor como reducción) del hierro vs CSE	-0.76 V
Densidad de corriente de intercambio de la oxidación del hierro	$7.1 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{m}^2$
Pendiente de Tafel de la oxidación del hierro	0.41 V

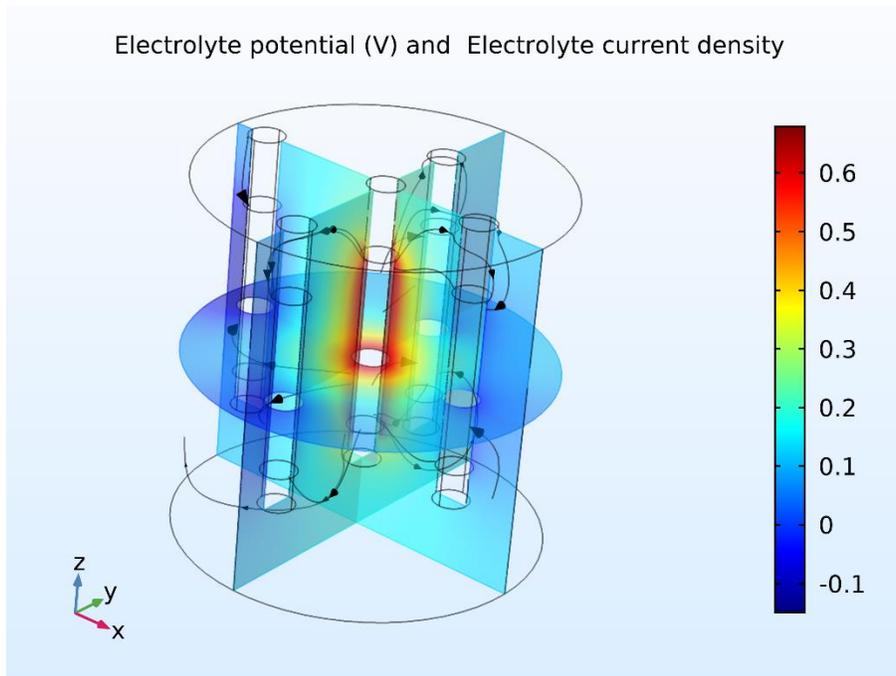


Figura 2.12. Valores de potencial eléctrico y líneas de densidad de corriente en el electrolito, en un sistema de protección catódica, donde el ánodo es la barra central

En la Fig. 2.12 se reporta el potencial eléctrico y las líneas de densidad de corriente del electrolito para el mecanismo de protección catódica. En este caso, cuando fluye corriente eléctrica, el concreto (electrolito) en la región anódica central presenta un potencial eléctrico más positivo que el concreto en la región catódica cercana a las varillas que se protegen de la corrosión. Por lo tanto, el zinc se oxida y los iones Zn^{++} se disuelven en el concreto cercano a la región anódica, mientras que los electrones de la reacción se desplazan en el circuito eléctrico externo y entran en el concreto, en correspondencia de la región catódica, siendo ahora disponibles para la reacción de reducción del O_2 . En Fig. 2.12, la densidad de corriente eléctrica en el electrolito, desde el ánodo central de zinc hacia los cátodos de hierro, es directamente proporcional a la diferencia de potencial eléctrico o fuerza electromotriz. Esta cantidad, que está dada por la diferencia entre el potencial del electrolito de la región anódica menos el del electrolito de la región catódica, permite el cálculo de la densidad de corriente en el modelo computacional, a través de la ley de Ohm dada por la Ec. 2.59.

La densidad de corriente de la oxidación del hierro, o de corrosión, para una varilla metálica se traza en el gráfico de Fig. 2.13, para la interfaz de una superficie posicionada al frente del ánodo de zinc y la otra para una superficie en la dirección contraria, es decir en la varilla, pero en la dirección opuesta al ánodo. Por otro lado, la Fig. 2.14 reporta los resultados computacionales de la reducción del oxígeno en correspondencia de las mismas interfaces. Como se puede observar, la corriente de oxidación del hierro es mucho menor que la de reducción del O_2 , confirmando la efectividad de la protección catódica con un ánodo de zinc. Se evidencia también que para el hierro la corriente de oxidación es mayor en la superficie opuesta al ánodo de zinc, mientras que ocurre lo contrario para la reducción del oxígeno, para el cual la corriente es mayor en la superficie al frente del ánodo de zinc. En el caso del hierro, esto se debe a que la corriente depende del potencial de interfaz de este, es decir de la sobretensión anódica definida por la Ec. 2.91. Como los valores del potencial eléctrico

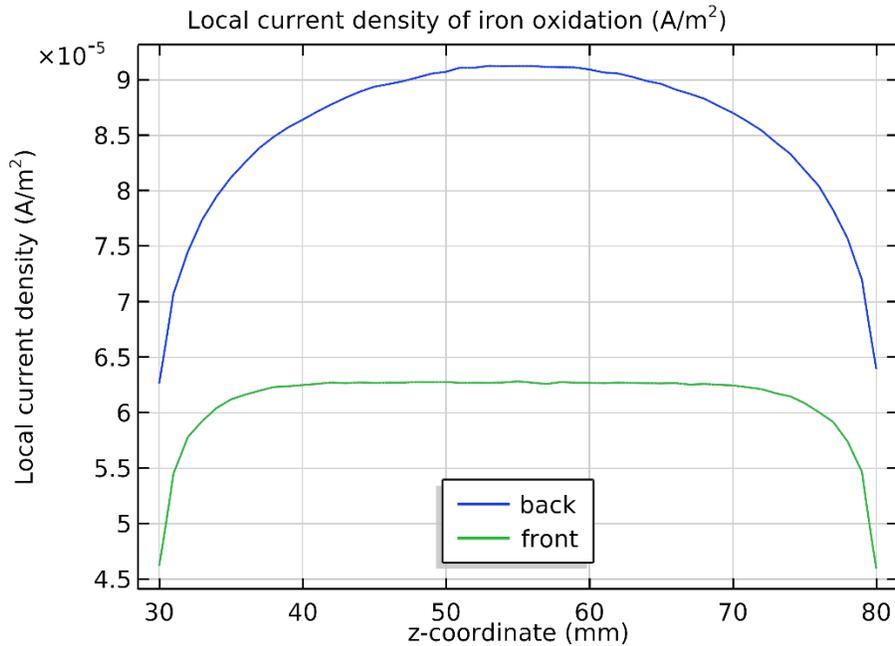


Figura 2.13. Densidad de corriente de corrosión en la interfaz superficie metálica-concreto para una barra de hierro: front) interfaz al frente del ánodo de zinc; back) interfaz opuesta al ánodo de zinc.

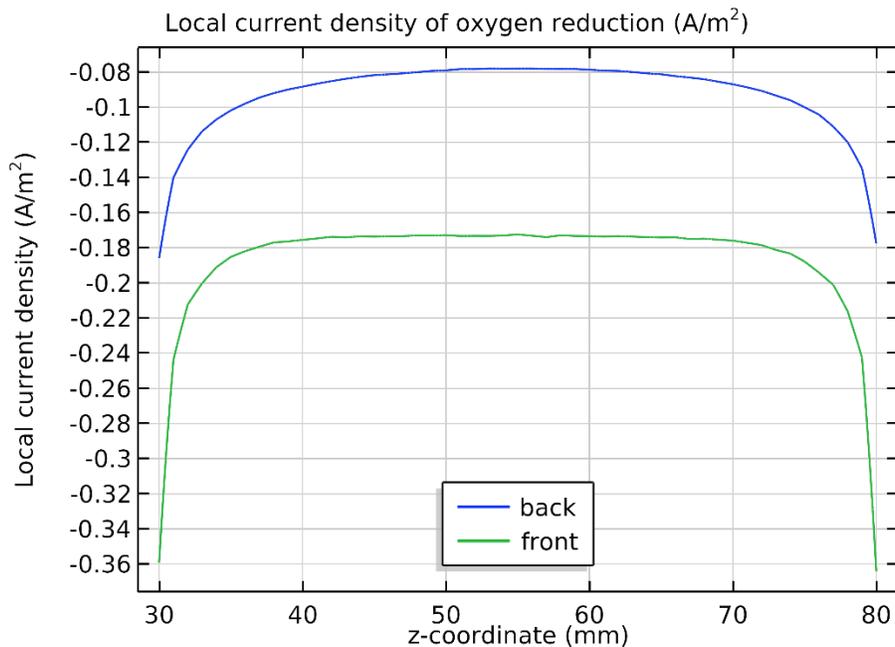


Figura 2.14. Densidad de corriente de reducción del oxígeno en la interfaz superficie metálica-concreto para una barra de hierro: front) interfaz al frente del ánodo de zinc; back) interfaz opuesta al ánodo de zinc.

del electrolito son menores en aquellas regiones que rodean las varillas opuestas al ánodo, de acuerdo a la Fig. 2.12, allí el sobrepotencial es mayor y así la corriente de corrosión dada por la ecuación deoxidación de Tafel. En cambio, para el caso del oxígeno, la velocidad de reducción aumenta con su concentración en el electrolito y además, de acuerdo a la ecuación catódica de Tafel, con los valores

más negativos del sobrepotencial, que se generan justamente en la interfaz colocada en superficies frente del ánodo.

3. EXPERIMENTOS DE LABORATORIO DEL PROCESO DE CARBONATACIÓN Y CORROSIÓN DEL CONCRETO REFORZADO

Los experimentos de laboratorio tienen como propósito crear las condiciones favorables y correctas para que se pueda desarrollar el mecanismo de carbonatación de los especímenes de concreto y la sucesiva corrosión del refuerzo metálico. Por lo tanto, la cámara de carbonatación acelerada debe poder regular y mantener constante la concentración del gas CO_2 en su interior que, conjuntamente a las propiedades de difusión de este gas en la matriz porosa del concreto, representas ser un factor controlante.

Por lo anterior, se ajustan en la cámara de corrosión acelerada el sistema de alimentación de gas CO_2 con regulación del relativo flujo, los ventiladores para el movimiento del gas, los sensores de concentración, temperatura y humedad relativa. Estos parámetros son regulados y monitoreados por el software LabVIEW de National Instruments (USA) y un PC. La regulación y el relativo control permiten realizar ensayos con concentraciones de CO_2 específicas en las probetas de concreto reforzado y crear las condiciones para la corrosión de las varillas metálicas del refuerzo.

Contemporáneamente, se mejora el sistema de humidificación ya existente en la cámara de corrosión con el fin de poder regular el porcentaje de humedad relativa durante los ensayos a los valores determinados con la revisión bibliográfica del capítulo 1, en particular en la sección 1.2. Se mejora el circuito de alimentación del aire húmedo presente en la cámara de carbonatación, las conexiones mecánicas y se añaden sensores de humedad y temperatura.

De acuerdo a los resultados de la investigación reportada en el capítulo 1, fruto de la actividad 4 del OE 1, se diseñan y se organizan los experimentos para estudiar la carbonatación y la corrosión del concreto, siguiendo además las normativas al respecto. La campaña experimental prevé una primera fase donde se desarrollan ensayos de carbonatación de especímenes no reforzados, con el propósito de verificar la eficacia del mecanismo de carbonatación en la cámara, a través de pruebas experimentales de caracterización. Además, se lleva a cabo una segunda actividad experimental donde se estudia de forma integral la carbonatación y la sucesiva corrosión de probetas de concreto con refuerzo metálico.

3.1 Etapa 1: Experimentos de laboratorio para el proceso de carbonatación del concreto

3.1.1 Diseño y elaboración de las probetas

En la Tabla 3.1 se muestran las cantidades de los componentes usados para la elaboración de los cilindros de concreto que tienen dimensiones de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura [Ara19]. Cada cilindro se fabricó según la norma ASTM-C192/C192M-18. Se utilizó el cemento Tipo MP/A-28, cuyos principales componentes se muestran en la Tabla 3. 2. Los minerales puzolánicos son adiciones de compuestos silíceos o sílice-aluminoso que aumentan la impermeabilidad y compacidad de concreto, además, se oponen ante la expansión provocada por la cal libre y magnesia libre [Sua10]. El aditivo cemento puzolánico está compuesto por SiO_2 83.6%, Al_2O_3 0.2%, Fe_2O_3 1.6%, CaO 0.8%, MgO 0.1%, SO_3 0.9%, Na_2O 0.2%. Se realizó posteriormente un análisis de difracción de rayos X para comprobar su composición mineralógica.

Tabla 3.1. Cantidades de los componentes usados en las probetas de concreto [Ara19].

Componentes	Cantidad (kg)
Cemento	58,80
Agua	32,40
Arena	105,80
Piedra	139,62

Tabla 3.2. Principales componentes del cemento Holcim Industrial [Ara19].

Componentes	Cantidad (% masa)
Clinker	80 – 89
Minerales Puzolánicos	6 – 21
Otros	0 – 5

Todas las probetas se curaron 28 días en una cámara de humectación con una humedad relativa del 99%. Luego cada una se introdujo en una cámara de secado y después a otra cámara con una humedad relativa del 65% y a temperatura ambiente. Ambos procesos tienen una duración de 7 días cada uno.

3.1.2. Ensayos de carbonatación

Para someter las probetas al proceso de carbonatación acelerada, se usó la cámara de carbonatación (Fig. 3.1) con CO₂ al 25%, humedad al 65% y temperatura ambiente [Ara19]. Antes de introducir



Figura 3.1. Cámara de carbonatación acelerada [Ara19].



Figura 3.2. Cilindro de concreto fabricado con cemento tipo MP/A-28 [Ara19].

los cilindros a la cámara, se cubrieron sus extremos con papel aluminio (Fig.3.2) para evitar la carbonatación en dirección axial. Cada cilindro se extrajo de la cámara a diferentes tiempos de 2, 4, 16 y 28 días. En la Tabla 3.3 se especifican los cilindros de concreto según el tiempo de exposición al proceso de carbonatación.

Tabla 3.3. Probetas carbonatadas a diferentes tiempos [Ara19].

Código de la probeta	Tempos de exposición (días)
CC-2	2
CC-4	4
CC-8	8
CC-16	16
CC-28	28

3.1.3 Caracterización de las probetas de concreto carbonatado

Para estudiar el fenómeno de carbonatación en los cilindros de concreto se usaron diversas técnicas de caracterización, las cuales se reportan en seguida [Ara19].

a) Indicador de pH

Los cilindros de concreto expuestos al dióxido de carbono se cortaron en discos de 2 cm de espesor, luego se mojó una cara de la muestra usando una disolución fenolftaleína con alcohol etílico al 1%, para identificar las áreas que sufrieron carbonatación. Sucesivamente, se consideraron 8 puntos

alrededor del borde de la probeta y se midió radialmente la profundidad del área que no presentaba cambio de color, es decir carbonatada, desde el borde a la parte interna.

b) Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis termogravimétrico para el cilindro expuesto a 28 días en la cámara de carbonatación. Para ello se extrajo una muestra a nivel superficial del cilindro, la cual se granuló finamente con un mortero y se dejó secar en horno a 80°C, durante un día. Se empleó el equipo TA Instruments Universal Analysis 2000, con muestras de 5 a 20 mg en una atmósfera de nitrógeno, usando una velocidad de 30°C/min y hasta llegar a una temperatura final de 900°C.

c) Difracción de Rayos X (XRD)

Se extrajo una muestra superficial y otra a 50 mm de profundidad del borde. Las muestras en polvo se molieron con un mortero para tener una granulometría inferior a los 100 µm. Para el análisis XRD se usó un difractómetro de rayos X PANalytical EMPYREA con los parámetros 40 mA, 45 kV, 2θ: 5–80° y 40 segundos.

d) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con esta técnica se identificaron las microestructuras afectadas y las no afectadas por la carbonatación en las muestras extraídas de los cilindros carbonatados. Se recabó una muestra de la sección carbonatada y otra en la no carbonatada, tomando como referencia lo obtenido mediante el indicador de fenolftaleína. Cada muestra de 2x2x1.5 mm³ se pulió con un papel lija de 600 y luego con uno de 1200 y posteriormente se recubrió con Au/Pd por medio de pulverización catódica, usando el equipo Denton Vacuum Desk IV. Para la técnica de microscopía se usó un microscopio electrónico de barrido TM 3000 con un voltaje de 5 a 15 kV.

e) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A partir de los cilindros CC-2, CC-4 y CC-16, se obtuvieron muestras superficiales y otras a 50 mm de profundidad que sucesivamente se granularon finamente. Para aplicar la técnica DSC se usó un analizador modelo DSC250 con un porta muestras de aluminio. Las mediciones se implementaron a través de un calentamiento a 20°C/min, empezando con una temperatura de 40 °C hasta llegar a la de 525 °C.

3.2 Etapa 2: Experimentos de laboratorio para el proceso de carbonatación y corrosión del concreto reforzado

3.2.1 Especímenes de ensayo

Para la elaboración de los especímenes de ensayo se definió la campaña de experimental que se representa en la Fig. 3.3. La cantidad de especímenes se determinó en 3 cilindros de 100x200 mm

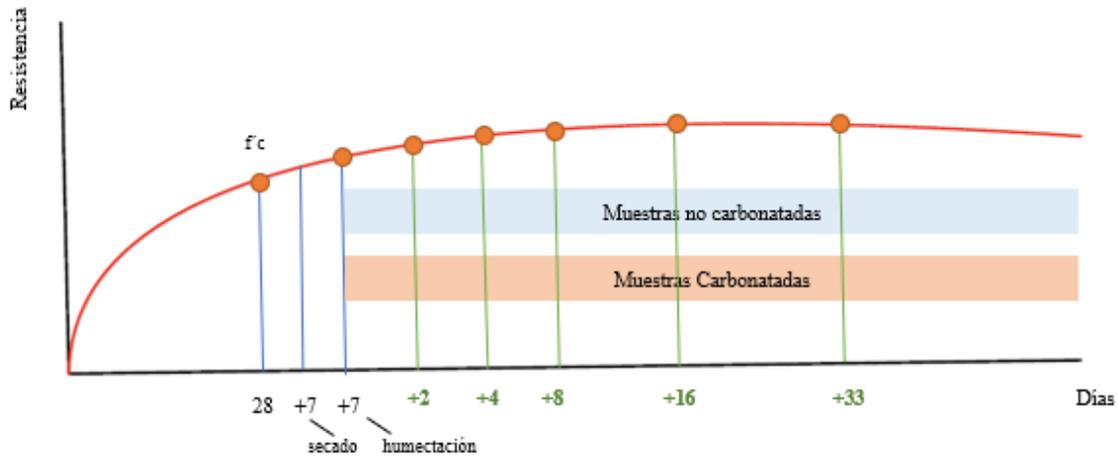


Figura 3.3. Representación de campaña experimental para el análisis de la resistencia a la compresión de los especímenes en estudio.

para la determinación de la resistencia f_c , así mismo para la determinación de cada punto de estudio tanto para las muestras carbonatadas y no carbonatadas. Adicionalmente se fijó una muestra por cada punto de carbonatación para análisis químico, para un total de 46 especímenes.

Paralelamente se prepararon las muestras de los ensayos electroquímicos, diseñando un tipo de espécimen que permitiera establecer la influencia de la carbonatación, en el proceso de deterioro por corrosión de los elementos metálicos. En este sentido, se fabricaron 4 especímenes de concreto hidráulico por punto de evaluación en el proceso de carbonatación (2 para muestras no carbonatadas y 2 para muestras carbonatadas) para un total de 20 especímenes; en estos se colocaron elementos

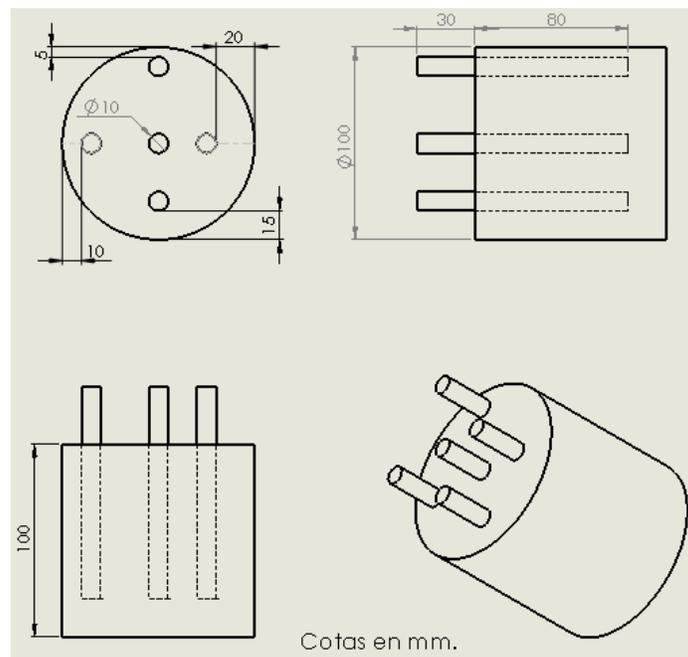


Figura 3.4. Forma y dimensiones de las probetas para ensayos electroquímicos.

metálicos a diferentes profundidades, a partir de la superficie externa, como observa en la Fig. 3.4, a saber: 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm y el centro, que corresponde a 50 mm, donde la coordenada 0 mm representa la superficie externa. Las probetas se elaboraron con concreto reforzado con una relación agua/cemento de 0,52 y dimensiones de 100 mm de diámetro y 100 mm de alto. A cada espécimen se le insertarán cinco varillas de acero de construcción corrugadas, de aproximadamente 110 mm de largo y 9,52 mm (3/8”) de diámetro. La profundidad a que se introdujeron fue de aproximadamente 80 mm a partir de la parte superior, y dejando 30 cm fuera del concreto para la colocación de los electrodos de medición.

3.2.2 Preparación de las varillas

Las varillas utilizadas se codificaron como “AM 3S CR” y se cortaron en fragmentos de 110 mm, como se observa en la Fig. 3.5, utilizando una cortadora automática. Sucesivamente se aplicó un pulido en la zona de exposición (50 mm aproximadamente), utilizando un cepillo giratorio, hasta obtener una limpieza grado metal casi blanco, con el fin de eliminar la pátina de fabricación e las impurezas.

Con la finalidad de que la zona de las varillas, que sobresale de las probetas, no sea afectada por las condiciones de exposición durante las etapas de tratamiento del concreto previo y durante la carbonatación, en particular durante la etapa de humectación, se les aplicó un recubrimiento con una resina epóxica. Cabe destacar que también se recubrió el fondo de las varillas, para que no sean afectadas, y delimitar la zona de exposición a aproximadamente un área de 1570 mm². En la Fig. 3.6a se muestra un esquema que describe el método de protección. En cambio, la Fig. 3.6b muestra un prototipo de las varillas con la resina epóxica y listas para ser colocadas en los moldes. Estas también poseen dimensiones que permitiera que su colocación en el molde se ubicara a una distancia de 10 mm del fondo y 20 mm de la parte superior de la probeta de concreto. Vale recordar que se usó una resina epóxica para proteger las varillas porque, a diferencia de las pinturas anticorrosivas utilizadas



Figura 3.5. Preparación de las varillas de acero para confección de probeta de análisis [Nog18].

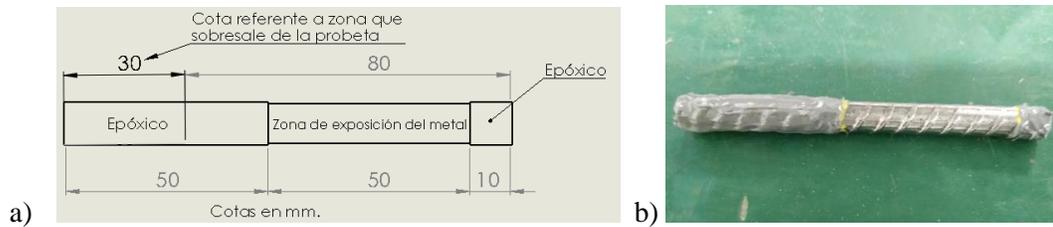


Figura 3.6. a) Esquema de protección de las varillas; b) varilla recubierta de resina epóxica [Nog18].

por diversos autores, es más fácil su remoción al momento de realizar los ensayos electroquímicos, además de que posee la resistencia suficiente de aislamiento y resistencia durante fabricación, manipulación y exposición de los especímenes.

3.2.3 Diseño de mezcla de concreto hidráulico

La filosofía de diseño se basó en lo expuesto en el Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight and Mass Concrete (ACI 211.1-91). En esencia esta práctica busca hacer una correlación entre las propiedades de los agregados y el material de aglutinante (cemento hidráulico) con la finalidad de cumplir al menos las demandas de resistencia teóricas para el concreto hidráulico a desarrollar. Los parámetros de diseño de mezcla de concreto hidráulico buscaron mantener las condiciones del concreto que se ha estudiado en las fases anteriores de este proyecto. Para este fin se mantuvo la resistencia máxima de diseño a ser evaluada a los 28 días ($f'c$) de 20.59MPa (210 kg/cm²). Para garantizar este comportamiento de resistencia a la compresión se usó un factor de seguridad de 8,3MPa que incrementaba la resistencia esperada en el diseño de la mezcla (resistencia requerida para el diseño de mezcla $f'cr$: 28.59MPa). La relación agua/cemento (A/C) fue de 0.57.

El cemento hidráulico utilizado cumple con lo expuesto en el reglamento técnico nacional RTCR 479:2015, el cual indica los requerimientos para los cementos hidráulicos que serán comercializados en el mercado nacional. El mismo es MP/A-28, donde la categorización A indica que contiene entre un 80-96% de contenido de clinker y entre un 20-4% de puzolanas (material arcilloso que mejora las reacciones químicas secundarias), y la resistencia mínima a la compresión del material aglutinante será de 28MPa a 28 días de hidratado el material. La clasificación internacional del cemento en estudio según la normativa es de tipo GU (Uso General por sus siglas en ingles).

En la Tabla 3.4 se detallan las propiedades de los agregados utilizados en la fabricación del concreto hidráulico en estudio.

Tabla 3.4. Características de los agregados utilizados.

Material	M.F	G _{bss}	G _{bs}	G _s	ρ_{bs} (kg/m ³)	ρ_{bc} (kg/m ³)	% D	% W _{sit}	TMN (mm)
Arena	3.05	2.39	2.20	2.22	1500.00	1710.00	8.00	2.00	12.50
Piedra	-	2,63	2,57	2,61	1480,00	1560,00	2,10	9,20	

donde:

M.F: Módulo de finura de la arena

G_{bs}: Gravedad específica saturada superficie seca

G_b: Gravedad específica bruta seca

G_s: Gravedad específica aparente

ρ_{bs}: Densidad relativa suelta o peso unitario masivo seco Suelto

ρ_{bc}: Densidad relativa compactada o peso unitario masivo seco compactado

%D: Porcentaje de absorción

%W_{sit}: Porcentaje de humedad del material

TMN: tamaño máximo nominal del agregado grueso

En la Tabla 3.5 siguiente se muestran los resultados de las dosificaciones de los componentes del concreto hidráulico, según los parámetros del diseño de mezcla elaborado:

Tabla 3.5. Dosificaciones de los materiales para la elaboración de la mezcla de concreto.

Material	Condición	Peso (kg)	Dosificación
Cemento Hidráulico (MP/A-28)	Seco	381,97	1
Arena	Húmeda	687,31	1,80
Piedra	Húmeda	907,12	2,37
Agua	Sin aditivo	197,45	0,52

3.2.4 Preparación de los moldes para elaboración de especímenes de ensayo

La forma de los moldes, con los que se elaboraron las probetas, se muestra en la Fig. 3.7 a y b. Para esto se fijaron las varillas preparadas en el molde y luego se procedió a colar el concreto, con el fin

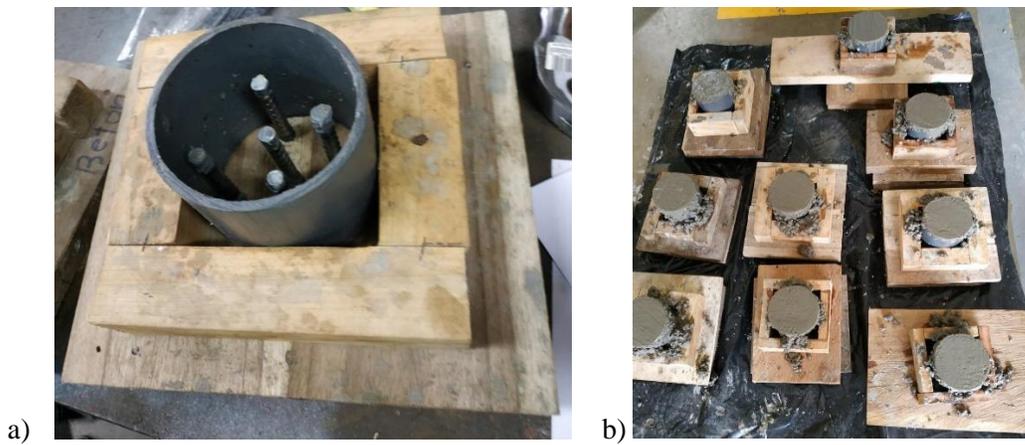


Figura 3.7. a) Molde con las varillas en el interior; b) moldes colados con concreto [Nog18].

de garantizar que las varillas se ubicaran a la distancia precisa de la periferia y a la profundidad establecida. Los moldes fueron elaborados de madera, donde se perforaron los agujeros necesarios para fijar las varillas, a las distancias adecuadas para garantizar que los elementos metálicos queden ubicados a 5, 10, 15 y 20 mm de la periferia de las probetas. Además, en la estructura se introdujo un tubo de PVC, con la medida del diámetro y largo establecido para la probeta de concreto. Una etapa muy importante es la aplicación del aceite desmoldante en las paredes del tubo y en el fondo del molde, con el fin de facilitar la etapa de extracción del espécimen al finalizar la etapa de curado.

3.2.5 Elaboración y curado de los especímenes

El proceso de mezclado se realizó en una mezcladora de concreto, donde primero se efectuó una operación de premezclado de los componentes del concreto hidráulico según lo estipulado en ASTM 192. Para el caso de los especímenes para la determinación de la resistencia a la compresión se elaboraron en moldes cilíndricos de 100x200 mm, se llenaron en dos capas, cada capa se consolidó con un envarillado (25 penetraciones con una barra normalizada) y se golpeteó con un mazo de goma (10-15 golpes), según lo estipulado por la norma antes mencionada. Para los especímenes con elementos metálicos y con la finalidad de garantizar una adecuada distribución del concreto en los moldes elaborados, al tratarse de moldes de tan solo 10 cm de alto, se llenaron en una sola secuencia. Después del llenado, se realizaron 25 penetraciones distribuidas en forma de espiral, desde el extremo hasta el centro del molde, con el fin de homogenizar la mezcla en el interior y llenar los espacios vacíos con el concreto. Usando un mazo de goma se golpeó el molde de 10 a 15 veces en cada uno de sus cuadrantes, para liberar burbujas de aire, luego se enrazaron los cilindros para eliminar los excesos de material utilizando la varilla de acero y se terminó de dar el acabado plano usando una llaneta metálica. En la misma Fig. 3.4 se pueden observar los especímenes así moldeados.

Para compactar el material aún más, se colocaron las probetas en una meza vibratoria durante unos cuantos segundos, luego de esto, se cubrieron las probetas con bolsas para evitar la pérdida de agua de la mezcla debido a la evaporación. Las probetas permanecieron almacenadas y cubiertas durante dos días en el curado inicial, retirando el tubo de PVC y dejando la madera de la base, debido que al no poseer la resistencia adecuada el concreto, existía la posibilidad de dañar las probetas al forzar una salida prematura de las varillas en la base.

Finalmente, los especímenes se posicionaron en la cámara húmeda, durante 28 días, para su curado a una temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa superior al 95%, periodo en el que los especímenes de concreto alcanzan su resistencia máxima de diseño ($f'c$).

3.2.6 Desmoldeo, secado y estabilización de las probetas

Trascurrido el periodo de tiempo de curado, en el caso de las muestras con reforzamiento metálico se procedió a realizar el desmoldeo de la base de madera.

Luego los todos especímenes se colocaron en un horno eléctrico a 60°C durante 7 días, con la finalidad de eliminar la humedad del concreto. Al cumplirse los 7 días; las probetas fueron retiradas

del horno y se dejaron enfriar por aproximadamente 5 horas. En la Fig. 3.7 se pueden observar los especímenes así preparados.

3.2.7 Determinación de la resistencia de especímenes y profundidad de carbonatación

La determinación de la resistencia a la compresión de los especímenes se determinó en 3 etapas. La primera representa la determinación de la resistencia del concreto según los parámetros establecidos en el modelo de diseño de mezcla. La segunda es la determinación de los especímenes de concreto en cada uno de los puntos de carbonatación (edades), pero de un juego de muestras sin carbonatar. Esta constituye el parámetro de control para compararse sucesivamente con el comportamiento de los especímenes carbonatados de la tercera etapa, que se fallaron a la misma edad que los correspondientes al parámetro de control.

Para la determinación de la profundidad de carbonatación y la corroboración de las propiedades de resistencia de los especímenes, se prepararon 20 muestras con la misma composición de las que se serían usadas para los ensayos electroquímicos. Para estas muestras se programaron las mismas condiciones de preparación y exposición en la cámara de carbonatación. En cada periodo de tiempo establecido de carbonatación se extrajeron 4 muestras, de las cuales tres se utilizaron para ensayos mecánicos de resistencia a la compresión, mientras la cuarta se destinó para la determinación del grado de carbonatación.

3.2.8 Exposición en la cámara de carbonatación

Posterior al secado, los especímenes fueron sellados en las caras inferior y superior, como se observa en la Fig. 3.8a, para que el proceso de difusión del gas CO_2 se produjera solo en dirección radial. Para este sellado se utilizó papel de aluminio, el cual se fijó mediante una silicona como adhesivo. Cada espécimen fue codificado con el propósito de registrar del tiempo de extracción.

Los especímenes sellados se trasladaron y se posicionaron en la cámara de carbonatación (Fig. 3.8b). Primero se procedió a dejarlas durante un periodo de 7 días, con una humedad relativa de 65%, para acondicionarlas y sin exposición al CO_2 . Después de transcurrido el periodo de acondicionamiento, se extrajeron 4 de las probetas que se usarían para comparar los valores obtenidos con aquellos registrados posteriormente en los especímenes carbonatados por 2, 4, 8, 16 y 33 días. Las condiciones de carbonatación se muestran en la Tabla 3.6. Los valores seleccionados de dosificación de bióxido de carbono y humedad, obedecieron a las condiciones previamente desarrolladas en los experimentos del proyecto anterior CODE_MEC1 [CDM18], en particular una concentración de CO_2 del 25%, una humedad relativa de 65%, y una temperatura ambiental (monitoreada pero no controlada). Para la determinación de la profundidad de carbonatación los especímenes se cortaron cuidadosamente con una sierra automática y se sometieron a la prueba de fenolftaleína al 1% en alcohol.

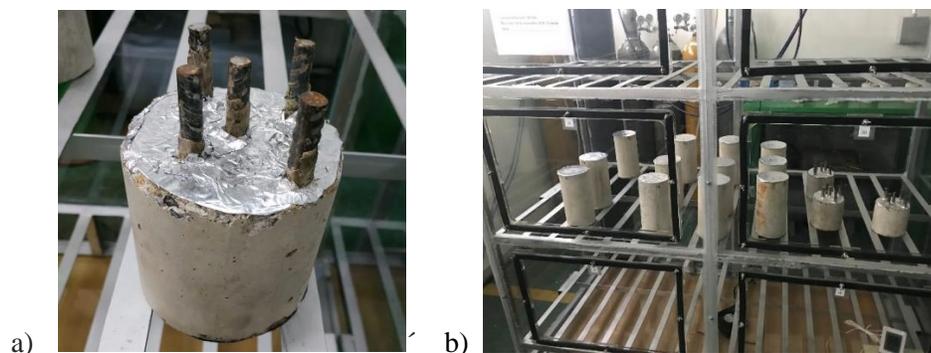


Figura 3.8. a) Protección de las caras de la probeta con papel aluminio; b) exposición de las probetas en la cámara de carbonatación [Nog18].

Tabla 3.6. Condiciones de humedad, porcentaje de CO₂ y temperatura de la cámara de carbonatación.

Condición ambiental	Valor	Condición
Humedad relativa	65%	Controlada
Concentración de CO ₂	25%	Controlada
Temperatura	21 °C	Medida

Por último, para acondicionar las probetas, tanto carbonatadas como no carbonatadas, antes de los ensayos electroquímicos, estas se sometieron a inmersión total en agua destilada, para humectarlas durante 7 días.

3.2.9 Resistencia de polarización lineal

Los ensayos electroquímicos se realizaron en un potenciostato marca Metrohm, el cual cuenta con un software para interpretación de los datos Nova 2.1, recibiendo la información captada por este instrumento conectado a la celda de trabajo. Para la ejecución de la prueba electroquímica se siguió la norma ASTM G59-07 [AST97], sin embargo, se realizaron algunas modificaciones en la ejecución. En los análisis electroquímicos se empleó solo la probeta carbonatada con 33 días y se llevaron a cabo mediciones a 5 mm, 10 mm, 15 mm y 20 mm, con el objetivo de establecer las variaciones de velocidad de corrosión en profundidad, según el grado de carbonatación registrado.

Para las mediciones se usó un electrodo de referencia de Ag/AgCl en solución 1M de KCl a 25 °C y como contra electrodo una malla de platino, marca WuHan CorroTest. Instrument Co., Ltd., como se muestra en la Fig. 3.9. En el trabajo experimental de resistencia a la polarización, se implementó una tasa de escaneo general de 0,017 V/s y una tasa de 0,0017 V/s para obtener un resultado más fino, empleando potenciales eléctricos de inicio que van de -1 V hasta 1 V. Finalmente, se calculó el área de total de superficie de la varilla la cual correspondió a 19 cm².



Figura 3.9. Celda de trabajo para la resistencia a la polarización y la espectrometría de impedancia electroquímica.

Posteriormente, se llevaron a cabo las pruebas en los especímenes de concreto y se aplicaron dos métodos de interpretación de los resultados en el software de Nova 2.1 [Nov10]. El primero fue el de resistencia a la polarización lineal propiamente y el segundo fue el de extrapolación de Tafel, siendo que ambos proporcionaron una vasta cantidad de información electroquímica. Los más relevante para este proyecto fueron los datos de resistencia a la polarización, la densidad corriente de corrosión (o velocidad de corrosión expresada en unidades de superficie) y la tasa de corrosión, así como la resistencia a la polarización y la pendiente de las curvas de Tafel.

3.2.10 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Para las pruebas de impedancia se estableció un potencial inicial de 0.0 V, en el potenciostato, se definió la recolección de datos de impedancia entre 10 000 Hz (10 kHz) y 0,1 Hz (100 MHz) en 10 pasos por década de frecuencia, según lo estipulado por la norma. La recolección de los datos para esta prueba se realizó mediante el software Nova 2.1 [Nov10].

3.2.11 Ensayos electroquímicos de media celda

Para los ensayos de media celda se siguieron los lineamientos establecidos en la norma RILEM TC 154-EMC [RIL03], usando un instrumento marca Giatec XCell. En cada una de los especímenes se llevaron a cabo tres mediciones, como se indica en la Fig. 3.10, en la dirección más cercana a la varilla de estudio y para las diferentes varillas a diferentes profundidades.



Figura 3.10. Sitios de medición de potenciales de media celda.

3.2 Resultados y análisis

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en los diferentes ensayos experimentales, para caracterizar las muestras de concreto y determinar la susceptibilidad a la carbonatación y sucesiva corrosión de los elementos metálicos del concreto reforzado.

3.2.1 Etapa 1: Carbonatación del concreto sin refuerzo metálico

a) Indicador de pH

En la Fig. 3.11 se observan las tonalidades adquiridas por las probetas carbonatadas después de diferentes días de carbonatación en la cámara y luego de ser rociadas con fenolftaleína al 1% [Ara19]. La sección que se pigmenta de color morado tiene un pH mayor a 10, mientras que el área que no sufre cambio de color posee un pH menor a 8 [Tor14]. El concreto es un material altamente alcalino, teniendo un pH entre 12.5 y 14, esto se debe a la presencia de compuestos básicos en sus poros. Cuando el concreto es expuesto a gases CO_2 , este penetra a través de los poros y reacciona formando ácido carbónico, reduciendo el pH del concreto. Por lo tanto, la zona de la probeta que se torna morada corresponde a concreto sin carbonatar y el sector grisáceo indica que el concreto se ha carbonatado.

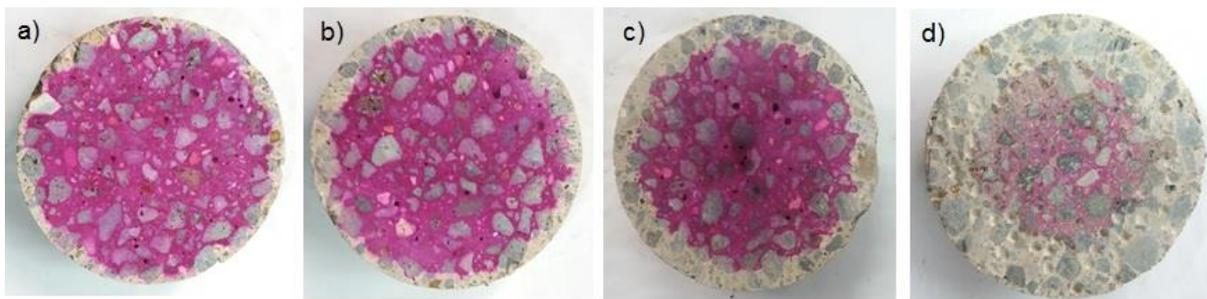


Figura 3.11. Tonalidades de las probetas carbonatadas durante a) 2 días, b) 4 días, c) 8 días, d) 16 días. [Ara19]

Se midió radialmente la profundidad del área que no se tornó en color morado, para las probetas expuestas a 2, 4, 8 y 16 días en la cámara de carbonatación. En la Fig. 3.12 se muestra un gráfico del tiempo de carbonatación contra el promedio de las profundidades medidas. Se observa que conforme aumenta el periodo exposición al CO_2 , el valor de penetración va creciendo, donde se logra alcanzar un máximo de aproximadamente 18 mm a los 16 días de carbonatación.

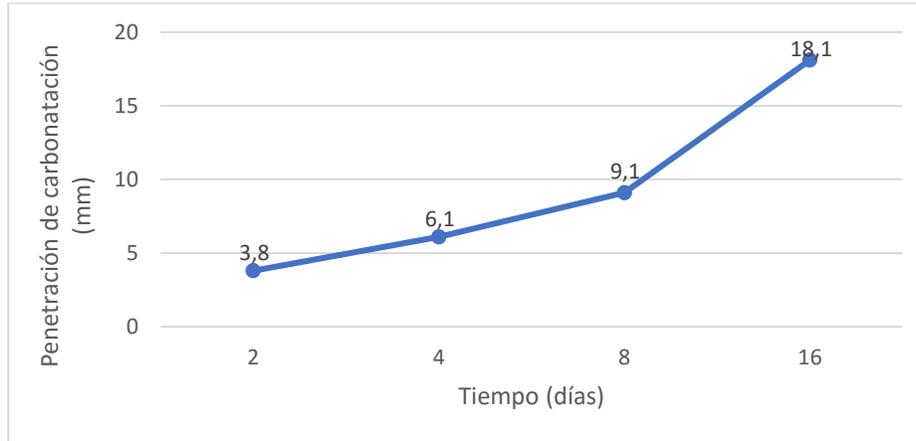


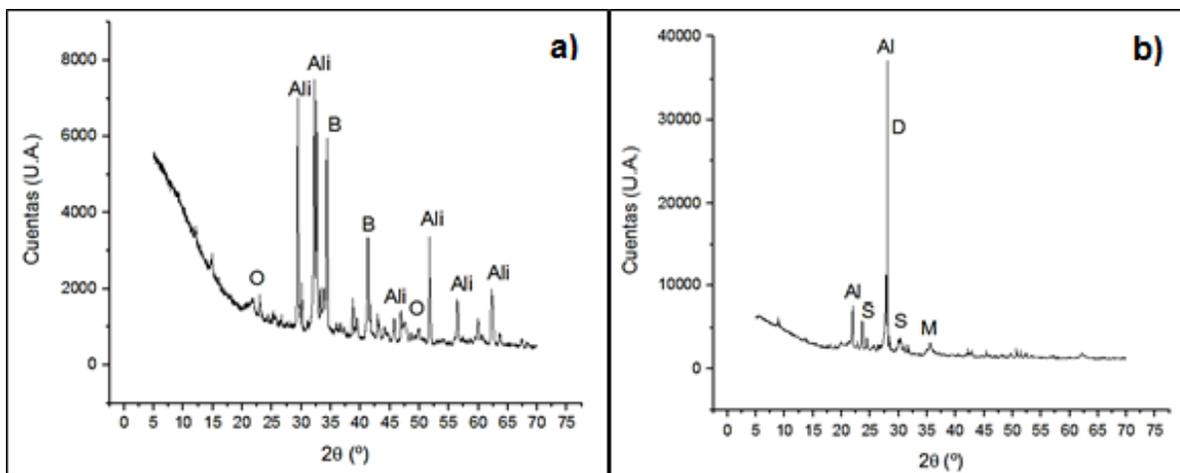
Figura 3.12. Profundidad de penetración de la carbonatación [Ara19].

b) Difracción de rayos X (XRD)

Para identificar las fases cristalinas presentes en la pasta de cemento, se realizaron difractogramas de rayos X con muestras obtenidas de los cilindros CC-2, CC-4, CC-16 y CC-28 [Ara19]. Además, se analizó la arena y el cemento utilizados en la mezcla de concreto para la fabricación de los cilindros. En la Fig. 3.13a se muestra el difractograma del cemento, en el cual se obtuvieron varios compuestos. El óxido de silicio (SiO_2) se evidencia en los picos a 26.63° y 50.13° , componente muy común en los cementos puzolánicos. La alita (C_3S) se muestra con mayor intensidad en los picos a 29.35° y 32.191° , mientras los picos 33.38° y 42.13° caracterizan el mineral brownmillerita (C_4AF).

La alita es uno de los principales componentes del clínker y tiene diferentes modificaciones: 3 triclinicas, 2 monoclinicas y 1 romboédrica. Este mineral es conformado por CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O y P_2O_5 . La brownmillerita está presente en un 10% en el clínker y tiene un sistema cristalino ortorrómbico, formada por los compuestos CaO , Al_2O_3 y FeO [Lud72]. Los compuestos de ambos minerales son comunes de las adiciones puzolanas [Sua10], confirmando que el cemento utilizado en la fabricación de los cilindros es efectivamente un cemento puzolánico.

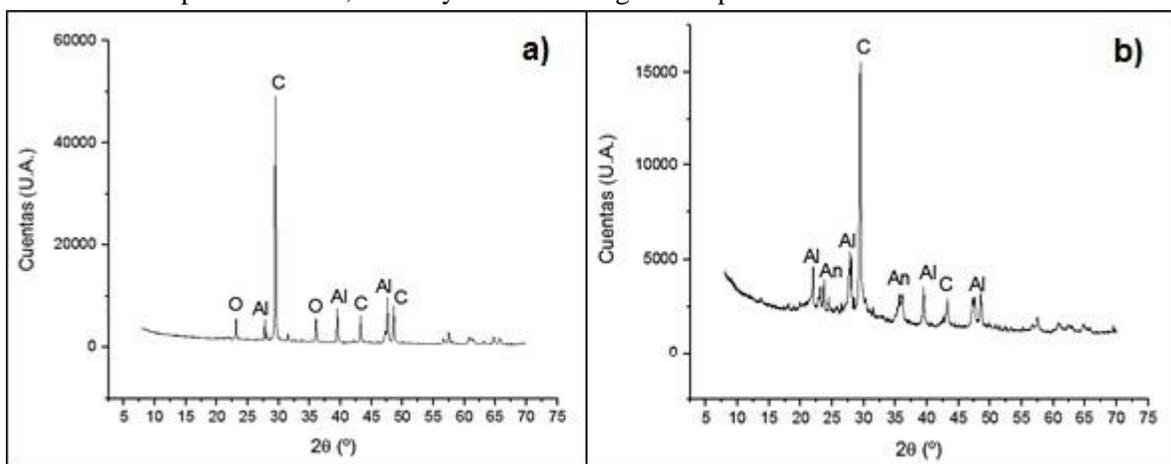
El difractograma de la arena se muestra en la Fig. 3.13b, donde en el pico a 28.01° se tiene albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y a los 28.28° se encuentre el pico que corresponde a la diópsido ($\text{MgCa}(\text{Si}_2\text{O}_6)$). Este mineral aparece en rocas metamórficas que poseen un alto contenido de Si y en rocas ígneas. En los ángulos a 23.63° y 29.99° se presentan los picos de sanidina $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, mientras que la moscovita perteneciente al grupo de los filosilicatos se encuentra en el pico a 35.50° . La sanidina pertenece al grupo de los feldespatos alcalinos y generalmente se encuentra en las rocas extrusivas,



O:Óxido de Silicio, Ali:Alita, B:Brownmillerita, Al:Albita, S:Sanidina, D:Diópsida, M: Moscovita

Figura 3.13. Difractogramas: a) del cemento tipo MP/A-28; b) de la arena usados en la mezcla de concreto [Ara19].

En la Fig. 3.14 se trazan los difractogramas muestras del cilindro carbonatado a dos días. La primera imagen (Fig.3.14a) corresponde a la muestra superficial, donde se obtuvo óxido de silicio, albita y carbonato de calcio. Los picos de mayor intensidad, 29.45° y 29.54°, pertenecen al carbonato de calcio. A los 23.11° y 36.01° se ubican los picos del óxido de silicio. La albita ($\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$) se localiza en los picos a 27.75°, 39.45° y 47.55°. La Fig. 3.14b pertenece a una muestra a 4 mm desde



O:Óxido de Silicio, Al:Albita, C:Carbonato de Calcio, An:Anortita

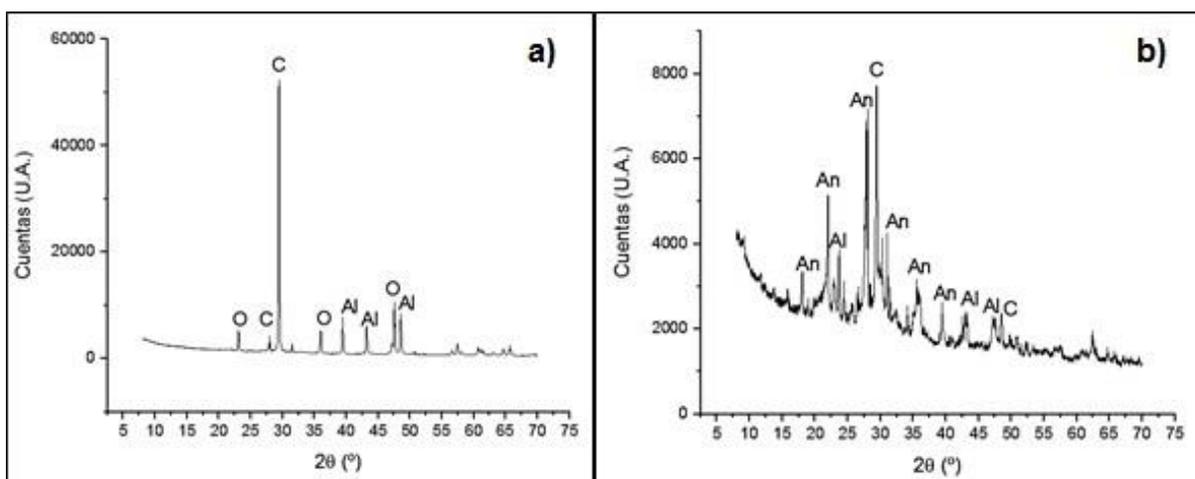
Figura 3.14. Difractograma del cilindro carbonatado durante 2 días: a) superficial; b) a 4 mm de profundidad [Ara19].

el borde del cilindro, tomando como referencia el cambio de la tonalidad obtenida con el indicador de fenolftaleína. Los picos a 21.99°, 27.79°, 39.41°, 47.52° y 48.53° pertenecen a la albita, mientras que la anortita ($\text{Al}_2\text{CaO}_8\text{Si}_2$) se caracteriza por los picos a 23.69° y 35.57° y finalmente el pico de mayor intensidad a los 29.43° corresponde al carbonato de calcio.

Los difractogramas relativos al cilindro carbonatado a los 4 días se brindan en la Fig. 3.15. En el difractograma de la muestra superficial (Fig. 3.15a) se evidencia el carbonato de calcio representado

en los picos a 27.96° y 29.42° . También se detecta óxido de silicio a 23.07° , 47.14° y 35.99° y albita en los picos 39.42° , 43.18° y 48.52° . El difractograma de la Fig. 3.14b pertenece a una muestra a 6 mm del borde del cilindro, donde se asume como referencia el límite del cambio de la tonalidad obtenida con el indicador de fenolftaleína. En los ángulos a 21.97° , 27.81° y 31.01° se obtienen los picos de mayor intensidad para la anortita, la albita se evidencia en los picos a 23.69° y 42.93° y a 29.42° se presenta el pico de mayor intensidad correspondiente al carbonato de calcio.

Los picos de carbonato de calcio de las muestras superficiales presentan mayor intensidad que los picos de las muestras a 4 y 6 mm del borde del cilindro. Esto se debe a que en las muestras superficiales hay mayor cantidad de partículas de carbonato de calcio comparado con las muestras que se encuentran más internas en la probeta, donde la carbonatación es más leve.



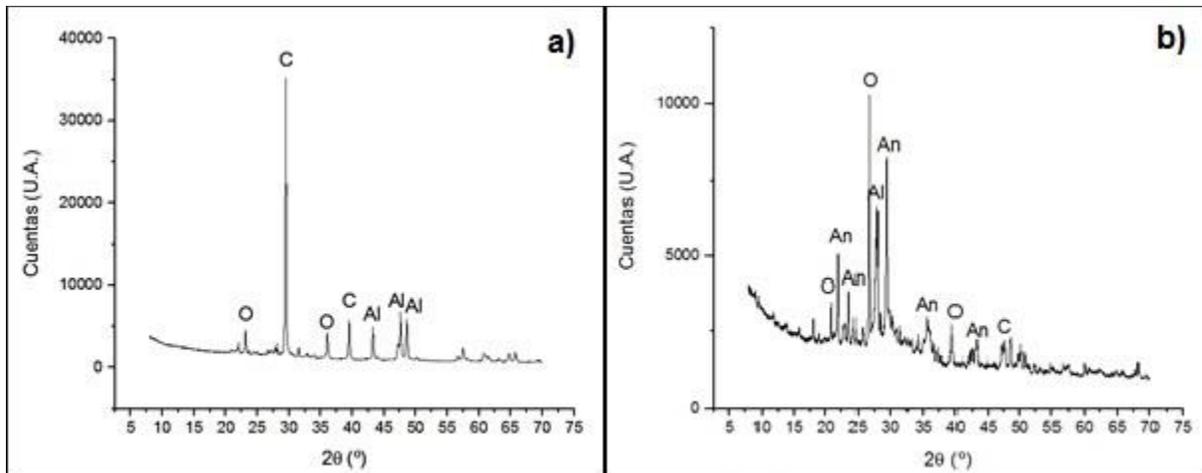
O: Óxido de Silicio, C: Carbonato de Calcio, Al: Albita, An: Anortita

Figura 3.15. Difractograma del cilindro carbonatado durante 4 días: a) superficial; b) a 6 mm de profundidad [Ara19].

En la Fig. 3.16a se traza el difractograma de una muestra superficial de un cilindro carbonatado durante 16 días donde las fases minerales obtenidas son óxido de silicio, albita y carbonato de calcio. El primer compuesto se localiza en los picos a 23.17° y 36.05° , la albita en los picos correspondientes a 43.25° , 47.59° y 48.56° y el pico de mayor intensidad pertenece al carbonato de calcio en un ángulo de 29.47° . También se analiza una muestra a 50 mm de profundidad (Fig. 3.16b), en donde se evidencian picos de anortita a 21.98° , 23.67° y 29.42° . Se presenta un pico de albita a 27.06° y dos picos de carbonato de calcio a 47.53° y 48.49° . El pico de mayor intensidad se ubica en el ángulo 26.65° y caracteriza el óxido de silicio.

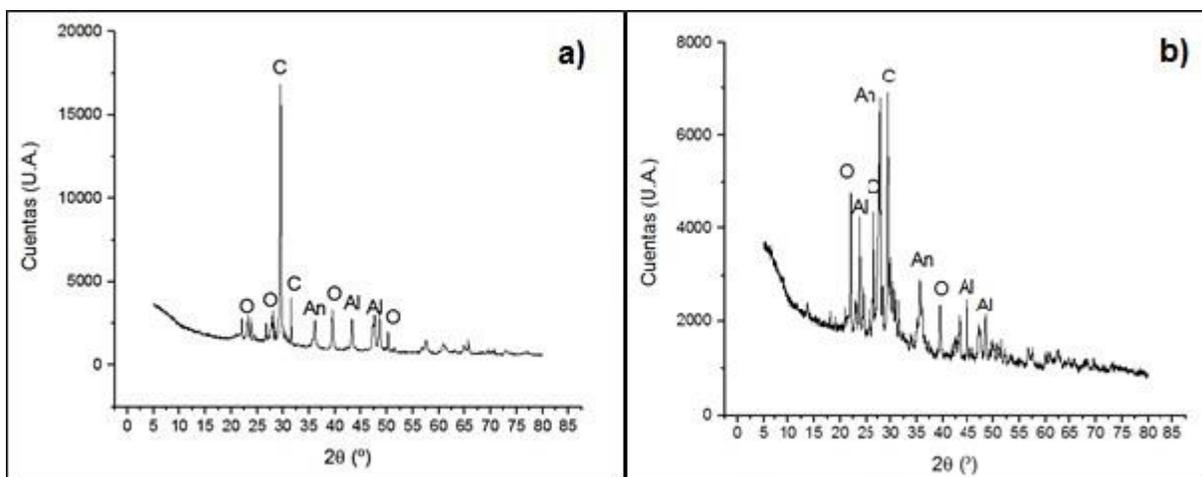
En último, el difractograma de un cilindro carbonatado por 28 días se traza en la Fig. 3.17. La medición de una muestra superficial se brinda en la Fig. 3.17a, donde se observan picos de carbonato de calcio a los 28.65° y 32.09° . También se obtuvieron picos para el óxido de calcio a 22.60° , 27.67° , 38.45° y 4.23° , para la anortita a los 36.80° y picos de albita a 44.02° y 47.40° . En la Fig. 3.17b se brinda el difractograma de una muestra a 50 mm del interior del borde de la probeta cilíndrica. En el gráfico se observan picos de óxido de silicio a 22.01° , 27.80° y 39.47° , mientras que los picos a 24.43° , 44.85° y 48.53° corresponden al compuesto de albita. Para la anortita se obtuvieron picos a 28.06° y 35.60° y a los 29.46° se ubica el pico de mayor intensidad correspondiente al carbonato de calcio.

En los difractogramas de las muestras superficiales de las Figs. 3.16a y 3.17a se reportan fases de carbonato de calcio, por lo que se difiere que sufrieron carbonatación. En el caso de las muestras extraídas a 50 mm se presentan picos de carbonato de calcio de menor intensidad comparado con lo obtenido en las muestras superficiales, es decir, a esta profundidad la carbonatación es más leve.



O: Óxido de Silicio, C: Carbonato de Calcio, Al: Albita, An: Anortita

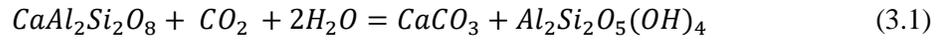
Figura 3.16. Difractograma del cilindro carbonatado durante 16 días: a) superficial; b) a 50 mm de profundidad [Ara19].



O: Óxido de Silicio, C: Carbonato de Calcio, Al: Albita, An: Anortita

Figura 3.17. Difractograma del cilindro carbonatado durante 28 días: a) superficial; b) a 50 mm de profundidad [Ara19].

En la gran mayoría de los difractogramas se detectaron picos que corresponden a compuestos de anortita, albita y óxido de silicio, minerales que son comunes de la pasta de cemento con adiciones puzolánicas. Cuando las puzolanas reaccionan con la disolución de hidróxido de calcio originado a partir de la hidratación del cemento, forman aluminato cálcico y silicato cálcico [Gal11]. La reacción de carbonatación que ocurre entre la anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y el CO_2 es la siguiente:



La combinación del CO_2 con cationes como Ca^{+2} , Mg^{+2} y Fe^{+2} da como resultado la carbonatación de los minerales, estos cationes se obtienen principalmente de silicatos. La anortita pertenece a una fase de silicatos, por lo que la carbonatación de los cementos puzolánicos se debe a la presencia de este mineral [Oel08].

En los difractogramas de las muestras superficiales se puede notar que la presencia de anortita es casi o completamente inexistente. Por lo que se asume que la reacción 3.1 es la que ocurre en el concreto de las muestras al ser carbonatadas, en donde la anortita reacciona con el dióxido de carbono para dar carbonato de calcio. En las muestras recabadas a 4 y 6 mm de profundidad se obtuvo tanto anortita como carbonato de calcio, lo cual evidencia que el nivel carbonatación es menor que en las muestras superficiales, pues no todas las partículas de anortita han reaccionado con el CO_2 y se tienen ambos compuestos. En los difractogramas de las muestras a 50 mm de profundidad se detectan las cuatro fases minerales, anortita, albita, óxido de silicio y carbonato de calcio. Sin embargo, la intensidad de este último compuesto es muy baja comparado con los demás difractogramas, debido a que el CO_2 no ha logrado reaccionar con la toda la anortita presente.

c) Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Fig. 3.18 se traza la curva obtenida del análisis termogravimétrico (TGA) realizado para una muestra superficial de concreto con 28 días de carbonatación, indicando el cambio de masa porcentual (eje izquierdo) con respecto a la temperatura [Ara19]. En la misma figura, también se presenta la curva de la primera derivada de la curva termogravimétrica (eje derecho) respecto de la temperatura (DTG).

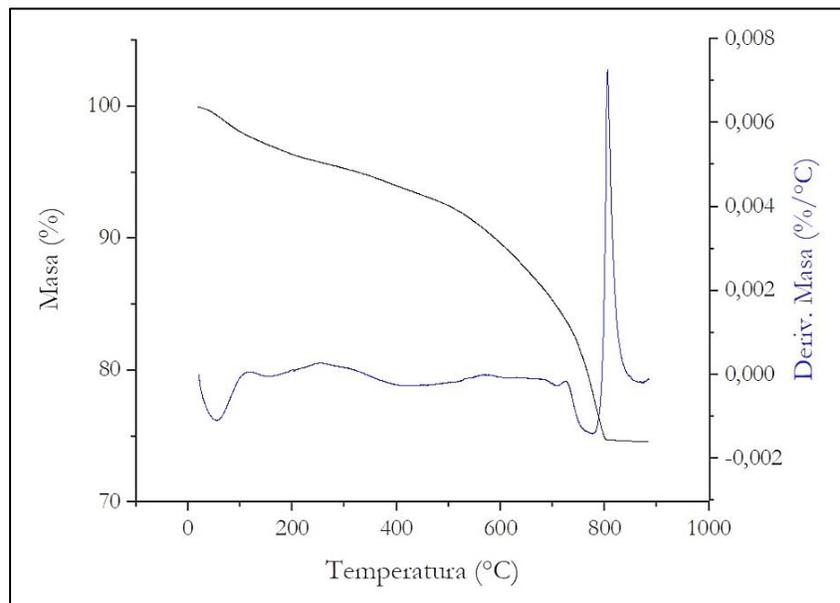


Figura 3.18. Curva TGA y DTA de una muestra superficial carbonatada por 28 días. [Ara19].

En la curva DTG se muestran varios picos importantes, el primero entre los 50 y 100 °C el cual corresponde a la pérdida de masa del agua. Según Chang y Chen [Cha06], el agua que se pierde a estas temperaturas, corresponde a la que se localiza en los poros más grandes de la muestra debido a la tensión superficial que se da entre el líquido y las paredes del poro. El pico que se encuentra entre los 700 y 800°C, indica la masa pérdida cuando se descompone el CaCO_3 , para formar óxido de calcio y dióxido de carbono.

El porcentaje de pérdida de masa del carbonato de calcio es de 23.53%, a partir del cual se calcula la concentración molar de acuerdo a [Cha06], obteniendo que para una muestra a 0 mm hay 1.50 mol/m^3 de carbonato de calcio.

d) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con la microscopía electrónica de barrido se visualiza la microestructura del material de los cilindros CC-2, CC-4 y CC-16, tanto en el área que sufrió carbonatación como en la restante, tomando como referencia lo indicado por el indicador de fenolftaleína [Ara19].

Las Figs. 3.19a y b corresponden a las micrografías SEM del cilindro CC-2, la primera se refiere a la muestra a 50 mm de profundidad (no carbonatada) y la segunda superficial carbonatada, tomadas con 1500 aumentos. En la Fig. 3.19a se observa una estructura porosa libre de partículas de carbonato de calcio. En cambio, en la Fig. 3.19b, se pueden observar partículas de CaCO_3 distribuidas en gran parte de la imagen, apreciándose una disminución en la porosidad del concreto, situación diferente a la muestra no carbonatada. Esto se debe a que los carbonatos se depositan alrededor de los poros de mayor tamaño [Cui15].

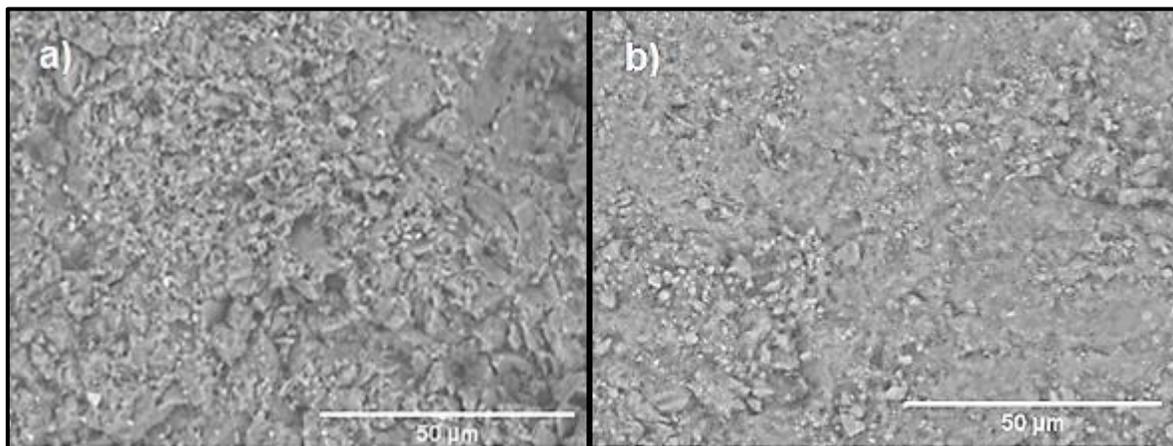


Figura 3.19. Imágenes SEM del cilindro carbonatado a 2 días: a) a 50 mm de profundidad; b) superficial [Ara19].

En la Fig. 3.20 se brindan las micrografías del cilindro CC-4 a 1500 aumentos. La muestra sin presencia de carbonatos de calcio se muestra en la Fig. 3.20a, donde se observa una cierta porosidad, pero en menor cantidad que en la muestra del cilindro a dos días, no apreciándose indicios del proceso de carbonatación. Para la muestra superficial de Fig. 3.20b se observan los carbonatos de calcio distribuidos en toda la imagen y una menor porosidad.

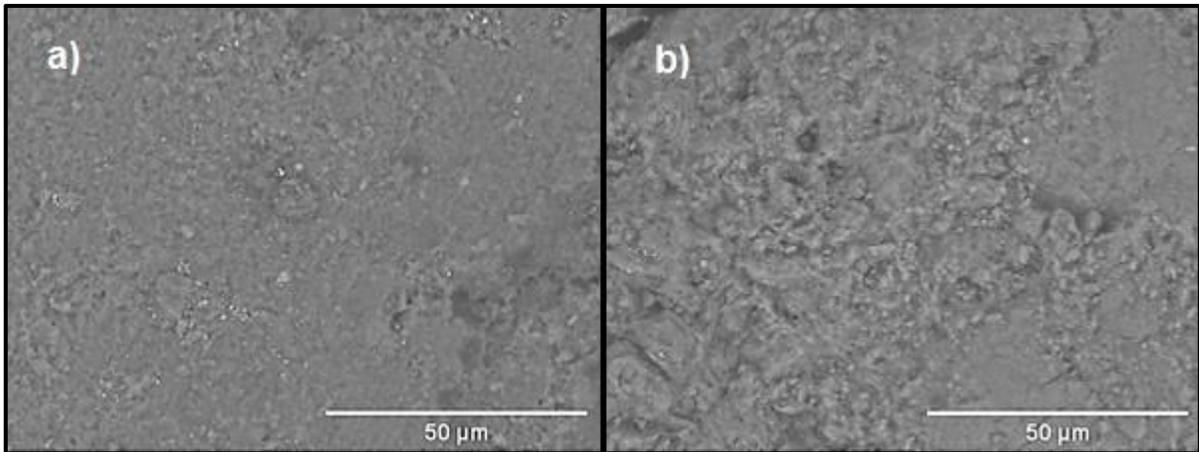


Figura 3.20. Imágenes SEM de cilindro carbonatado a 4 días: a) 50mm, b) superficial. [Ara19].

Las imágenes SEM del cilindro CC-16 se ilustran en la Fig. 3.21, con la Fig. 3.21a correspondiente a la muestra a 50 mm de profundidad (no carbonatada) con 2000 aumentos y las Figs 3.21b y 3.21c que pertenecen a la muestra superficial, tomadas respectivamente con 1500 y 3000 aumentos. La muestra a 50 mm presenta una estructura porosa y libre de partículas de CaCO_3 del proceso de carbonatación. Para la muestra superficial, en la Fig. 3.21b se observan partículas de carbonatos de calcio distribuidos en gran parte de la imagen, mientras que en la Fig. 3.21c se pueden apreciar mejor los carbonatos,

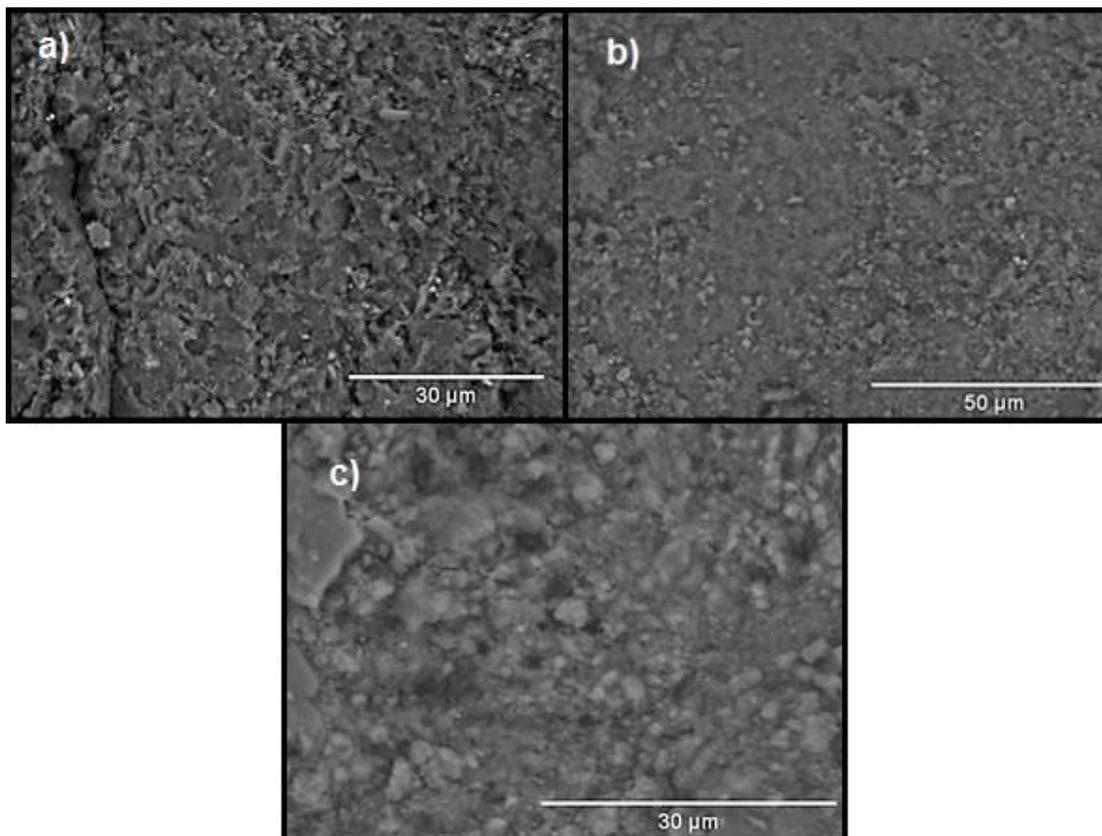


Figura 3.21. Imágenes SEM de cilindro carbonatado a 16 días: a) a 50 mm de profundidad con 2000 aumentos; b) superficial con 1500 aumentos; c) superficial con 3000 aumentos [Ara19].

además de una estructura menos porosa. En las imágenes SEM donde se visualiza la presencia de carbonatos de calcio, significa que se han llevado a cabo reacciones de carbonatación, como la de la Ec. 3.1. La anortita reacciona con el dióxido de carbono para formar las partículas de carbonatos, las cuales se alojan principalmente en las paredes de los poros dando un aspecto de sobresaturación en ellos. Por otro lado, las muestras no carbonatadas se localizan en la parte central del cilindro, no alcanzado por el frente de carbonatación, con una estructura porosa libre de carbonato de calcio. A pesar de que el microscopio llegaba a los 30000 aumentos, a ese nivel la resolución era muy baja por lo que no se lograba distinguir la imagen. El mayor aumento utilizado fue a los 3000 pero la mejor resolución se obtuvo a los 1500 aumentos, por lo que gran parte de las micrografías se tomaron con ese aumento.

e) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Usando muestras de los cilindros CC-2, CC-4 y CC-16 se desarrollan análisis de calorimetría hasta una temperatura de 525°C [Ara19].

En la Fig. 3.22 se trazan las curvas obtenidas del cilindro CC-2, donde la curva de la Fig. 3.22a es del material a 50 mm del borde de la probeta y por lo tanto no carbonatado. En ella se observan varios picos entre 100 y 200°C, el de mayor proporción a 110.91°C, correspondientes a la pérdida del agua. A los 498.02 °C se da un pico que coincide con el rango de temperatura a la cual se descompone el hidróxido de calcio. Por otro lado, en la Fig. 3.22b solo se mide un pico a 109.69°C para la evaporación del agua.

Las curvas DSC del cilindro CC-4 se brindan en la Fig. 3.22. La primera imagen (Fig. 3.22a) se refiere a la curva de una muestra a 50 mm del borde no carbonatada, donde se vislumbra un pico a 121.01 °C para la pérdida de agua. Además, se grafica otro pico a 406.78 °C, de menor intensidad, el cual coincide con el compuesto de hidróxido de calcio. En la Fig. 3.23b el pico a 110.18°C se debe a la evaporación del agua.

En la Fig. 3.24a se presenta la curva DSC de una muestra del cilindro CC-16 a 50 mm del borde y no carbonatada, con varios picos entre los 90 y 200 °C, los cuales son originados por el agua evaporada. A los 481.53 °C se obtiene otro que coincide con el rango de temperaturas del hidróxido de calcio. La curva de la muestra superficial se reporta en la Fig. 3.24b, con un pico a 110.21 °C, siempre originado por la pérdida de agua. Además, se detecta un pequeño pico a los 411.22°C.

En las curvas DSC de las muestras que se refieren a regiones no carbonatadas se localiza un pico entre los 400 y 500 °C, ocasionado posiblemente por la descomposición del hidróxido de calcio. Aunque, mediante DRX, se ha evidenciado la presencia de anortita y albita en las muestras de las regiones no carbonatadas, como estas se descomponen a temperaturas respectivas de 1200 y 1400°C [Rou18], los picos obtenidos en las gráficas de calorimetría no pueden corresponder a estas especies. Por otro lado, las muestras de área de concreto que sufren carbonatación no evidencian ningún pico entre los 400 y 500° C, con excepción de la muestra del cilindro CC-16. Este pico se puede atribuir a la caolinita, la cual se forma junto al carbonato de calcio al reaccionar la anortita con dióxido de carbono. La caolinita se transforma en metakaolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), mediante un proceso de deshidroxilación del caolín, perdiendo los grupos hidroxilo estructurales. Donde se tiene una división de los grupos hidroxilo en iones H^+ y O_2^- , estos primeros forman moléculas de agua con grupos de

OH, mientras que los segundos se encuentran unidos a la red de metacaolinita recién formada [Rou18].

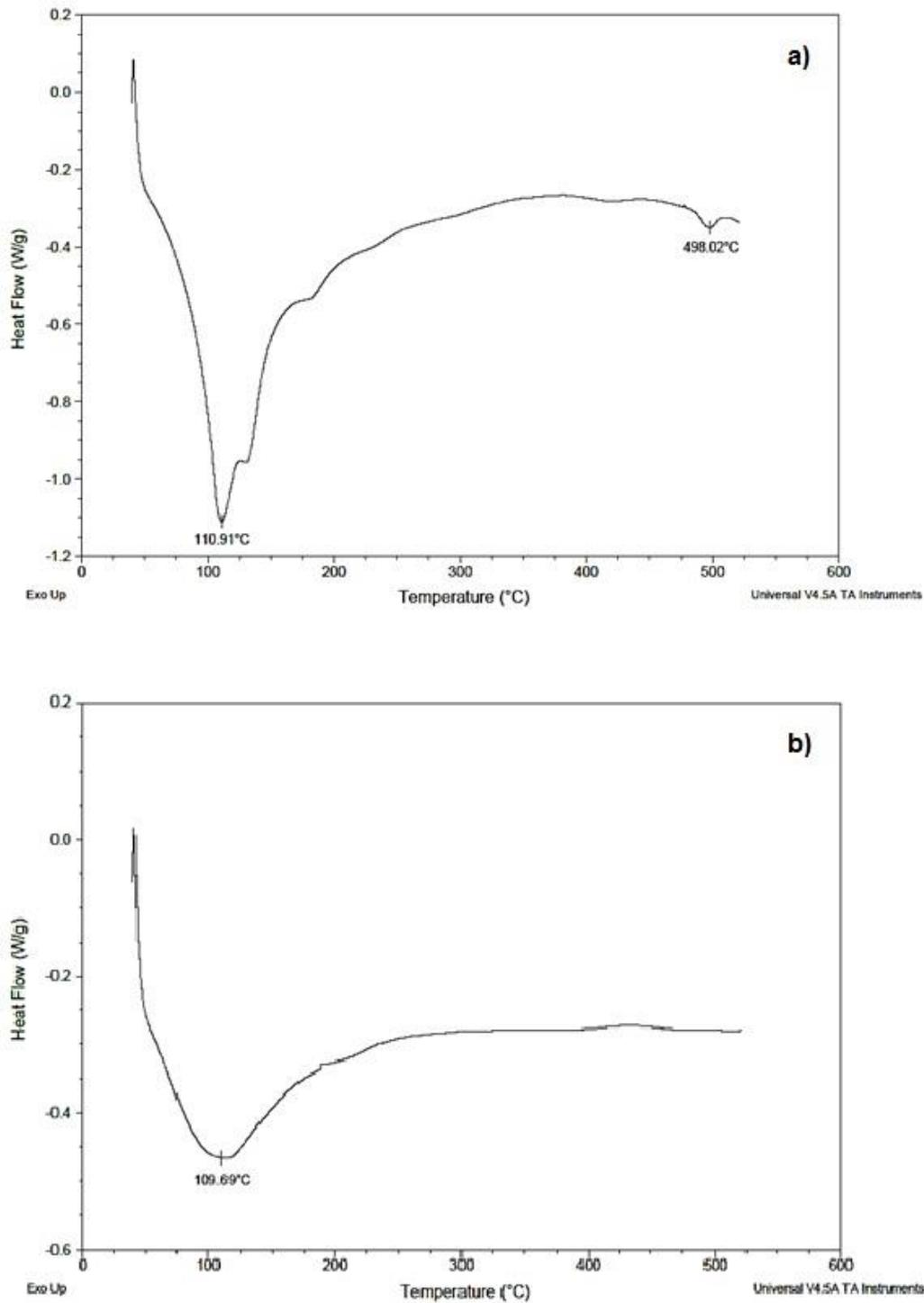


Figura 3.22. Curva DSC de una muestra del cilindro carbonatado por 2 días: a) a 50 mm de profundidad; b) superficial [Ara19].

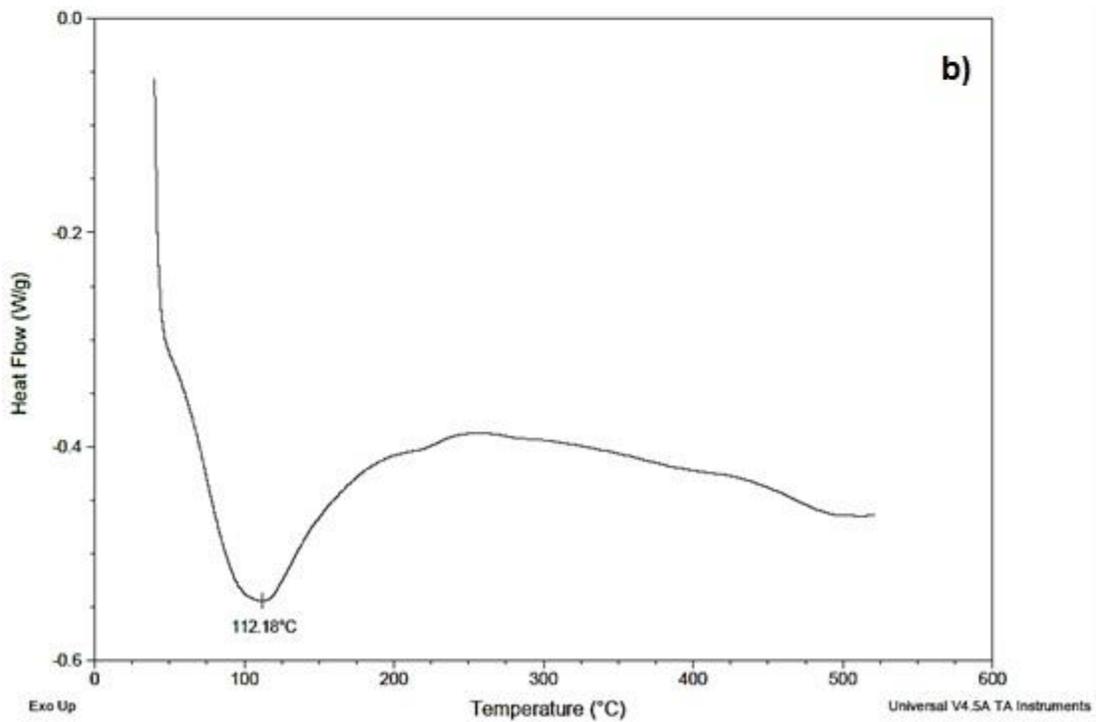
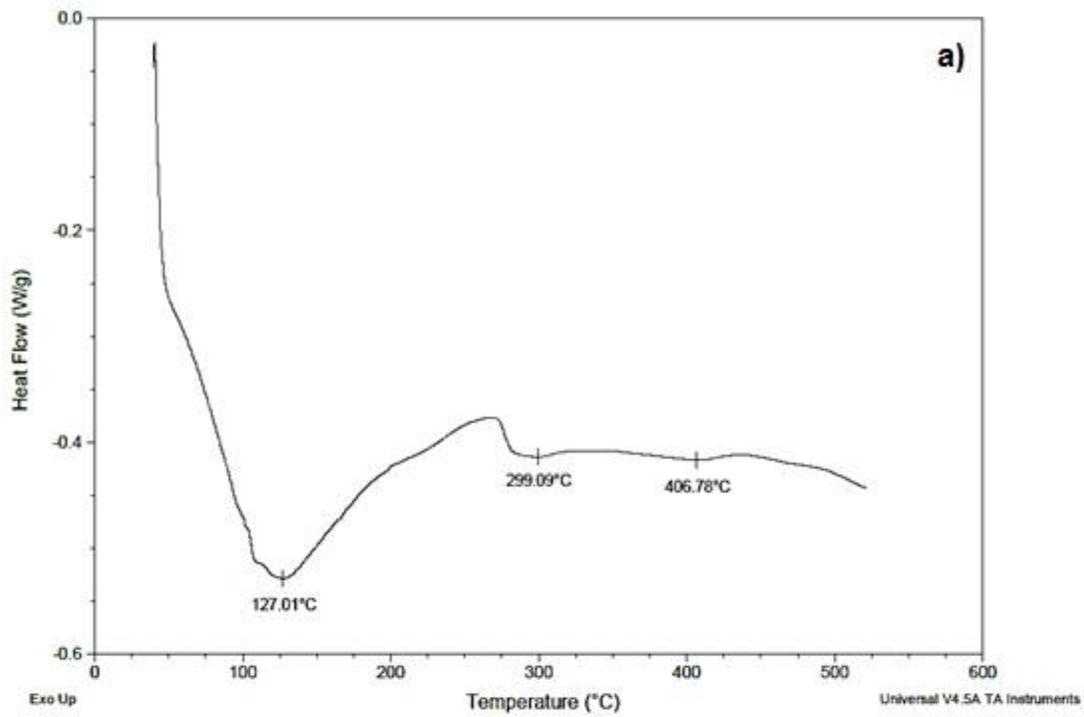


Figura 3.23. Curva DSC de una muestra del cilindro carbonatado por 4 días: a) a 50 mm de profundidad; b) superficial [Ara19].

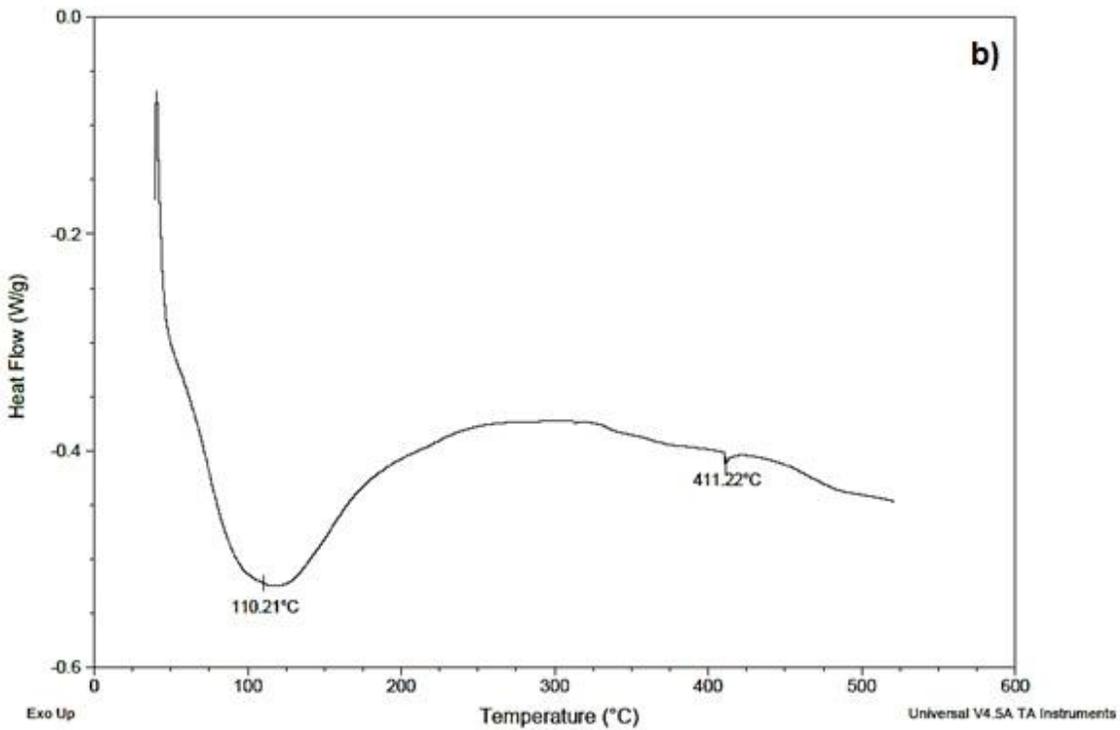
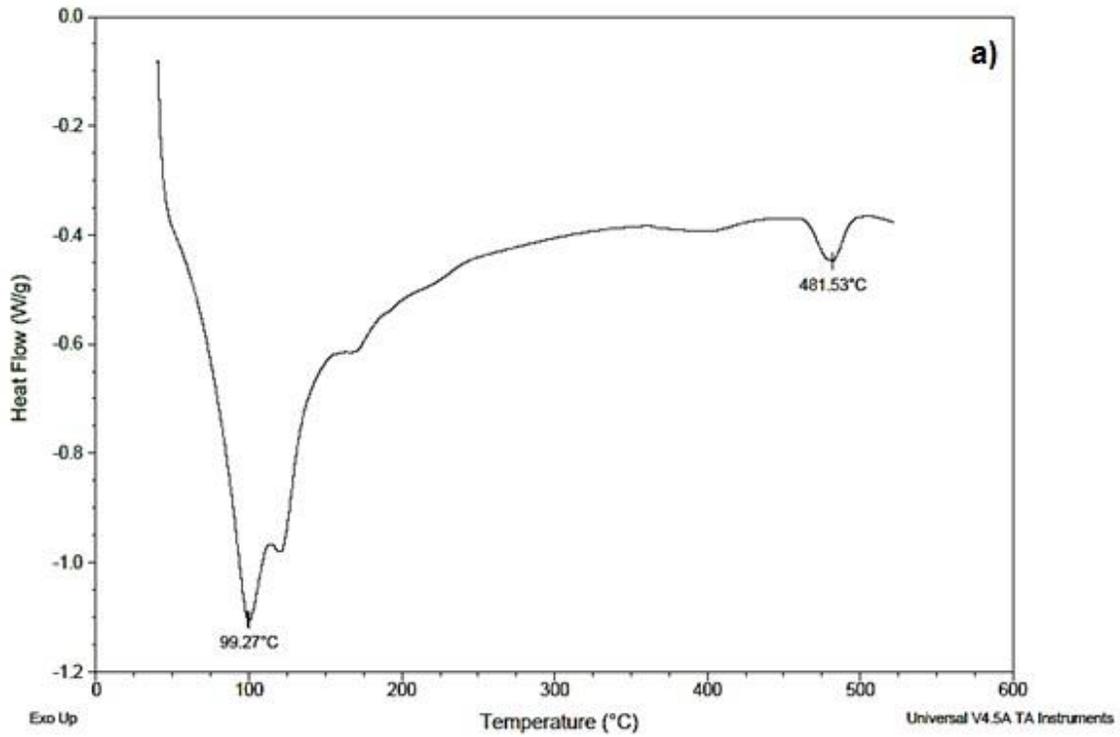


Figura 3.24. Curva DSC de una muestra del cilindro carbonatado por 16 días: a) a 50 mm de profundidad; b) superficial [Ara19].

Una vez finalizado el trabajo de caracterización de las muestras de concreto carbonatado, se pueden traer las siguientes conclusiones:

- a) la coloración obtenida con el indicador de fenolftaleína en el concreto carbonatado es un indicador cualitativo para la profundidad de la carbonatación, mientras que las técnicas DRX y TGA son más claras al momento de detectar la presencia del carbonato de calcio, por lo que se consigue un perfil de carbonatación más exacto;
- b) con la técnica de DSC se confirma la presencia de hidróxido de calcio, mientras que con los demás métodos no se detecta;
- c) a los 50 mm de profundidad, es decir en el centro del cilindro, se observa la presencia de carbonato de calcio mediante DRX, por otro lado, en las muestras analizadas con SEM no se evidencian cristales de carbonato, significando que la carbonatación es allí leve;
- d) cuando el tiempo de exposición al CO_2 aumenta, la penetración del carbonato de calcio también incrementa, aunque la presencia de este compuesto disminuye con la profundidad hacia el interior del concreto.

3.2.2 Etapa 2: Carbonatación y corrosión del concreto con refuerzo metálico

a) Resistencia a la compresión de especímenes de concreto

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados de las resistencias de los especímenes de 100x200 mm (Fig. 3.25). Como parte de la revisión del diseño de mezcla más muestras estuvieron sobre el valor de f'_c (requerimiento del diseño mezcla), así como los valores requeridos de f'_{cr} (Fig. 3.26).



Figura 3.25. Falla a 28 días del concreto en estudio.

Tabla 3.7. Resultados de resistencia de especímenes concreto en estudio.

ID	Cilindro N°	Edad (días)	Carga aplicada(kN)	Carga aplicada promedio (kN)	Resistencia a la compresión (MPa)	R. promedio (MPa)
f'c/f'cr	CM-28	28	239,90	243,70	30,54	31,0
	CM-26		280,80		35,76	
	CM-33		210,40		26,78	
Humectados	CM-42	42	360,90	346,33	45,49	43,7
	CM-08		350,90		44,25	
	CM-23		327,20		41,24	
P1 Carb (+2)	CM-11	44	230,00	212,67	29,16	27,0
	CM-32		211,20		26,77	
	CM-43		196,80		24,96	
P1 NO Carb (+2)	CM-12	44	343,30	300,73	43,54	38,1
	CM-31		260,20		33,00	
	CM-30		298,70		37,88	
P2 Carb (+4)	CM-37	46	197,40	201,20	25,03	25,5
	CM-35		217,50		27,58	
	CM-40		188,70		23,94	
P2 NO Carb (+4)	CM-22	46	343,50	344,77	43,55	43,7
	CM-27		369,10		46,89	
	CM-39		321,70		40,80	
P3 Carb (+8)	CM-01	50	191,80	219,27	24,33	27,8
	CM-21		244,20		30,97	
	CM-47		221,80		28,13	
P3 NO Carb (+8)	CM-02	50	337,20	314,17	42,77	39,8
	CM-10		338,90		42,97	
	CM-46		266,40		33,78	
P4 Carb (+16)	CM-07	58	225,70	212,00	28,73	27,0
	CM-05		177,70		22,62	
	CM-45		232,60		29,61	
P4 NO Carb (+16)	CM-24	58	302,30	338,83	38,49	43,1
	CM-44		377,50		48,06	
	CM-17		336,70		42,87	
P5 Carb (+33)	CM-41	75	223,90	233,67	28,51	29,8
	CM-13		253,50		32,28	
	CM-19		223,60		28,56	
P5 NO Carb (+33)	CM-09	75	338,50	345,40	43,11	44,0
	CM-48		356,50		45,39	
	CM-14		341,20		43,45	

Basándose en la tabla anterior, se encontró que las muestras carbonatadas sufrieron una reducción de su capacidad de resistencia a la compresión en cada uno de los puntos en estudio y en promedio la reducción producto de este fenómeno fue de un 52.74%.

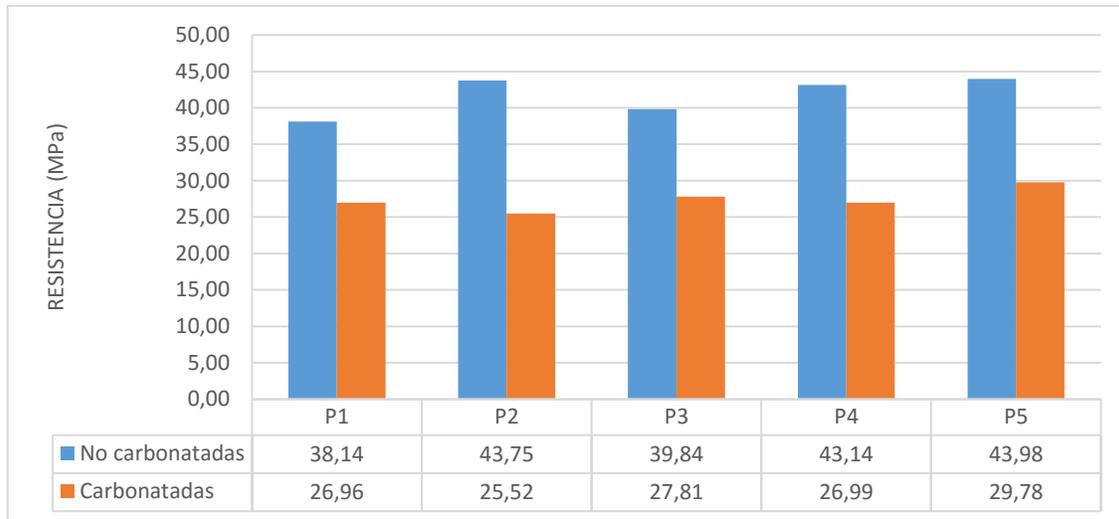


Figura 3.26. Resistencia a compresión de muestras no carbonatadas y carbonatadas.

b) Profundidad de carbonatación

Para el ensayo de fenolftaleína, en la Fig. 3.27 se muestra el resultado para una de las muestras, específicamente para la muestra de 33 días. En esta se puede observar claramente la zona carbonatada que corresponde la región externa no coloreada y la zona no carbonatada que es la interna coloreada de violeta. La diferencia de coloración se produce por el indicador de fenolftaleína que es sensible a las variaciones de pH y en este caso la zona no coloreada tiene valores de pH menores de 10. En esta región externa, se puede producir la despasivación de la varilla de acero que, conjuntamente a condiciones favorables de humedad del electrolito y presencia de oxígeno, generará corrosión en el elemento metálico, de acuerdo a la revisión teórica de los capítulos 1 y 2 anteriores.

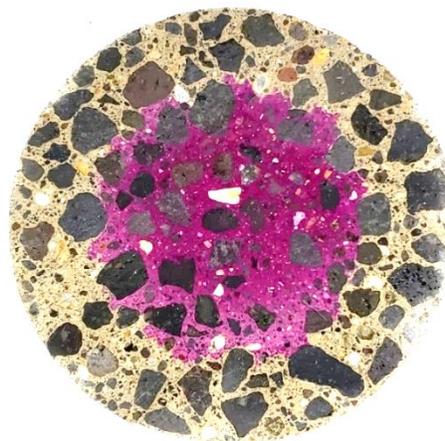


Figura 3.27. Ensayo de fenolftaleína para la muestra de 33 días de carbonatación.

En la Tabla 3.8 se brinda la profundidad de carbonatación media para diferentes tiempos de carbonatación que permite trazar el grafico de la Fig. 3.28. Los valores promedio de la profundidad de carbonatación, para los diferentes tiempos de carbonatación, se calcularon a partir de 8 mediciones efectuadas circunferencialmente en correspondencia de la interfaz que indica la fenolftaleína.

Como es de esperar, en los procesos de carbonatación el avance en la carbonatación no es lineal, sino que tiene un crecimiento logarítmico, dependiente sobre todo de la difusión del bióxido de carbono en la matriz porosa del concreto, la cual es muy dependiente de la relación agua / cemento usada, y también de la velocidad de la secuencia de reacciones para la formación de carbonatos, en particular para el caso de un cemento de tipo puzolánico.

Tabla 3.8. Profundidad de carbonatación en función de los días de exposición a CO₂ en la cámara.

Tiempo (días)	2	4	8	16	33
Profundidad de carbonatación (±0,5) mm	4,50	7,00	8,50	17,00	20,00
	3,50	6,00	11,00	18,50	18,50
	3,00	6,00	9,50	18,50	19,00
	4,00	6,00	7,00	18,00	18,50
	3,00	6,50	8,00	19,00	17,00
	4,50	5,50	10,00	17,00	17,00
	5,00	6,00	10,50	18,00	17,50
	3,00	5,50	8,50	16,00	17,00
Promedio	3,80	6,10	9,10	17,60	18,06
Desviación Estándar	0,80	0,50	1,40	1,20	1,11

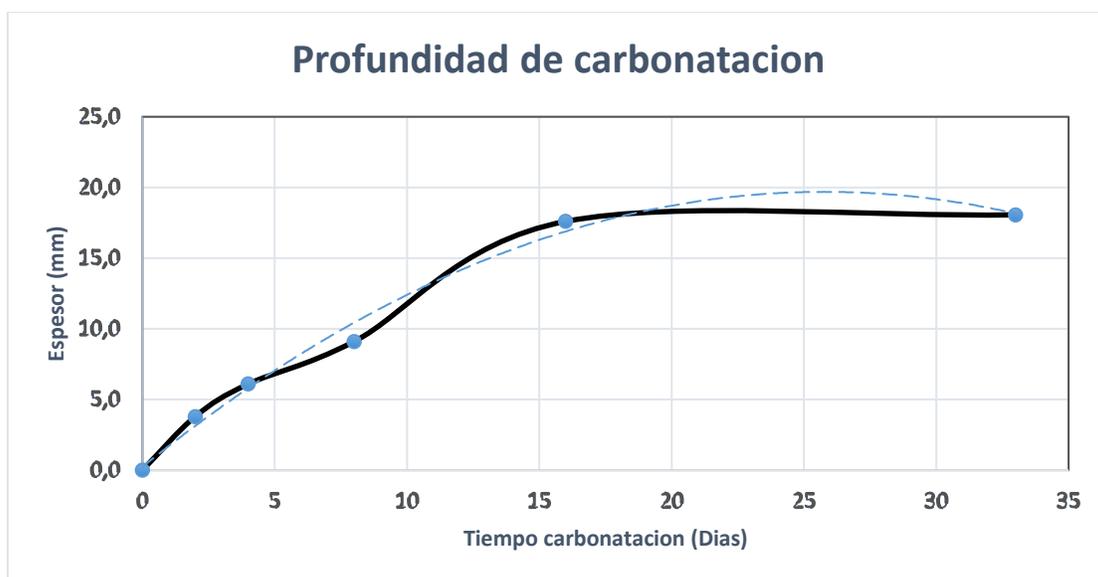


Figura 3.28. Profundidad de carbonatación a diferentes tiempos de exposición.

c) Ensayo de polarización

En la Tabla 3.9 se reportan los resultados de los valores de las curvas de Tafel para diferentes profundidades de carbonatación del ensayo de polarización. Este ensayo muestra resultados muy importantes desde el punto de vista de la susceptibilidad al proceso corrosivo del acero dentro del concreto. Proporciona valores de potencial, corriente y densidad de corriente de corrosión, tasa de corrosión y resistencia eléctrica del concreto, además que los valores de las pendientes de Tafel. Los resultados de la cinética del proceso de corrosión son concordantes con lo esperado y reportados por otros autores, como por ejemplo en [Elg01] y [Nis19].

Tabla 3.9. Valores del ensayo de polarización para la muestra de 33 días de carbonatación a diferentes profundidades.

Muestra	Ecorr (V)	icorr (A/cm ²)	icorr (A)	Tasa corrosión (mm/año)	Resistenc. a la polarizac. (ohm)	Ecorr calc (V)	ba (V/dec)	bc (V/dec)
Contra-electrodo: malla de platino								
33-5mm	-0,6507	9,1468E-06	1,7379E-04	1,0629E-01	1149,9	-0,64456	0,92964	-0,91109
33-10mm	-0,6051	7,5005E-06	1,4251E-04	8,7156E-02	1304,9	-0,60601	0,88559	-0,82915
33-15mm	-0,5685	4,0430E-06	5,6817E-05	4,6979E-02	1765,2	-0,56423	0,64922	-0,60148
33-20mm	-0,5239	6,4684E-06	1,2290E-04	7,5163E-02	1736,9	-0,51676	1,0871	-0,8971
Contra-electrodo: electro central								
33-5mm	-0,5278	9,3758E-06	1,7814E-04	1,0895E-01	1150,1	-0,53551	0,97548	-0,91359

En la misma Tabla 3.9 se brinda el resultado de la medición de la muestra 33-5 mm, donde en vez de usar la malla de platino como contra-electrodo, se incorpora un electrodo central de acero inoxidable inmerso en el concreto. En los resultados obtenidos, para este punto se puede ver que comparando los dos casos, el potencial como en la densidad de corriente son muy similares.

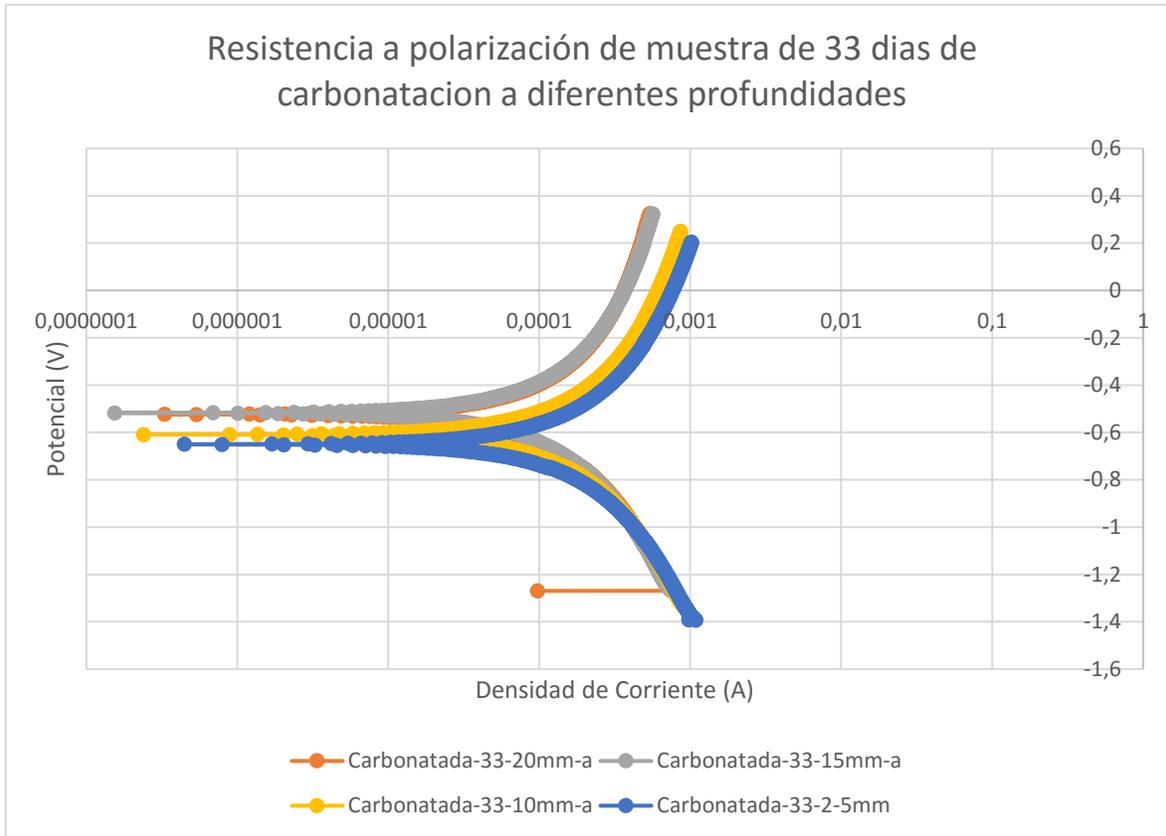


Figura 3.29. Resultados de curvas polarización para espécimen de 33 días de carbonatación, a diferentes profundidades.

Con respecto a los valores obtenidos en el ensayo de resistencia a la polarización, y que se sintetizan en la Fig 3.29, se observa que a medida que la carbonatación es más intensa, como ocurre con las varillas que se encuentran respectivamente a 5 mm y 10 mm de profundidad, los potenciales de corrosión son más negativos y la intensidad de corriente presenta valores más grandes. Este resultado es de esperar como consecuencia de la caída en la pasivación del metal. Por otro lado, para las varillas colocadas a 15 mm y 20 mm los resultados son muy similares entre sí, en lo que corresponde a los potenciales de corrosión e intensidad de corrosión. Estos resultados indican que todavía, a esas profundidades, el metal mantiene cierto grado la pasividad, a pesar que los valores de profundidad de carbonatación (ver Fig. 3.28) ya han empezado a modificar el pH, como se manifiesta en el ensayo de fenolftaleína. También se puede considerar que la caída del pH en el concreto no es súbita, sino que muestra una disminución gradual a medida que avanza la carbonatación. En efecto se produce un gradiente de concentración, sobre todo en el frente de difusión, por lo que todavía podría preservar, a esas profundidades, valores de protección. Además, el hecho que el material entre en la zona de pHs en los cuales el metal es vulnerable, no necesariamente implica el inicio de un proceso corrosivo. Como se comentó en los capítulos anteriores de este informe, existen otros factores, como la difusión y la concentración del oxígeno en el electrolito, los cuales pueden afectar el inicio del proceso corrosivo en el acero del reforzamiento.

d) Ensayo del potencial de media celda

En la Fig. 3.30 se muestran los valores obtenidos de potenciales para las muestras expuestas a

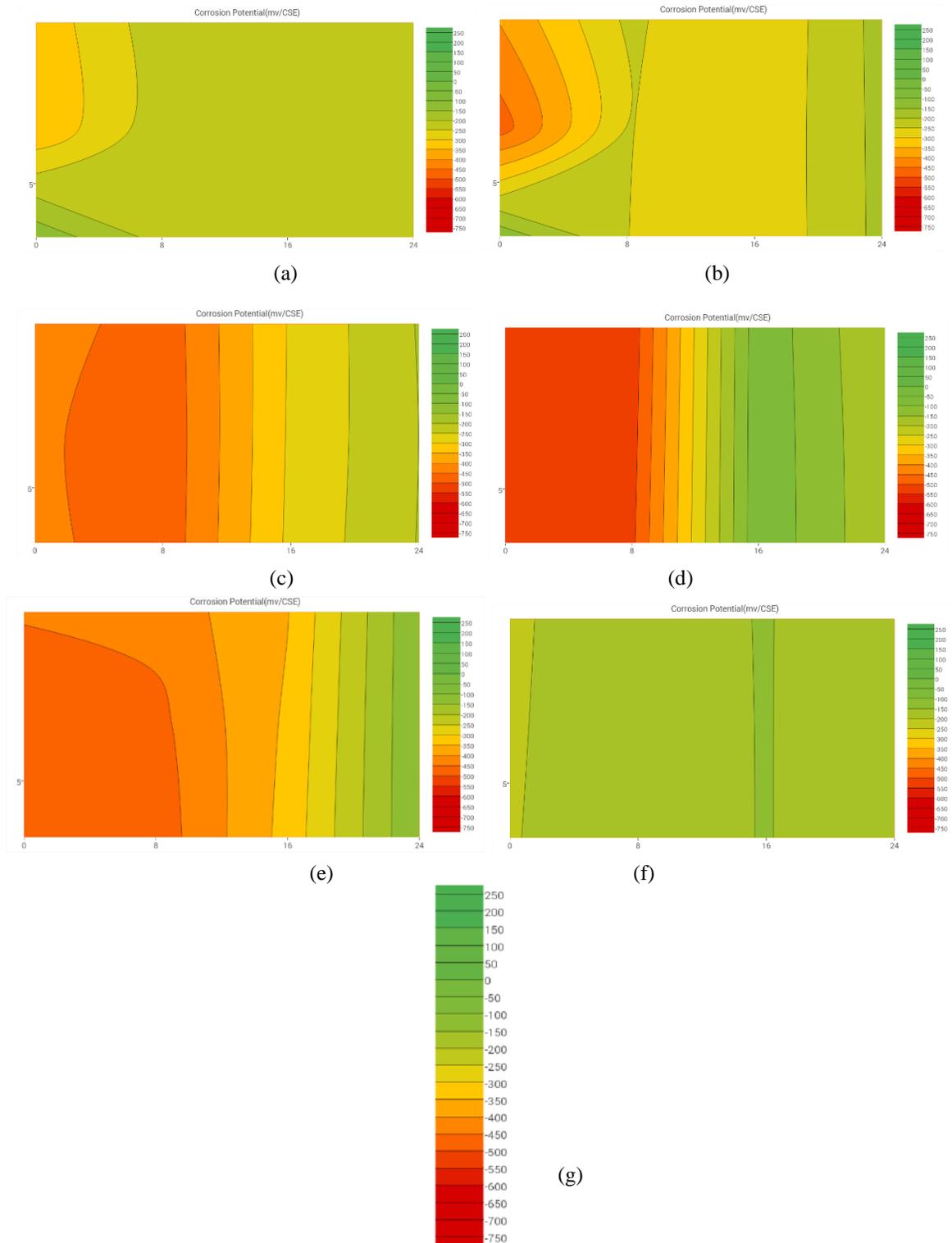


Figura 3.30. Valores obtenidos de potenciales para la muestra de 2 (a), 4 (b), 8 (c), 16 (d), 33 (e) días de carbonatación y (f) que es el espécimen sin proceso de carbonatación; (g) es la escala en mV/CSE.

carbonatación (Figs. 3.30a, b, c, d, e) y para la única (Fig. 3.30f) que no se expuso a carbonatación, usando la técnica de potencial de media celda (Fig 3.31). Como se observa en los gráficos de esta figura, en los cuales se representan los potenciales con diferentes colores, los resultados son compatibles con los observados en las determinaciones realizadas por medio del ensayo de polarización. De hecho, se establece que a medida que las muestras son afectadas por un mayor grado de carbonatación, las mismas presentan valores de potenciales más negativos. Esto indica que la carbonatación afecta los valores de pH y por lo tanto, la varilla de acero va disminuyendo su condición o estado de pasivación, por lo que este presenta una mayor propensión a la corrosión. En particular se verifica claramente como el espécimen sin carbonatación evidencia valores de potenciales entre -200 y -250 mV y a medida que la carbonatación va penetrando desde la cara exterior hacia adentro (mayor tiempo de exposición al CO₂), va variando la magnitud. De hecho, se reportan valores de entre -550 y -600 mV, para la parte más externa de las zonas carbonatadas, y con variación en profundidad hacia valores menos negativos, hasta alcanzar los valores que son equivalentes a las muestras no carbonatadas, en las zonas no afectadas por la carbonatación.



Figura 3.31. Muestra de concreto durante el ensayo de potencial de media celda.

e) Ensayo de impedancia electroquímica

En las Figs. 3.32, 3.33 y 3.34 se muestran los resultados de los ensayos electroquímicos de impedancia y en este caso se presentan respectivamente los diagramas de Nyquist y Bode.

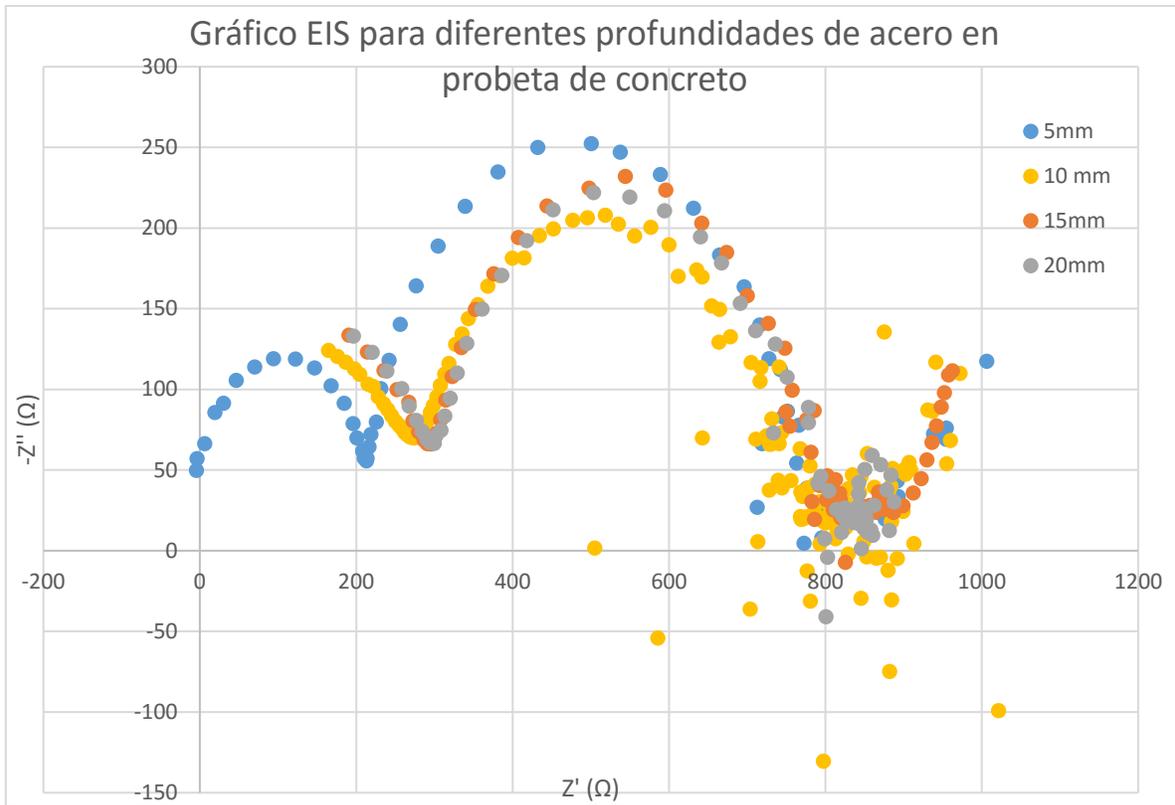


Figura 3.32. Diagramas de Nyquist donde se muestran los valores de impedancia para el espécimen de 33 días de carbonatación a diferentes profundidades.

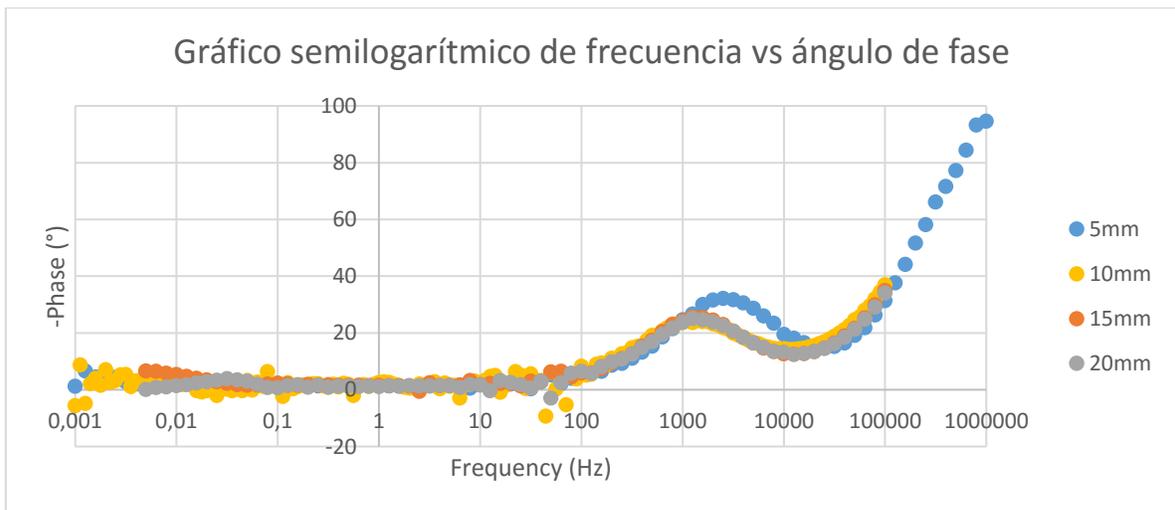


Figura 3.33. Valores de impedancia para el espécimen de 33 días de carbonatación a diferentes profundidades.

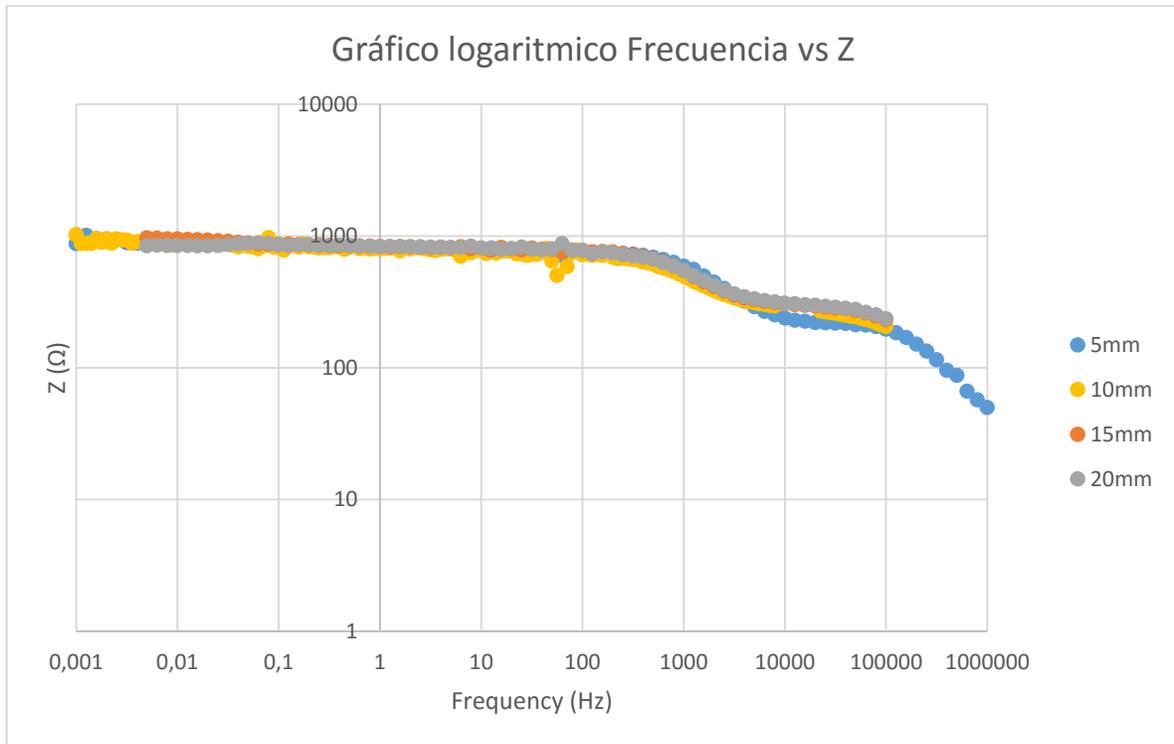


Figura 3.34. Gráfico de Bode de valores de impedancia para el espécimen de 33 días de carbonatación a diferentes profundidades.

En el gráfico de la Fig. 3.32, del espectro del diagrama de Nyquist, se observa el semicírculo bien definido para la muestra de profundidad de 5 mm, característico de las altas frecuencias, y una capacitancia simple, comportamiento clásico de estas mediciones reportadas en la bibliografía [Her19]. Sin embargo, a medida que se profundiza (10 mm, 15 mm y 20 mm) no es tan clara la curvatura. A pesar de eso si se mira un desplazamiento hacia la derecha de las curvaturas, hacia valores de mayor resistividad, esto posiblemente se relacione con una mayor resistencia del concreto por estar a mayor profundidad, y también por el menor grado de carbonatación alcanzado. Otro aspecto relacionado con la forma y tamaño del semicírculo, son los valores bajos de amplitud, lo que sugiere baja resistencia a la difusión de los iones a pesar de presentar alto grado de carbonatación y sugiere que en este tipo de concreto binario, la porosidad no disminuye con la carbonatación, aspecto que resulta coincidente con los valores de propiedades mecánicas obtenidas.

Lo que no está muy bien definido, es la línea recta que se reporta, debería aparecer a bajas frecuencias, y más bien es seguido por un semicírculo lo que se relaciona con el daño que ya está sufriendo la varilla metálica por efecto de la corrosión.

A manera de resumen, con respecto a los ensayos electroquímicos, se puede señalar que los ensayos de potencial de media celda muestran un incremento a potenciales más negativos, a medida que presenta mayor tiempo de carbonatación asociado a una mayor prospección a que ocurra la corrosión en la varilla metálica, como consecuencia de la pérdida de pasividad del acero. En este tipo de ensayo solo se obtiene la tendencia a corroerse, lo que claramente se evidencia en los gráficos obtenidos

experimentalmente y muy coincidentes con lo esperado, pero no establecen si efectivamente se está dando o a qué velocidad se está desarrollando un proceso corrosivo de la varilla.

Con lo que respecta a los ensayos potencioestáticos en los cuales se pudo obtener las curvas de polarización y la extrapolación de Tafel, los resultados son muy concordantes con respecto a la afectación producida por la carbonatación en componentes cementicios, ya que los resultados muestran que las velocidades de corrosión disminuyen al aumentar la profundidad de ubicación de las varillas en probetas carbonatadas. Visto de otra forma un mayor grado de carbonatación implica una mayor afectación sobre la pasividad del refuerzo metálico. Aunque estos resultados son buenos, desde la perspectiva de valorización de la tendencia a la corrosión en el refuerzo metálico, hay mucho debate en la comunidad científica sobre un valor certero de velocidad de corrosión, ya que algunas investigaciones muestran mucha variabilidad entre los resultados de las diferentes pruebas [Her19], [Ved11]. De hecho, existen muchos factores que pueden intervenir en que el proceso corrosión se desarrolle como puede ser el tipo de cemento, relación agua cemento, difusión del oxígeno, grado de humectación, resistividad, etc.

Para el caso de los valores de impedancia, aunque se obtuvo una forma general que muestra el comportamiento electroquímico cercano a los revisados en la bibliografía, al analizar las varillas que están a mayor profundidad, se obtienen respuestas no tan claras como la obtenida para las varillas ubicadas a 5 mm. Esto puede deberse a la relación de área entre del contraelectrodo y de la varilla, por lo que, en futuras determinaciones, sería importante incrementar las áreas del mismo y que pueda tener una relación de área de al menos 10.

f) Pruebas no destructivas

Para las pruebas no destructivas con la técnica de radiografía con rayos X (RX) digital y de escaneo gamma (GS), se prepararon probetas diferentes a las que se utilizaron con los otros ensayos, como se observa en la siguiente Fig. 3.35. La razón es que se quería evaluar, en primer lugar, la sensibilidad de los estos métodos no destructivos para detectar variaciones de masa superficial en el elemento metálico, debido a corrosión inducida en este refuerzo. En efecto, las probetas usadas anteriormente, formadas con material concreto y refuerzos metálicos constituidos por cinco varillas (Fig. 3.4) o



Figura 3.35. Especímenes de cemento reforzado para las mediciones no destructivas.

cuatro varillas (Fig. 3.10), no facilitaban la exploración mediante la técnica RX o GS, pues la presencia contemporánea de varios elementos metálicos y la no homogeneidad de la matriz de conglomerados, creaba ulteriores dificultades para los propósitos de esta exploración.

Para aumentar la homogeneidad del material en examen y contemporáneamente asegurar la presencia de una clara discontinuidad de masa en el interior, se seleccionaron especímenes de cemento con un refuerzo metálico constituido por una varilla de acero. Para el ensayo de GS se preparan las cinco probetas de Fig. 3.35 usando cemento hidráulico y una varilla de 1 cm de diámetro. Se aplicaron diferentes condiciones de corrosión de los elementos metálicos, preparando los siguientes especímenes:

- 1) uno con la varilla sin corrosión;
- 2) uno con la varilla cubierta de una pátina de laminación, tal como se encuentra en estado de suministro;
- 3) tres con varillas que se limpian y luego se exponen a condiciones de corrosión por inmersión en una solución salina al 3% durante un periodo de dos semanas; finalizado ese periodo se extraen, se lavan para eliminar los residuos de solución salina y se secan.

Sucesivamente se procedió a la elaboración de las probetas de cemento operación que se realizó con mucho cuidado en procura de no desprender la capa oxidada para el caso de las probetas con corrosión inducida. Las probetas se dejaron en curado por 28 días y luego se marcaron para establecer la posición donde se aplica un barrido transversal con la fuente gamma.

Para la selección del cemento, las especificaciones de Costa Rica acerca de los requisitos que los cementos hidráulicos deben de cumplir, siguen lo expuesto en el reglamento técnico nacional RTCR 479:2015, el cual indica los requerimientos para los cementos hidráulicos que son comercializados en el mercado nacional. Actualmente se cuentan con 6 tipos de cemento (familias) como se muestra en la Tabla 3.10. El cemento hidráulico utilizado para este estudio fue el MP/A-28, manteniendo una relación agua cemento de 0,57 donde la categorización A indica que contiene entre un 80-96% de

Tabla 3.10. Tipos de cementos hidráulicos.

Tipo I	Cemento Portland (CPO)
Tipo ME	Cemento hidráulico con Escoria de Alto horno
Tipo MF	Cemento modificado con humo de sílice
Tipo MP	Cemento modificado con puzolanas, ceniza volante o esquisto
Tipo MC	Cemento hidráulico modificado con caliza
Tipo MM	Cemento hidráulico modificado mixto

Fuente: INTECO 06-11-15 -2015

contenido de Clinker y entre un 20-4% de puzolanas (material arcilloso que mejora las reacciones químicas secundarias), y la resistencia mínima a la compresión del material aglutinante será de 28MPa a 28 días de hidratado el material. Para la elaboración de los especímenes en estudio se procedió a realizar un diseño de mezcla de cemento hidráulico, basado en lo expuesto en el ACI 211.1 (American Concrete Institute) por volúmenes absolutos.

Una vez preparadas, las probetas se someten a pruebas no destructivas. Inicialmente se desarrollan inspecciones de radiografía digital de RX, con el propósito de determinar la presencia de eventuales defectos en las piezas, imperfecciones, claras variaciones de densidad u otras anomalías. Se usa un equipo de radiografía digital Yxilon que ha sido adquirido recientemente por la Escuela de Ciencia e Ing. de Materiales. Los parámetros de operación del equipo son, distancia empleada entre la fuente y el espécimen de 70 cm y fuente de pulsos de potencial constante e igual a 270 KVA.

La Fig. 3.36 muestra una radiografía digital de una de las muestras de cemento hidráulico con la varilla metálica de refuerzo. La Fig. 3.37 brinda la radiografía del mismo espécimen, en presencia de unos indicadores de doble hilo con los cuales se puede comparar la intensidad radiográfica registrada. La parte más clara que se observa en la imagen (línea vertical) corresponde a la varilla de acero y las otras regiones son del cemento hidráulico. Lo que se buscaba analizar era si se podía estimar alguna especie de alteración en la interfaz entre la superficie de la varilla y el concreto, sin embargo, es estas imágenes no se aprecia que haya algún grado de deterioro entre el metal y el material circunstante.

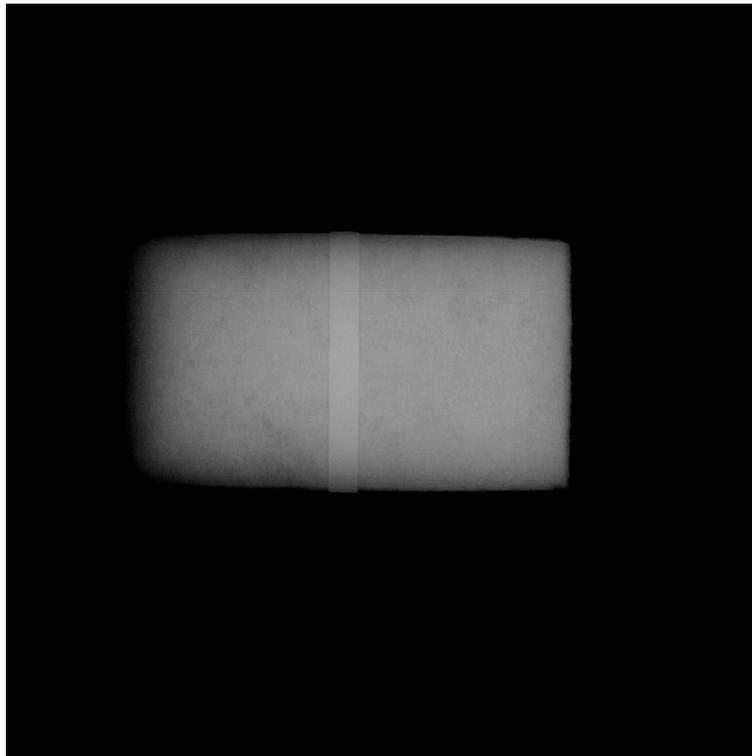


Figura 3.36. Imagen radiográfica digital de una muestra de cemento hidráulico con varilla de refuerzo.

Sucesivamente, las probetas se caracterizan mediante pruebas con escaneo gamma usando el método directo. Los experimentos hacen uso además de técnicas de medición digital mediante el software LabVIEW, el cual controla el movimiento de la muestra en el equipo de medición y además adquiere y procesa la señal eléctrica que emiten los sensores de centelleo del sistema.

Paralelamente, analizando también los datos de las radiografías digitales, se verifica si el equipo de

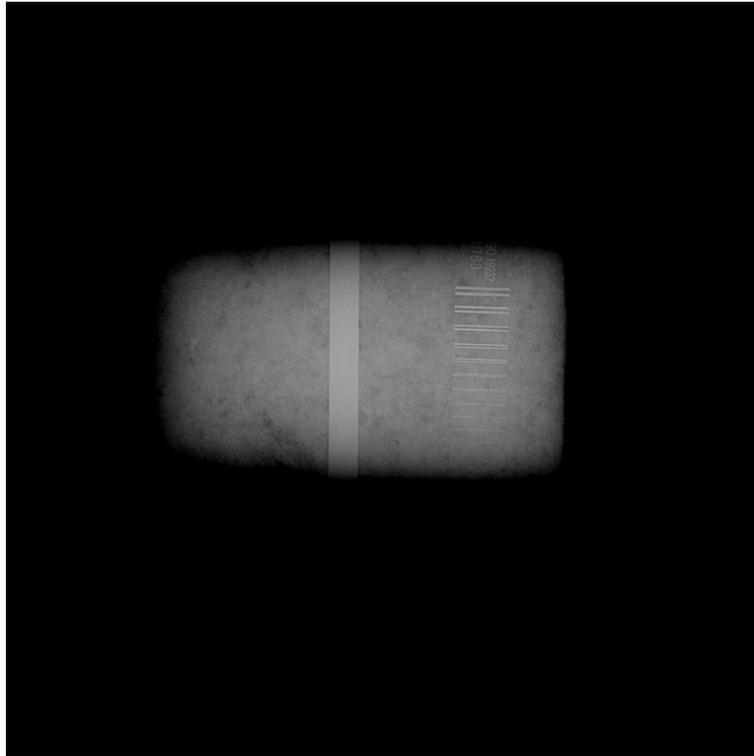


Figura 3.37. Imagen radiográfica digital anterior con presencia de indicadores de intensidad radiográfica.

medición por escaneo gamma es sensible a los cambios de densidad, por ejemplo, aquellos presentes en las interfaces de separación entre la barra y el cemento hidráulico. Los cinco especímenes elaborados de cemento hidráulico reforzado y usados en este ensayo son cinco, en particular: a) muestra 1, sin corrosión; b) muestra 2, grado de corrosión 2; c) muestra 3, grado de corrosión 3I; d) muestra 4, grado de corrosión 3II; e) muestra 5, grado de corrosión 3III.

Para el trabajo experimental de medición con radiación gamma, se usan los siguientes componentes del sistema de medición:

- a) 1 unidad de adquisición de datos, marca Force Technology DS1;
- b) 1 detector de centelleo tipo 551551 NaI(Ti);
- c) 1 cable de transmisión (conexión entre la unidad de adquisición de datos y el detector de centelleo);
- d) 1 unidad de control o PC;
- e) 1 fuente de radiación gamma de Cesio-137 con una actividad de 25 mC;
- f) 1 colimador de fuente con una apertura cilíndrica de 3 mm y 47 mm de espesor;
- g) 1 colimador de detector con una apertura (diámetro) cilíndrica de 9 mm y un espesor efectivo de 40 mm.

La Fig. 38 muestra el sistema de radiación por escaneo gamma (GS) con un espécimen durante la actividad de medición experimental. Para cada medición se registra la distancia entre los extremos de la muestra y su posición en el plato circular que la sostiene, usando como referencia las líneas de 0°

y 90° marcadas en cada probeta. Para todas las mediciones, la distancia entre el colimador de la fuente de Cesio 137 y el colimador del detector de centelleo es constante e igual a 12.5 cm.

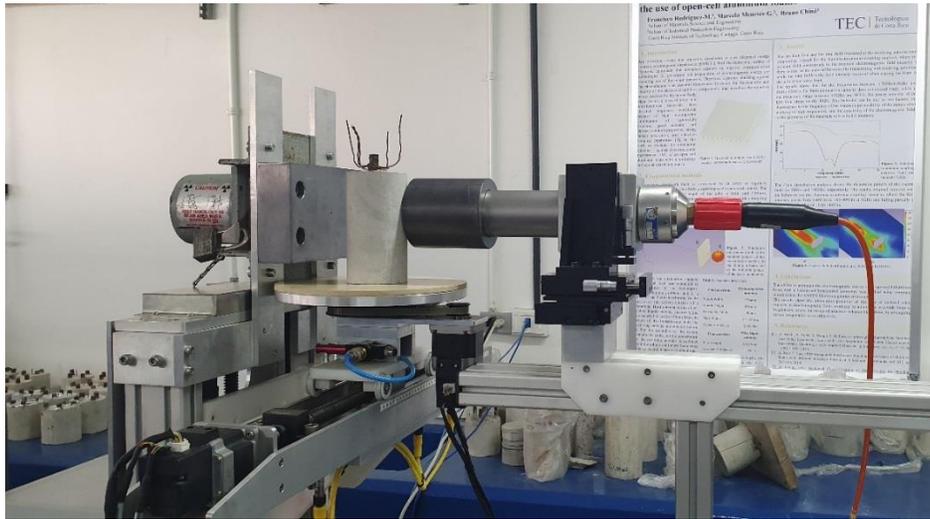


Figura 3.38. Sistema de medición GS para ensayos no destructivos de las probetas de cemento hidráulico reforzado.

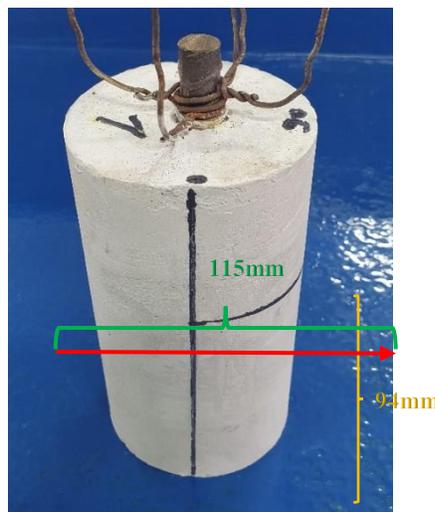


Figura 3.39. Indicaciones geométricas de referencia para las mediciones de los especímenes.

La configuración anterior da un total de 81 puntos de medición por los dos perfiles, que están separado uno del otro por un desplazamiento angular de 90°. Todos los perfiles se miden a una altura de 94 mm desde la base inferior de cada probeta, abarcando la totalidad del diámetro del espécimen más una cierta distancia que se extiende un poco de la interfaz material – aire externo (Fig.3.39).

Los resultados de la mediciones mediante técnicas de GS se brindan en los graficos de las Figs 3.40, 3.41, 3.42, 3.43 y 3.44, para los perfiles analizados a 0° y 90° de cada probeta. Los graficos trazan las mediciones de la atenuacion de la radiacion gamma, promediada en cada punto del perfil del especimen en examen.

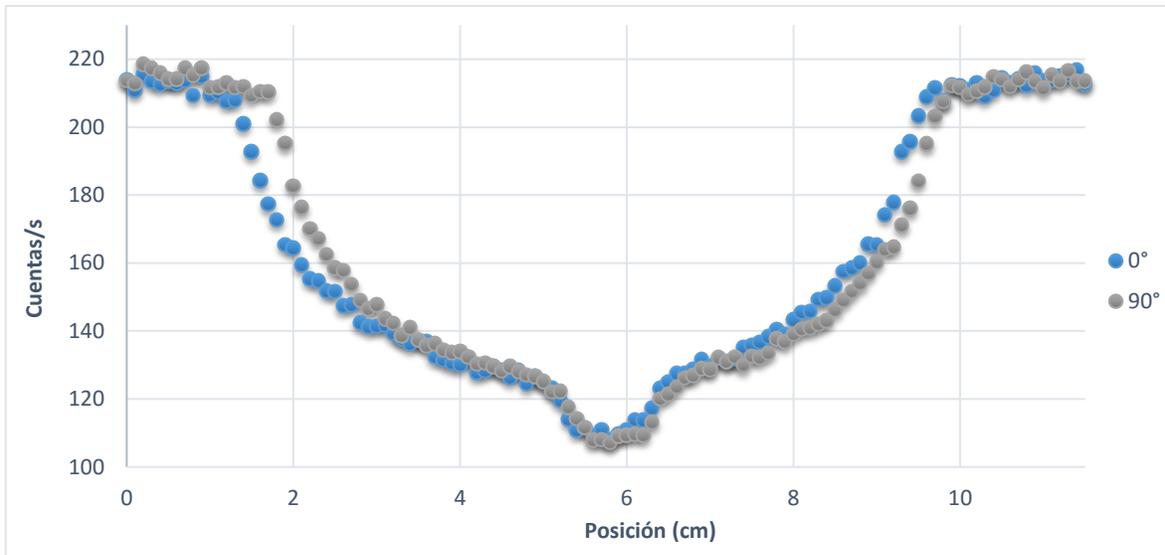


Figura 3.40. Mediciones GS promediadas para la muestra 1.

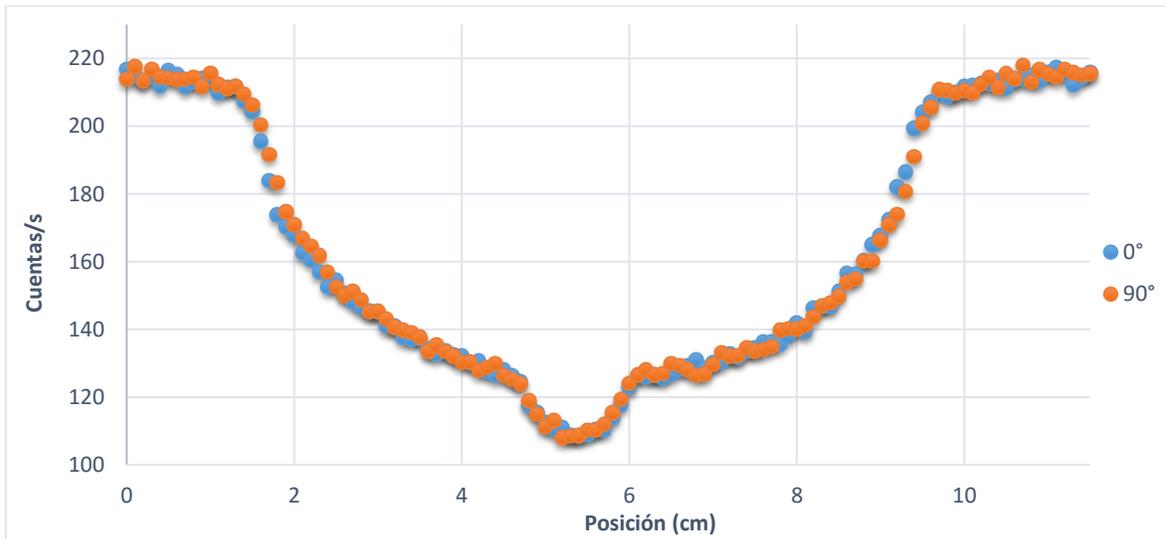


Figura 3.41. Mediciones GS promediadas para la muestra 2.

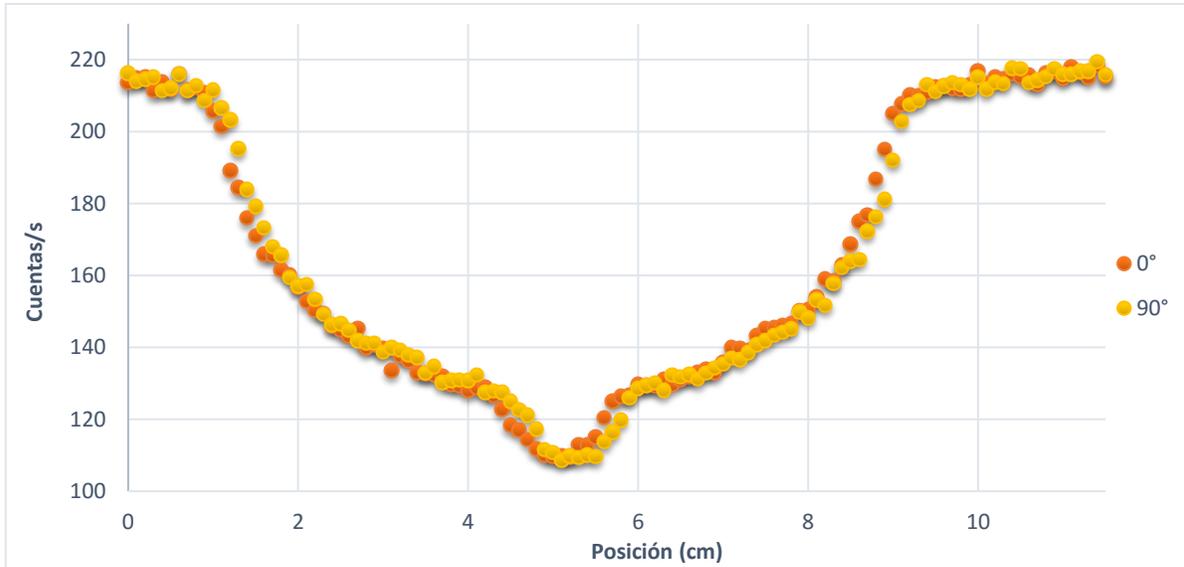


Figura 3.42. Mediciones GS para la muestra 3I.

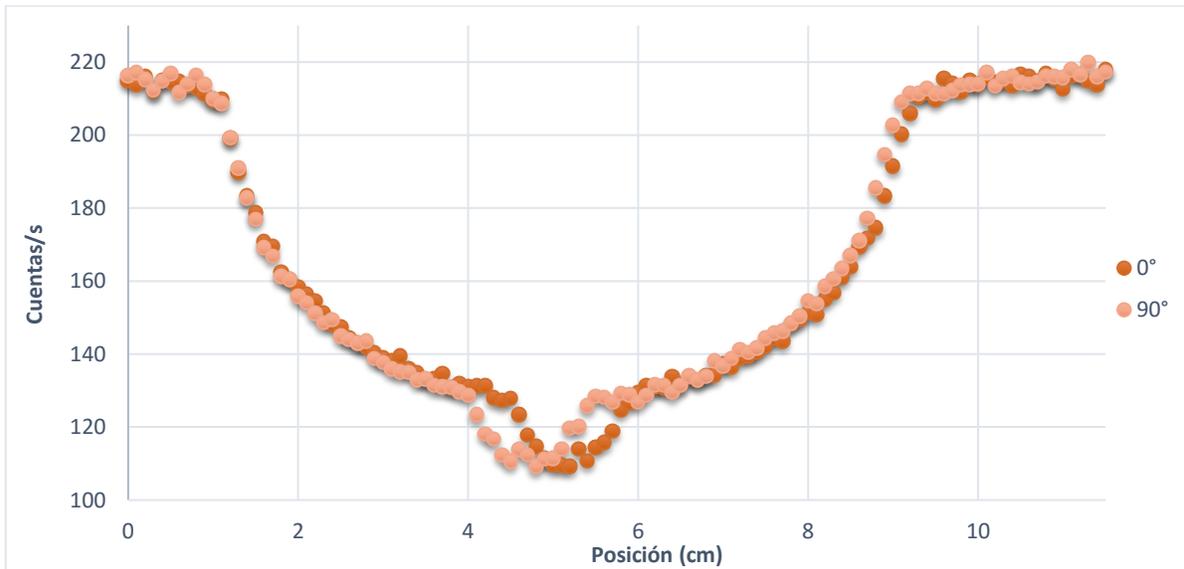


Figura 3.43. Mediciones GS para la muestra 3II.

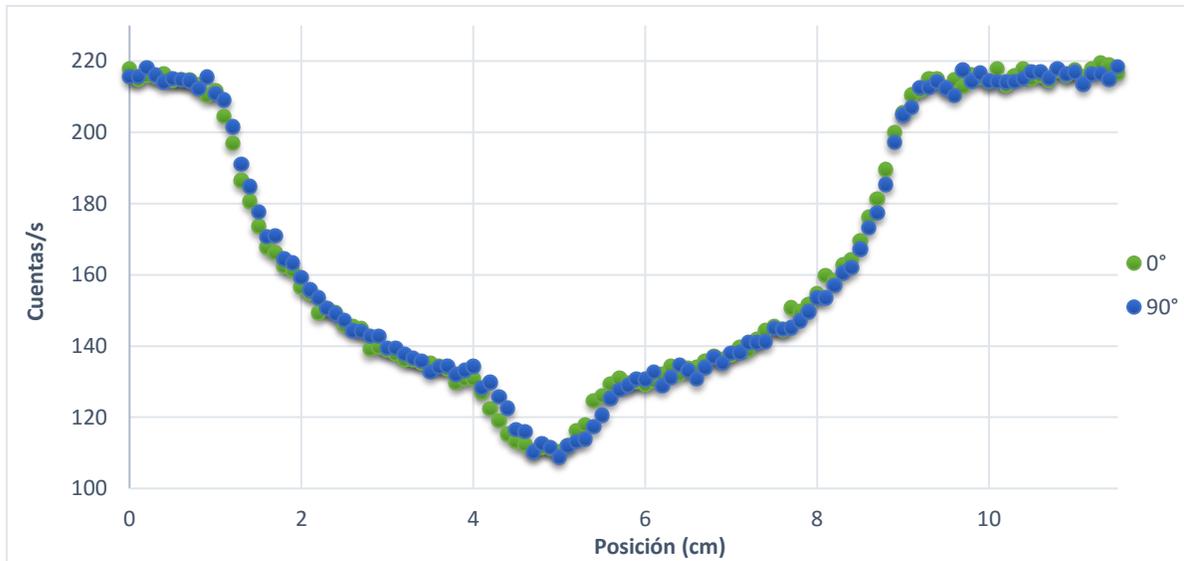


Figura 3.44. Mediciones GS para la muestra 3III.

Los resultados de la caracterización con GS evidencian cambios de la atenuación de la radiación gamma, transversalmente, a lo largo del diámetro de la muestra igual a 10 cm. Fundamentalmente se observan tres regiones macroscópicas del cambio de las cuentas/s detectadas por el sistema de registro de centelleo.

En la región central se determina claramente la presencia de la varilla metálica, de diámetro 1 cm, centrada aproximadamente en la posición igual a 5 cm del sistema de referencia del barrido GS. Vale recordar que la técnica de radiación gamma se basa en la relación aproximada de atenuación de los rayos que, emitidos por la fuente radiactiva, atraviesan la muestra. La atenuación de rayos perfectamente colimados que inciden sobre la superficie de la muestra se expresa por la siguiente ley de Beer-Lambert [CDM18], [Dtm18]:

$$I/I_0 = e^{-\mu_l t} \quad (3.2)$$

dónde

I = intensidad del haz de radiación después de pasar a través de la muestra

I_0 = intensidad del haz de radiación sin pasar a través de la muestra

μ_l = coeficiente de atenuación lineal de la muestra (cm^{-1})

t = grosor de la muestra (cm)

e = base logarítmica natural

I e I_0 se pueden medir durante el experimento, mientras que μ_l se expresa mediante la ecuación:

$$\mu_l = \mu_m \times \rho \quad (3.3)$$

con:

μ_m = coeficiente de atenuación de la masa de la muestra (cm^2/g)

ρ = densidad de la muestra (g/cm^3)

En el caso en examen, la radiación gamma incidente cruza los especímenes de cemento hidráulico con refuerzo metálico a lo largo de trayectorias con longitudes variables, representadas por espesores

t variables que ocasiona la geometría cilíndrica (Figs. 3.38 y 3.39). Además, los cambios de densidad ρ tienen una influencia directa en la medición de la atenuación, de acuerdo a las Ecs. 3.2 y 3.3. Cuando la medición se realiza en frente de la varilla metálica, la atenuación es mayor por el dúplice efecto de mayor espesor y mayor densidad, y por lo tanto se detecta un valor menor de intensidad de radiación. Debido a que el haz de radiación no es puntual, cuando se miden en correspondencia de cambios abruptos de espesor o como en este caso de densidad (interfaz metal-cemento hidráulico), la señal que se registra muestra una variación gradual, por lo cual el efecto de la varilla se repercute en áreas mayores de su diámetro, es decir superiores a 1 cm, de acuerdo a todos los perfiles medidos de Fig. 3.40 hasta 3.44.

Partiendo del centro y hacia la periferia del espécimen, existe una segunda región de largo aproximadamente igual a 3 cm, en ambos lados, que caracteriza la región intermedia del cemento hidráulico. En esta región se pueden asumir casi constantes la densidad del cemento hidráulico y el correspondiente valor de coeficiente de atenuación de la masa. Por lo tanto, el efecto de la variación de la atenuación se debe ahora a la variación del espesor t , que varía entre un valor igual al radio del cilindro ($R = 5$ cm) en el centro y 0 en la periferia. De acuerdo a los resultados registrados, se evidencia claramente el característico patrón exponencial descrito por la Ec. 3.2, en función del cambio de espesor t , que cuando decrece origina una disminución de la atenuación. Consecuentemente, el sensor de centelleo detecta un aumento del valor de cuentas/s de radiación, para un perfil que va desde el centro hasta la superficie exterior de la muestra.

La tercera región, que se refiere a la interfaz cemento hidráulico-aire, se ubica a 5 cm del centro de la muestra. También en este caso, la transición entre cemento hidráulico y aire no es neta, pues el haz de medición no es puntual y por lo tanto existe un cambio difuso en la atenuación de la radiación. Como evidencian todos los gráficos, cuando el haz es completamente en el aire, se registra un valor cercano a 220 cuentas/s, que contrasta con el valor de casi 110 cuentas/s para la varilla de acero.

En el caso de la interfaz metal-cemento hidráulico, los valores registrados no permiten, con un primer análisis, detectar una presencia neta de variaciones de masa por el fenómeno de corrosión. Para el futuro se sugiere realizar un análisis de datos más específico.

4. VALIDACION DEL MODELO COMPUTACIONAL

4.1 Análisis de los resultados del trabajo experimental de laboratorio

La primera actividad consiste en analizar los datos experimentales del capítulo 3, en particular los perfiles de carbonatación y corrosión y otros resultados conseguidos con el trabajo experimental de laboratorio, con el propósito de poder validar el modelo computacional. El análisis se relaciona con las propiedades del concreto reforzado ensayado, con las propiedades físico-químicas determinadas en laboratorio y con las mediciones electroquímicas. Aspectos importantes a considerar son las condiciones del proceso de carbonatación en la cámara de carbonatación acelerada y la sucesiva corrosión del refuerzo metálico.

Otra información de interés es aquella generada con la modelación y la simulación preliminar del capítulo 2, respecto de algunos casos de corrosión del concreto reforzado. Allí el propósito era de modelar las ecuaciones de transporte diferencial, seleccionando las condiciones iniciales y de fronteras correctas, integrar la carbonatación del concreto y los fenómenos electroquímicos de corrosión del refuerzo metálico y sucesivamente simular algunos casos de carácter general.

Finalmente, otros elementos importantes del análisis derivan de la revisión desarrollada con el estado del arte y la investigación teórica realizada en el proyecto.

4.2 Modelación del concreto reforzado ensayado experimentalmente

Se usan las condiciones específicas del concreto reforzado ensayado experimentalmente, con el propósito de poder validar el modelo computacional. En este caso es necesario considerar los aspectos geométricos de las muestras de concreto reforzado sujetas a corrosión por carbonatación, verificar las hipótesis que están a la base del desarrollo del modelo físico-matemático del proceso, incluir los parámetros del modelo, el sucesivo acoplamiento de determinados fenómenos físico-químicos, tipo y valor de las condiciones de borde e iniciales necesarias para obtener la solución numérica.

4.2.1 Geometría de la muestra

La Fig. 4.1 brinda la geometría de la sección rectangular de la muestra de concreto reforzado ensayados experimentalmente, para las cuales las dimensiones relativas y el proceso de fabricación han sido descrito anteriormente en los párrafos 3.2.1 y 3.2.2. En la parte superior de la figura se muestra una vista vertical de la muestra, donde se indica la sección expuesta de 50 mm de altura de la barra metálica de largo total igual a 130 mm y los recubrimientos de silicona superior e inferior. La parte inferior de la figura evidencia la sección transversal en planta con la posición de las 5 varillas de acero de 10 mm de diámetro, en particular la distancia desde la superficie exterior y además una

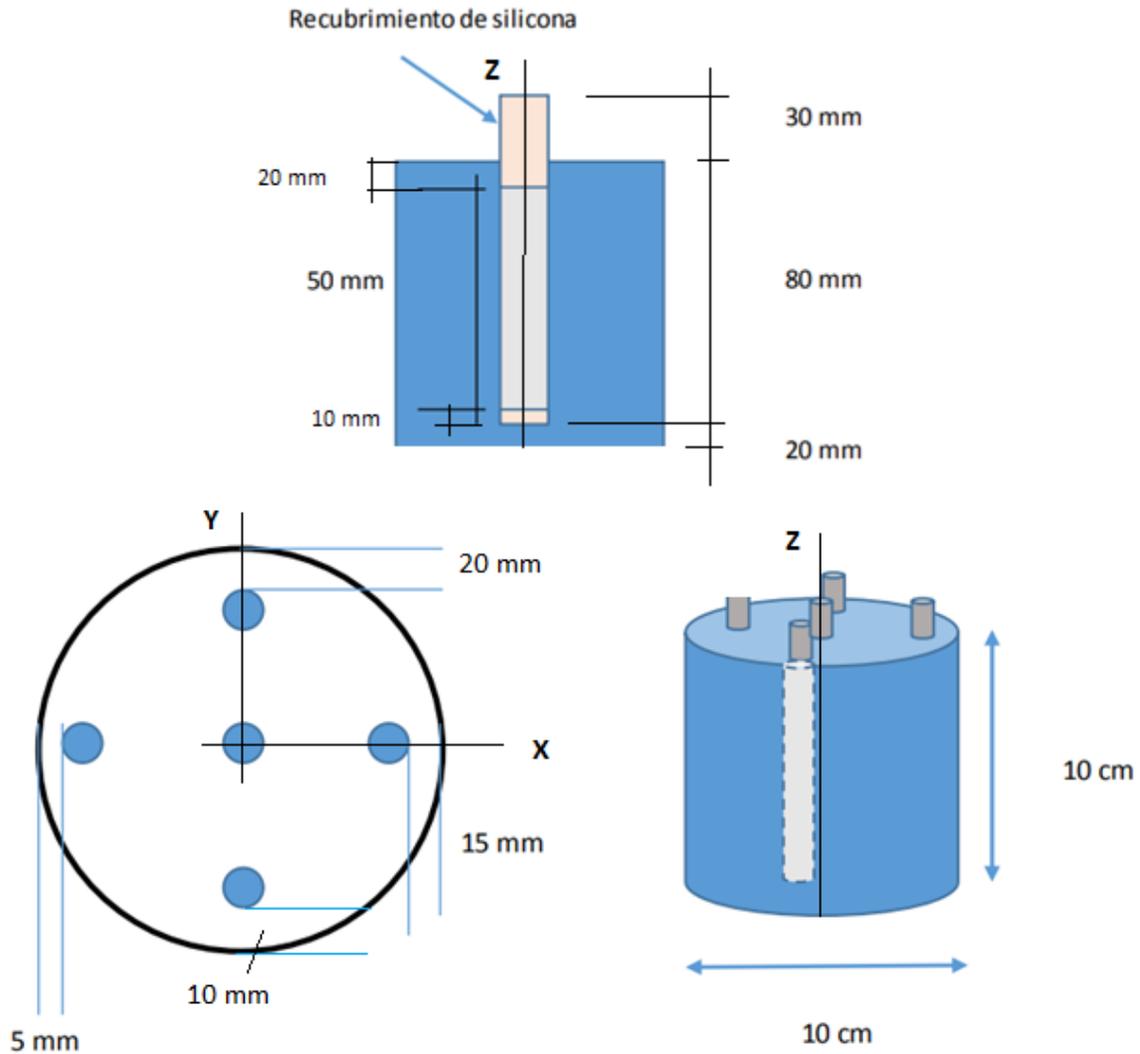


Figura 4.1. Esquema de la muestra de concreto reforzado con las barras de acero, dimensiones y orientación del sistema de coordenadas cartesianas rectangulares, x , y , z . [Fal19].

representación en tres dimensiones del sistema [Fal19]. Vale precisar que, de acuerdo a lo ensayos del capítulo anterior, se estudiará la corrosión de la muestra carbonatada por 33 días, excluyendo la varilla central de los cómputos. En la misma Fig. 4.1 se traza el sistema de coordenadas cartesianas rectangulares, x , y , z que se usa en Comsol Multiphysics para la realización del trabajo de modelación computacional en 3D.

4.2.2 Hipótesis del modelo

Asumiendo las condiciones del trabajo experimental del capítulo 3, se aplican sucesivamente las hipótesis del modelo de carbonatación y corrosión de acuerdo a lo precisado en precedencia en el párrafo 2.2. El modelo considera condiciones estacionarias, isotérmicas a 25 °C y con valores de

presión iguales a la atmosférica. Seguidamente se implementan los valores de borde e iniciales para el modelo de corrosión inducida por el proceso de carbonatación. En particular las condiciones de borde e iniciales deben ser fijadas para modelar los fenómenos de transporte difusivo de las especies químicas agresivas en el concreto poroso, saturado parcialmente, y para el estudio de los mecanismos de corrosión electroquímica de las barras de acero.

Para la modelación de los fenómenos de transporte del O_2 gaseoso se fija la concentración del gas O_2 en los bordes de la muestra de concreto reforzado igual a 8.58 mol/m^3 , valor que corresponde a un volumen parcial de oxígeno gaseoso de 21% en la atmosfera de la cámara de carbonatación, asumiendo el gas con comportamiento ideal, a una temperatura de 298.15 K y una presión atmosférica de 101.325 kPa. Con excepción de las superficies metálicas expuestas, donde se desarrollan las reacciones de reducción del oxígeno, todas las restantes paredes se consideran impermeables al O_2 .

Usando la correlación de Papadakis *et al.* [Pap91b], el medio poroso presenta un valor de porosidad constante de 0.25 y una saturación de agua constante e igual a 0.27, valores que se calculan para un concreto carbonatado con relación agua/cemento igual a 0.50 y humedad relativa de 65%, correspondiente a la humedad en la cámara de carbonatación. Para el transporte por difusión del oxígeno, se tiene en consideración que el O_2 se desplaza principalmente en la fase gaseosa de los poros. Se puede calcular el coeficiente de transporte efectivo usando otra correlación de Papadakis *et al.* [Pap91b] en función de la porosidad y de la humedad relativa anteriores. De acuerdo a estos valores, el coeficiente de difusión del oxígeno resulta ser de aproximadamente $1.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Para los fines de cálculo numérico del modelo, se considera de 8.58 mol/m^3 la concentración inicial del oxígeno en el dominio computacional.

En el caso del estudio de los mecanismos de corrosión, se asume que el concreto es un medio electrolítico con conductividad eléctrica efectiva de 0.005 S/m [Cao14]. Para el refuerzo, se modelan solamente cuatro varillas, en sintonía con el trabajo experimental que genera mediciones electroquímicas eliminando la barra de refuerzo central. En el modelo, siendo constante la conductividad eléctrica, se puede usar la interfaz de distribución de corrientes secundaria para la resolución del potencial eléctrico del electrolito. Con excepción de las regiones expuestas de del metal, se impone que todas las restantes superficies son aisladas eléctricamente, es decir la proyección del vector densidad de corriente en una dirección normal a la superficie es nula, sea en el dominio del electrolito que en aquel del electrodo metálico sólido. Sucesivamente se desprecia el cálculo de la corriente eléctrica en los dominios volumétricos metálicos, hipótesis muy común en estos tipos de sistemas electroquímicos, siendo la conductividad del metal mucho mayor que la del electrolito.

4.2.3 Cinética de las reacciones electroquímicas

Parte fundamental para la validación del modelo es la definición de la cinética de las reacciones electroquímicas en las superficies de los electrodos, usando los parámetros experimentales de las ecuaciones de Tafel, medidos con las pruebas de laboratorio descritas en el capítulo 3. En efecto las actividades experimentales llevadas a cabo para el proceso de carbonatación y sucesiva corrosión del concreto reforzado han permitido obtener una serie de datos experimentales de suma importancia para el estudio de este proceso.

Primeramente, los datos de la Tabla 3.8 y de la Fig. 3.28, que se refieren al avance del frente de carbonatación en el tiempo medido con el uso del indicador fenolftaleína, confirman que el mecanismo de carbonatación modifica el pH de las muestras de concreto, en cuanto las reacciones de carbonatación cambian el ambiente de básico a ácido en la región carbonatada. Los resultados anteriores muestran que los ensayos experimentales realizados en cámara de carbonatación acelerada han sido muy efectivos para crear las condiciones de desarrollo de las reacciones químicas de carbonatación en las muestras, dentro de los tiempos de proceso estimados. Considerando que el valor experimental se obtiene registrando la profundidad indicada por la sustancia fenolftaleína, con la cual se impregna la muestra, de la Tabla 3.8 se obtiene que el valor medio de la profundidad de carbonatación para la muestra carbonatada de 33 días es de aproximadamente 18 ± 1 mm.

También las técnicas de medición electroquímicas aplicadas han sido muy útiles para la obtención de los datos experimentales requeridos por el modelo. Para la misma muestra con tiempo de carbonatación de 33 días, la Tabla 3.9 reporta los valores del ensayo de polarización para las cuatro varillas colocadas a diferentes profundidades en el espécimen de concreto reforzado. El análisis de los valores obtenidos con esta prueba indica que a medida que la carbonatación es más intensa, como ocurre con las varillas que se encuentra a 5 mm y 10 mm desde la superficie externa, los potenciales de corrosión son más negativos y la intensidad de corriente presenta valores más grandes. En cambio, para las varillas colocadas a 15 mm y 20 mm de profundidad los resultados son muy similares entre sí, evidenciando que el metal mantiene aún un cierto grado la pasividad.

A partir de los valores de potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión, pendientes anódicas y catódicas de la curva de Tafel reportados en la Tabla 3.9, se pueden estimar las corrientes de intercambio anódicas y catódicas [Jon92] que interesan las varillas metálicas de la muestra de concreto reforzado. La corriente de intercambio i_o para la oxidación del hierro se obtiene extrapolando la curva de Tafel anódica hacia el valor del potencial de equilibrio del hierro (- 0.631 V vs electrodo de Ag/AgCl en solución 1M de KCl a 25 °C). Análogamente, para la reducción del oxígeno, la corriente de intercambio se determina extrapolando la curva de Tafel catódica hacia el valor del potencial de equilibrio del oxígeno (1.007 V vs electrodo de Ag/AgCl en solución 1M de KCl a 25 °C). En Tabla 4.1 se brindan los valores de la densidad de corriente de intercambio i_o , respectivamente de oxidación y reducción, calculados para las cuatro barras de acero del concreto. Sucesivamente, los valores de i_o y las pendientes de las curvas de Tafel, ambos determinados a partir

Tabla 4.1. Valores de la corriente de intercambio de oxidación del hierro y de reducción del oxígeno, para las varillas del concreto reforzado de la muestra con 33 días de carbonatación, mediante ensayos de polarización (el potencial de corrosión E_{corr} se mide con respecto a un electrodo de Ag/AgCl saturado, a 25°C).

Muestra	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	b_a (V/dec)	b_c (V/dec)	i_o de oxidación de Fe (A/cm ²)	i_o de reducción de O ₂ (A/cm ²)
33-5 mm	-0,6507	9,1468E-06	0,92964	-0,91109	0.1017 E-04	0.1308 E-06
33-10mm	-0,6051	7,5005E-06	0,88559	-0,82915	0.0744 E-04	0.0800 E-06
33-15mm	-0,5685	4,0430E-06	0,64922	-0,60148	0.0351 E-04	0.0089 E-06
33-20mm	-0,5239	6,4684E-06	1,0871	-0,8971	0.0541 E-04	0.1199 E-06

de los datos experimentales, se introducen en el modelo computacional para describir la cinética de los fenómenos electroquímicos que interesan las interfaces entre las varillas metálicas (electrodos) y el concreto (electrolito).

Finalmente, en el modelo se asume que las reacciones anódicas se encuentran bajo condiciones de polarización por transferencia de carga, mientras que las reacciones catódicas enfrentan simultáneamente fenómenos de sobretensión por transferencia de carga y por concentración de la especie que se reduce.

4.2.4 Malla computacional

Para obtener la solución numérica de las ecuaciones de conservación del modelo computacional desarrollado se aplica el método de elementos finitos. En la Fig. 4.2 se muestra una vista de la malla computacional de la superficie superior del espécimen estudiado, donde se puede observar el refinamiento de elementos finitos en proximidad de las varillas de acero, necesario para calcular correctamente los gradientes de las magnitudes físicas de la interfaz metal sólido-electrolito. Para el presente proceso de validación, la malla computacional tridimensional se compone aproximadamente de 2.0×10^6 elementos finitos tetraédricos y de 1.2×10^5 elementos finitos triangulares, generando un modelo con alrededor de 8.55×10^5 grados de libertad.

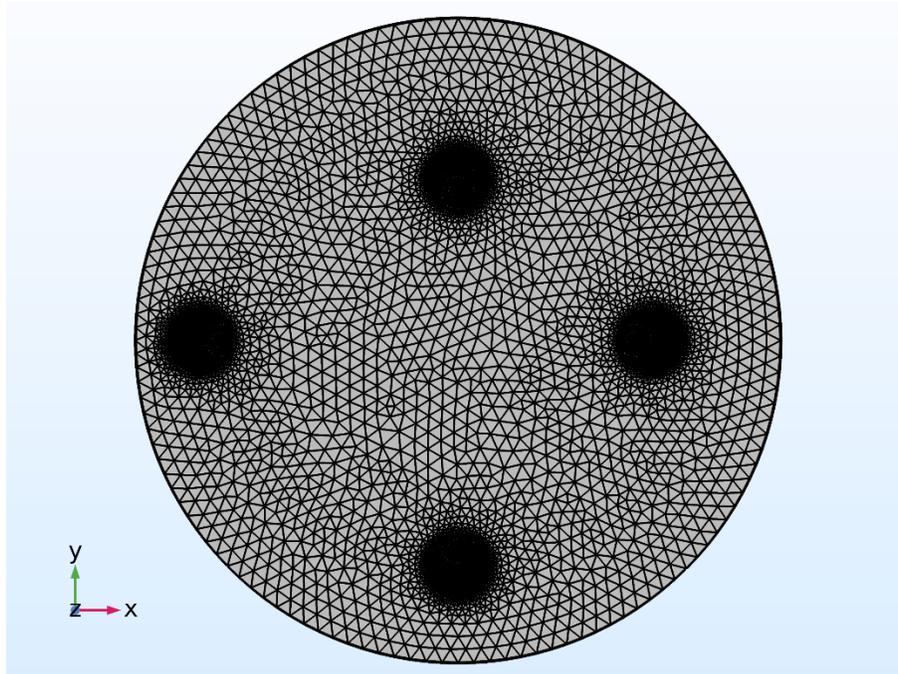


Figura 4.2. Vista superior de la malla computacional del espécimen ensayado con refinamiento en proximidad de las cuatro varillas del refuerzo.

4.3 Resultados y análisis

Analizados los perfiles experimentales de carbonatación y corrosión y reunidos todos los elementos necesarios para la modelación del concreto reforzado, se llevan a cabo las simulaciones del proceso de corrosión del refuerzo metálico. Se usa el modelo computacional preliminar descrito en el capítulo 2 y los datos del trabajo experimental del capítulo 3. En particular se consideran las propiedades del concreto reforzado ensayado, los resultados de carbonatación en cámara acelerada y las mediciones electroquímicas de la correspondiente corrosión del refuerzo.

La corrosión uniforme de las varillas de acero debido al proceso de carbonatación, el cual crea las condiciones de pH favorable para iniciar el mecanismo corrosivo, está en estrecha relación con la posición de las barras en el concreto reforzado, en particular con su distancia desde la superficie externa. En el caso de las muestras ensayadas con un tiempo de carbonatación de 33 días, siendo que la profundidad de carbonatación es de 18 ± 1 mm (Fig. 4.3), la varilla a 5 mm del exterior debería estar ya en condiciones de despasivación, las posicionadas a 10 mm y 15 mm en una situación intermedia y la barra localizada a 20 mm de la superficie, en un área donde la modificación de la alcalinidad del concreto se encuentra en su etapa inicial. En efecto la carbonatación controla la polarización anódica de las varillas, es decir el proceso de iniciación del fenómeno corrosivo. Sucesivamente, el transporte del oxígeno proporciona, en la proximidad de las regiones metálicas, la concentración de gas disuelto en el electrolito requerida para el mecanismo cinético de polarización catódica y por lo tanto determina la etapa de propagación de la corrosión metálica.

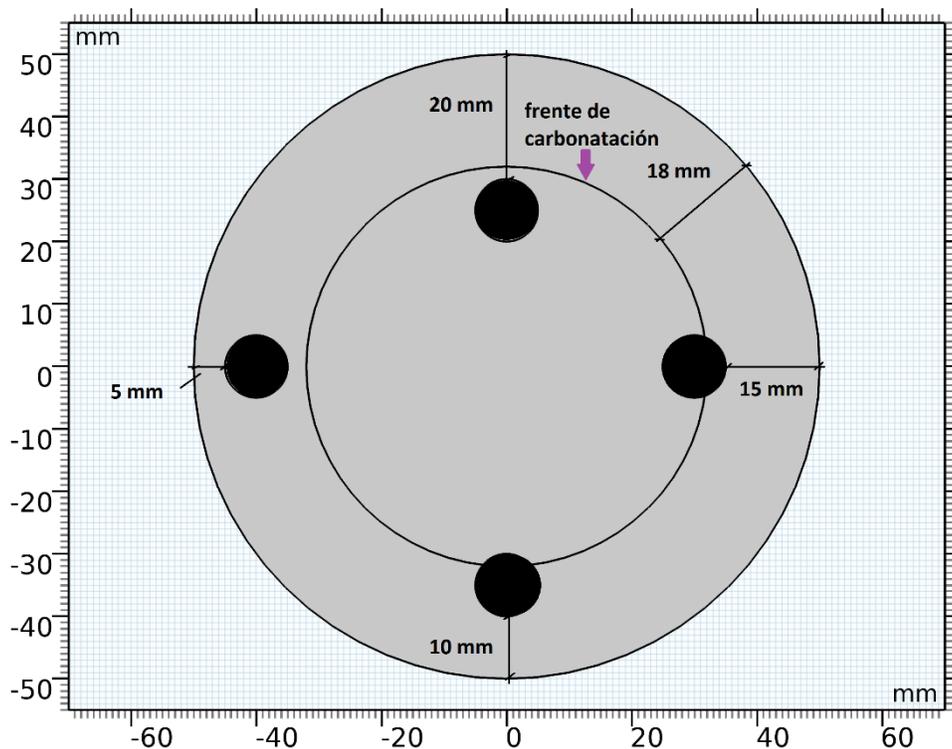


Figura 4.3. Vista superior de la muestra de concreto reforzado con las posiciones de las varillas de acero y la profundidad de carbonatación después de 33 días, igual a 18 ± 1 mm de la superficie exterior.

En la Fig. 4.4 se muestra el potencial eléctrico y las líneas de densidad de corriente del electrolito para el mecanismo de protección catódica. En este caso, cuando fluye corriente eléctrica, el concreto (electrolito) en las regiones donde las reacciones anódicas son más intensas, presenta un potencial eléctrico más positivo que el concreto en las regiones donde estas son menos intensas. Por lo tanto, cuando el hierro se oxida, los iones Fe^{++} se disuelven en el concreto cercano, mientras que los electrones de la reacción se desplazan en el metal y, en correspondencia de la región catódica, son ahora disponibles para la reacción de reducción del O_2 . En Fig. 4.4, la densidad de corriente eléctrica en el electrolito, es directamente proporcional a la diferencia de potencial eléctrico o fuerza electromotriz. Esta cantidad está dada por la diferencia entre el potencial del electrolito cercano a las regiones anódicas más intensas, menos el potencial del electrolito de aquella región donde el fenómeno corrosivo es menos intenso. Esta diferencia de potencial eléctrico permite el cálculo de la densidad de corriente en el modelo computacional, a través de la ley de Ohm dada por la Ec. 2.59.

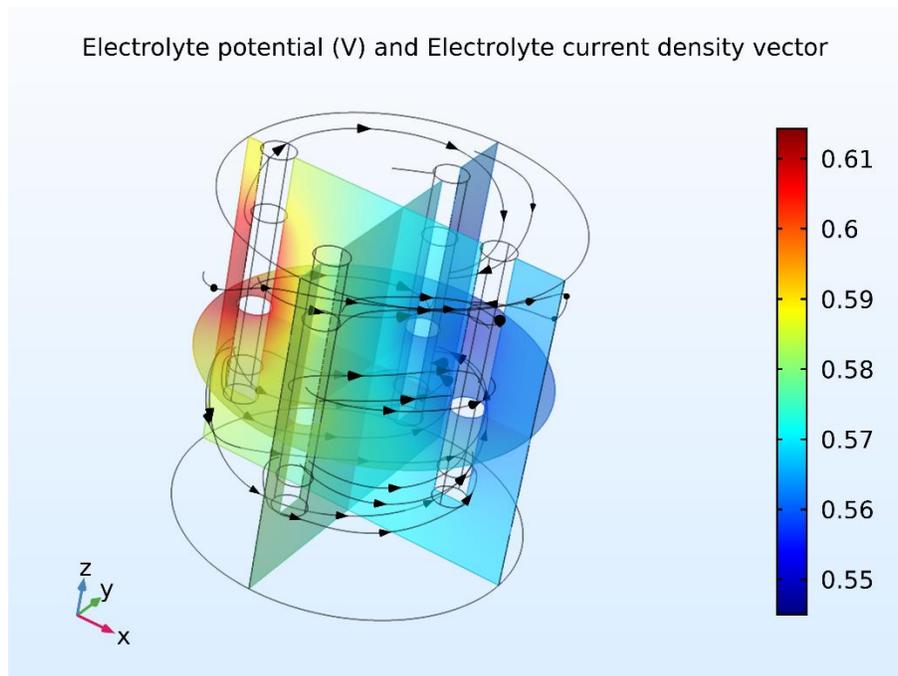


Figura 4.4. Valores de potencial eléctrico y líneas de densidad de corriente en el electrolito, para el proceso de corrosión del concreto reforzado.

Para un valor de referencia de 8.58 mol/m^3 , igual a la concentración constante de O_2 en la superficie externa del cilindro de concreto, la Fig. 4.5 muestra la distribución de O_2 en un plano horizontal que secciona el cilindro en correspondencia de la mitad de la altura ($z = 50 \text{ mm}$), en la región metálica de hierro. Se nota la disminución de oxígeno en las áreas próximas a las varillas, en particular en las regiones que miran hacia el centro, debido al consumo de O_2 por las reacciones de reducción, el cual representa un sumidero modelado por la ley de Faraday, como indicado en la sección anterior 2.3.2.

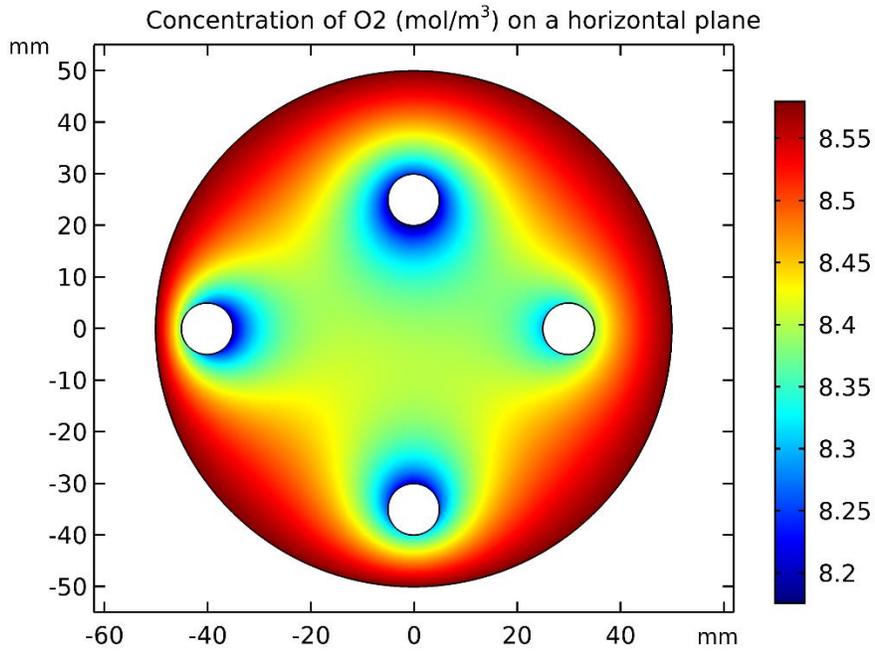


Figura 4.5. Concentración de oxígeno sobre un plano horizontal del concreto reforzado ($z = 50$ mm).

Las Figs. 4.6 muestra las líneas de la densidad de corriente en el volumen del electrolito. Se nota que en proximidad de la barra posicionada a 5 mm de la superficie exterior, en el lado negativo del eje x , la corriente eléctrica es más intensa y que la concentración de oxígeno es baja, debido al desarrollo de las reacciones de reducción que consumen O₂. Para la barra ubicada a 20 mm de la superficie

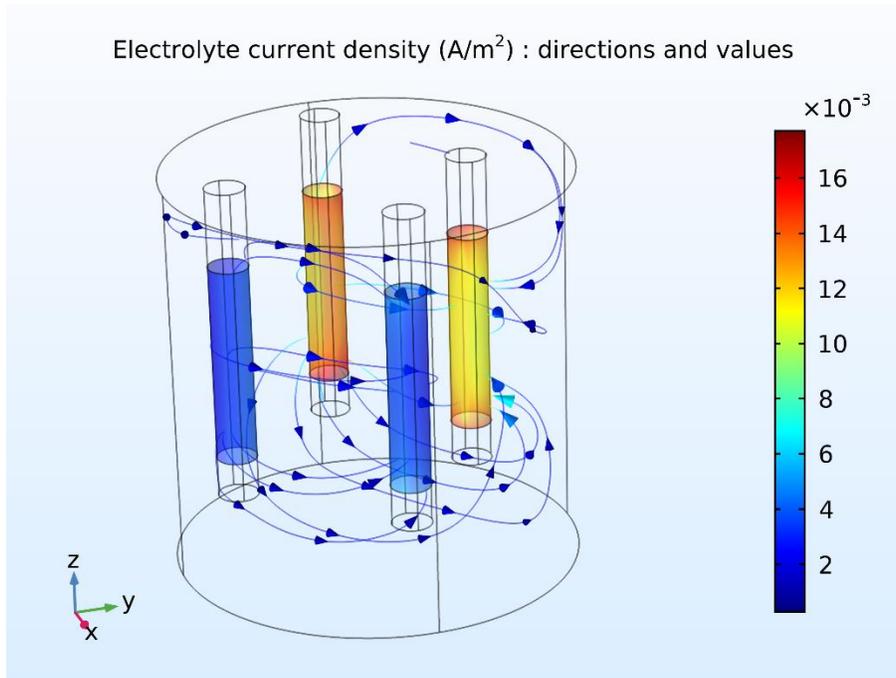


Figura 4.6. Líneas de densidad de corriente en el electrolito y valores en las fronteras de las varillas, para la corrosión metálica del concreto reforzado.

externa, en lado positivo del eje y, la concentración de O_2 es aún más baja, pues este electrodo es más distante de la periferia, donde la concentración es alta y constante.

El modelo implementa la cinética de las reacciones electroquímicas en las superficies de los electrodos mediante las ecuaciones de Tafel y desprecia el cálculo de la corriente eléctrica en los dominios volumétricos metálicos, debido a los altos valores de la conductividad eléctrica. En este caso se define nulo el potencial ϕ_s de la fase metálica y para el cálculo del sobre-potencial se usa la Ec. 2.91 anterior, obteniendo la expresión $\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} = -\phi_l - E_{eq}$. De acuerdo al trabajo experimental de mediciones electroquímicas de laboratorio, las barras metálicas puestas a diversas profundidades de la superficie exterior del concreto, presentan diferentes propiedades catalíticas para los mecanismos electroquímicos de reducción y oxidación. Por lo tanto, se deben usar corrientes de intercambio y pendientes de Tafel distintas, para representar respectivamente la reducción del oxígeno y la oxidación del hierro, como se ha indicado en Tabla 4.1.

La Fig. 4.7 muestra las líneas de la densidad de corriente en el electrolito y el potencial eléctrico de los electrodos versus el de referencia. Se observa que las líneas de densidad de corriente del electrolito nacen en las regiones donde la oxidación del hierro es más intensa, es decir en las varillas más externas, que se encuentran en la zona carbonatada del concreto. Este mecanismo se evidencia también en la Fig. 4.8 donde se traza el potencial del electrolito conjuntamente a la densidad de corriente en un plano horizontal a $z = 50$ mm. Se puede observar que las áreas con potencial mayor se ubican en proximidad de las varillas oxidadas más externas. En la Fig. 4.9 se brindan los valores de la magnitud de la densidad de corriente en el electrolito, en el mismo plano horizontal ubicado a $z = 50$ mm, donde para la varilla con profundidad de 20 mm se reflejan los valores de las corrientes de intercambio de la Tabla 4.1.

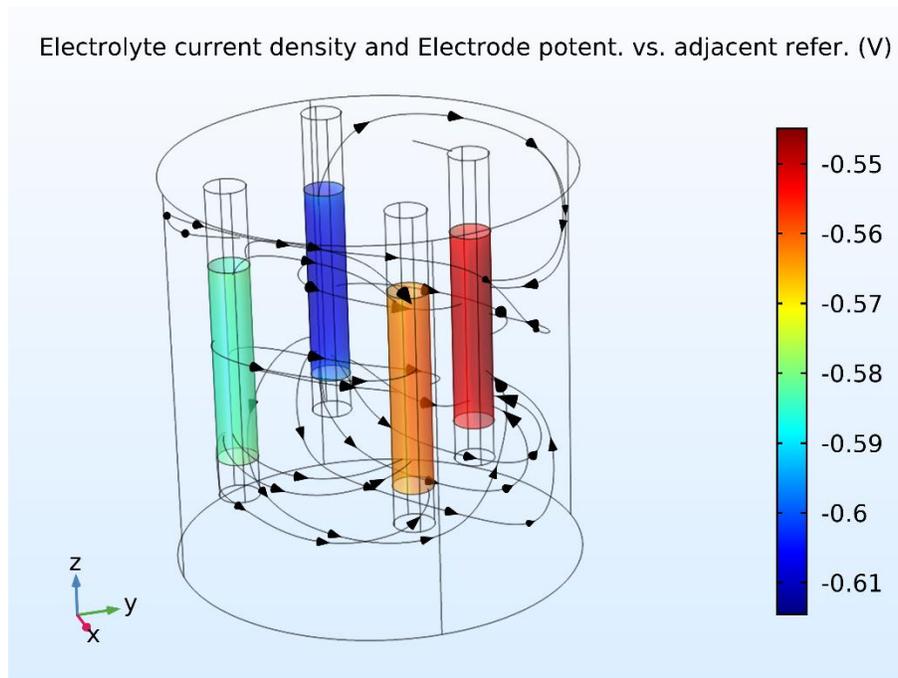


Figura 4.7. Líneas de densidad de corriente en el electrolito y potencial eléctrico de los electrodos vs referencia en el proceso de corrosión del concreto reforzado.

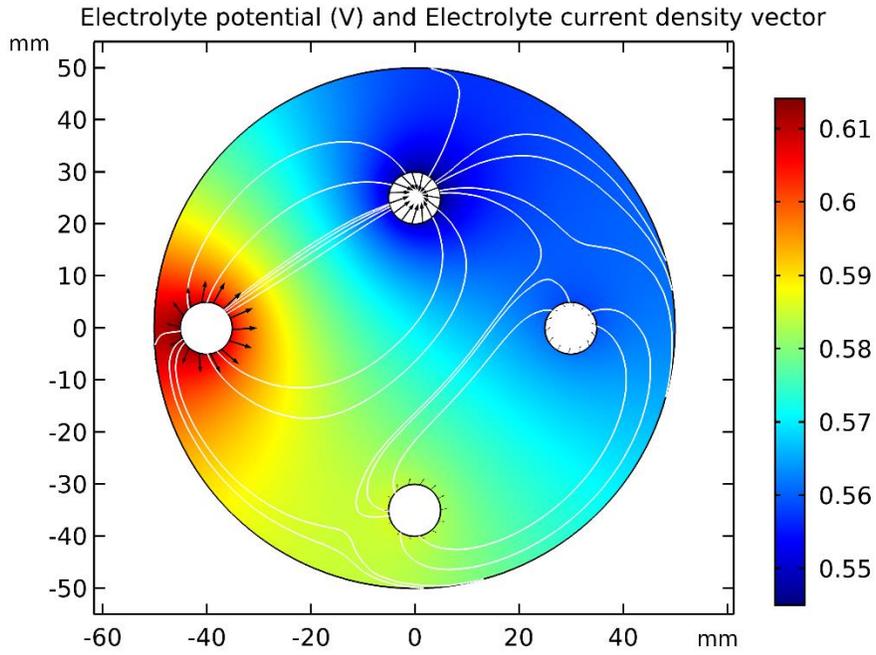


Figura 4.8 Valores de potencial eléctrico y líneas de densidad de corriente en el electrolito, sobre un plano horizontal del concreto reforzado ($z = 50$ mm).

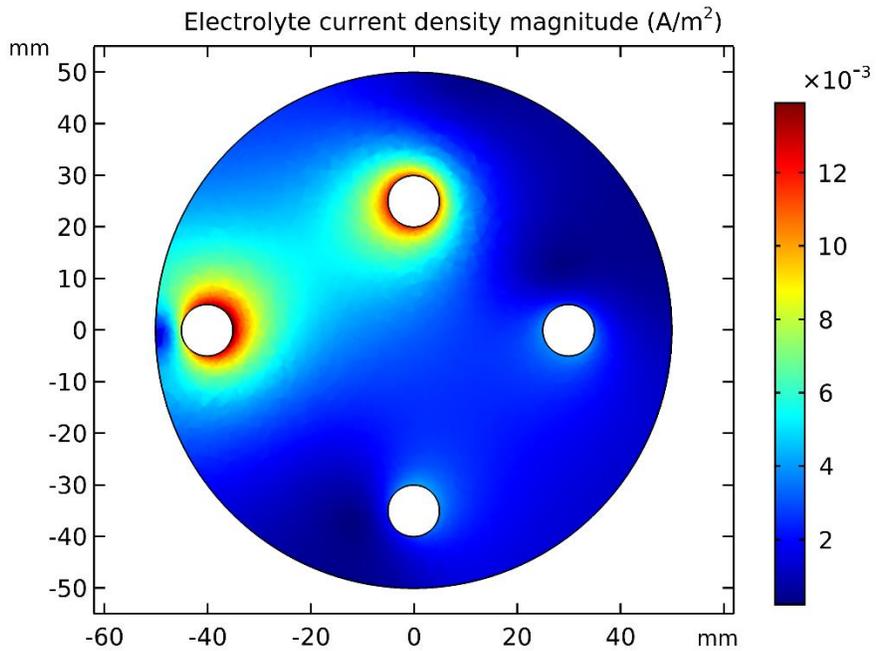


Figura 4.9. Valores de la magnitud de la densidad de corriente en el electrolito, sobre un plano horizontal del concreto reforzado ($z = 50$ mm).

En el gráfico de Fig. 4.10 se brinda la densidad de corriente de la oxidación del hierro, o de corrosión, para todas las varillas metálicas, especificando su posición desde la superficie exterior. Las interfaces donde se calcula la corriente son representadas por las líneas verticales opuestas al centro del espécimen de concreto y mirando hacia el externo. Por otro lado, la Fig. 4.11 reporta los resultados computacionales de la reducción del oxígeno en correspondencia de las mismas interfaces. Como se puede observar, la corriente de oxidación del hierro para la varilla a 5 mm es mayor que las de las restantes, pues se encuentra en una región carbonatada, en la cual los mecanismos electroquímicos de corrosión son más favorables. De acuerdo a los valores de la Tabla 4.1, las varillas más internas, con excepción del refuerzo posicionado a 20 mm de profundidad, se caracterizan por una corriente de corrosión decreciente con la profundidad. Los resultados computacionales de Fig. 4.11 muestran un comportamiento similar para la corriente de reducción del O_2 , es decir la densidad de corriente de reducción es mayor para la varilla ubicada en la región más externa, donde además el oxígeno puede difundir más rápidamente debido a la cercanía del aire ambiental.

Finalmente, los valores de las densidades de corrientes anódicas, para las dos varillas más externas, ubicadas respectivamente a 5 y 10 mm de profundidad, son superiores a las de las correspondientes corrientes catódicas. La interpretación de estos resultados debe realizarse en función del potencial de interfaz, es decir de la sobretensión anódica definida por la Ec. 2.91. Cuando en algunas regiones los valores del potencial del electrolito son menores, de acuerdo a la Fig. 2.12, allí el sobrepotencial es mayor y así la corriente de corrosión dada por la ecuación de oxidación de Tafel. En cambio, para el caso del oxígeno, la velocidad de reducción aumenta con su concentración en el electrolito y además, de acuerdo a la ecuación catódica de Tafel, con los valores más negativos del sobrepotencial, que se generan justamente en las interfaces colocadas en regiones donde el potencial del electrolito es mayor.

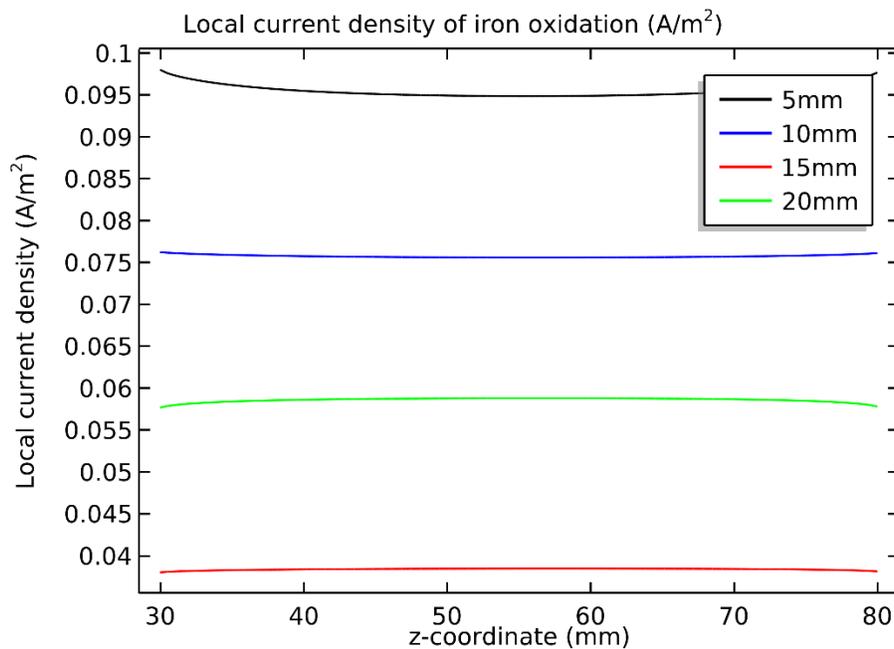


Figura 4.10. Densidad de corriente de oxidación del hierro en la interfaz superficie metálica-concreto, para las 4 varillas posicionadas a diferentes distancias de la superficie exterior (las interfaces son líneas opuestas al centro del espécimen y mirando hacia el externo).

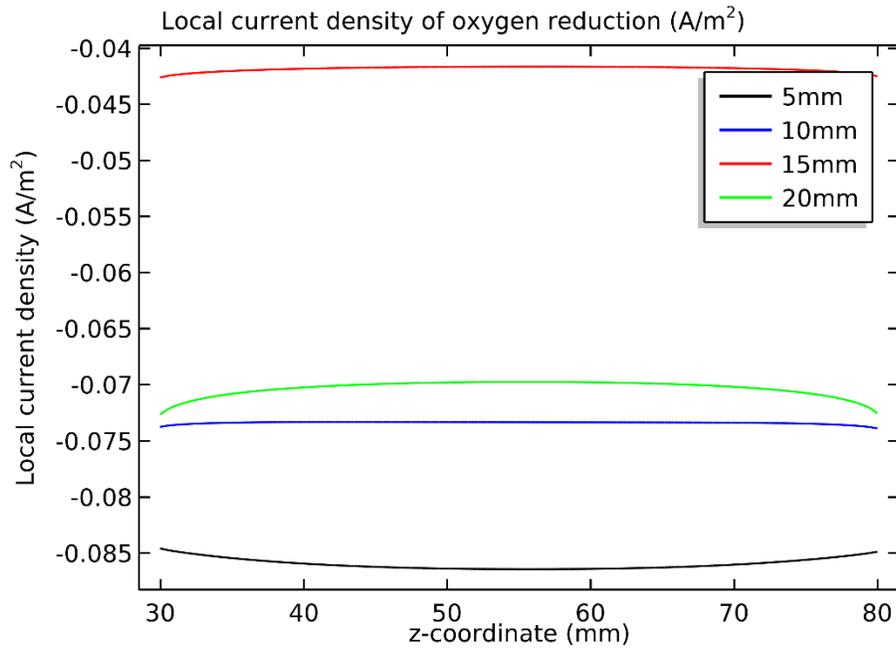


Figura 4.11. Densidad de corriente de reducción del oxígeno en la interfaz superficie metálica-concreto, para las 4 varillas posicionadas a diferentes distancias de la superficie exterior (las interfaces son líneas opuestas al centro del espécimen y mirando hacia el externo).

5. CONCLUSIONES

En el marco del presente proyecto de investigación, se ha desarrollado un trabajo de modelación computacional y aplicado técnicas experimentales para estudiar el proceso de carbonatación y corrosión del concreto reforzado. Este proyecto ha representado la segunda etapa de la hoja de ruta asociada a la investigación, donde el propósito ha sido desarrollar un trabajo computacional de modelación usando software de alto desempeño y validar el modelo usando datos experimentales.

En particular, se han llevado a cabo ensayos en cámara de carbonatación acelerada, estudios sucesivos de las muestras carbonatadas aplicando diversos métodos de caracterización, pruebas electroquímicas de los refuerzos corroídos y ensayo de tipo no destructivos, todos con el propósito de contar con valores experimentales, con los cuales confrontar los resultados de las simulaciones y poder completar así el modelo computacional. El fin último de la hoja de ruta es el de investigar y poder predecir las propiedades mecánicas del concreto reforzado que ha sufrido procesos de degradación por corrosión atmosférica. En particular el proyecto, donde confluyen conocimientos distintos de alto valor de áreas de la Ingeniería de Materiales y de la Ingeniería de Construcción, ha sido una valiosa oportunidad para desarrollar trabajo interdisciplinario, fomentando además relaciones interdepartamentales con fortalecimiento de vínculos nacionales e internacionales.

Respecto de los resultados alcanzados con el proyecto, se han revisado los mecanismos físico-químicos que controlan el proceso de carbonatación y corrosión del concreto reforzado y los factores controlantes, los métodos experimentales asociados y la modelación computacional. El proceso ha sido modelado y simulado inicialmente de forma preliminar. Sucesivamente se han obtenido importantes datos experimentales mediante el desarrollo de ensayos de laboratorio en cámara de carbonatación acelerada, pruebas electroquímicas, caracterización con equipo de laboratorio y técnicas no destructivas. Finalmente, usando los datos experimentales se ha modelado y simulado el proceso con parámetros ajustados y completado así el modelo computacional.

Algunas conclusiones específicas pueden ser resumen a continuación.

- a) Para la carbonatación del concreto, la coloración obtenida con el indicador de fenolftaleína es un indicador cualitativo para la profundidad de la carbonatación, mientras las técnicas DRX y TGA son más claras al momento de detectar la presencia del carbonato de calcio; además se ha corroborado que cuando el tiempo de exposición al CO_2 aumenta, la penetración del carbonato de calcio también se incrementa, aunque la presencia de este compuesto es menor hacia el interior del concreto.
- b) En el caso del concreto hidráulico en estudio el proceso de carbonatación produjo en promedio una reducción de su capacidad a la compresión de alrededor de un 53%.
- c) Los ensayos electroquímicos, aplicados para determinar la velocidad de corrosión del refuerzo metálico, han brindado buenos resultados, ya que se pudo observar una relación entre la profundidad de carbonatación en el espécimen de concreto y su tendencia a generar potenciales más negativos, tanto para los de media celda que de polarización. En el caso de la polarización, también se obtuvieron valores de corrientes de corrosión más altas, que se relacionan con una mayor tendencia a la pérdida de la pasividad del elemento metálico y por consiguiente una mayor tendencia a que se produzca corrosión. Por otro lado, los ensayos de impedancia requieren una mayor investigación para obtener resultados más nítidos y así

extraer los valores de circuito equivalente y de resistividad, añadiendo determinaciones más precisas con respecto al fenómeno en estudio.

- d) Los resultados de la caracterización con GS han evidenciado cambios de la atenuación de la radiación gamma, transversalmente, a lo largo de muestras de cemento hidráulico con refuerzo metálico. Fundamentalmente, se han observado tres regiones macroscópicas del cambio de las cuentas/s detectadas por el sistema de registro de centelleo. En el caso de la interfaz metal-cemento hidráulico, los valores registrados no han permitido, con un primer análisis, detectar una presencia neta de variaciones de masa por el fenómeno de corrosión, requiriendo en futuro un análisis más específico.
- e) Respecto del trabajo de modelación se han simulado, inicialmente, casos de corrosión de varillas constituidas por regiones de diferentes metales que se oxidan, ejemplos de corrosión de varillas de refuerzo constituidas de un solo material y otros correspondientes a un sistema de protección catódica de varillas metálicas del concreto reforzado.
- f) El modelo ha sido sucesivamente completado incorporando datos cinéticos experimentales de las reacciones electroquímicas de los electrodos, que están en relación con el avance del frente de carbonatación, originado en cámara de carbonatación acelerada. Los valores obtenidos han sido modelados en el software, incorporando datos del ensayo de polarización para las cuatro varillas colocadas a diferentes profundidades en el espécimen de concreto reforzado. El análisis de los valores obtenidos ha indicado que a medida que la carbonatación es más intensa, como ocurre con las varillas más cercanas a la superficie externa, los potenciales de corrosión son más negativos y la intensidad de corriente presenta valores más grandes.
- g) Finalmente, a partir de los valores de potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión, pendientes anódicas y catódicas de la curva de Tafel, se han estimado las corrientes de intercambio anódicas y catódicas y simulado la corrosión de las varillas metálicas de muestras de concreto reforzado.

6. Recomendaciones

Respecto del trabajo experimental, una recomendación podría ser dirigida hacia la profundización de las técnicas electroquímicas de impedancia. Además, se podrían aplicar técnicas de ensayos no destructivos miradas, esta vez, a la caracterización específica de la interfaz metal corroído-concreto. Finalmente, para la modelación se sugiere poder contar con instrumentos de laboratorio para estimar valores efectivos de algunas propiedades del concreto, como porosidad, saturación con agua, coeficiente de difusión, posible presencia de anisotropías en el medio poroso, etc., con el propósito mejorar brindar datos más completos para las simulaciones numéricas.

7. Agradecimientos

Se agradece al personal administrativo y técnico de la Escuela de Ciencias e Ingeniería de Materiales y de la Escuela de Ingeniería en Construcción.

Además, los investigadores del proyecto desean manifestar reconocer el apoyo brindado por la Vicerrectoría de Investigación y Extensión del Instituto Tecnológico de Costa Rica, en particular la Dirección de Proyectos.

Finalmente, un agradecimiento a aquellos investigadores, estudiantes, que han brindado su cooperación en el marco del presente proyecto.

8. Bibliografía

- [Ara19] Araya Gomez K., *Estudio del fenómeno de carbonatación mediante técnicas de caracterización en el concreto hidráulico*, Informe de practica para el grado de Bachiller en Ingeniería en Materiales, ITCR, 2019.
- [ASC13] ASCE, *Report card for America's infrastructure*, American Society of Civil Engineers, 2013, Reston, VA.
- [ASM02] ASM Handbook Online, Volume 17: *Nondestructive Evaluation and Quality Control-Radiographic Inspection*, revised by ASM Committee, 2002.
- [AST97] ASTM, *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, DESIGNATION: G59 – 97, 1997.
- [AST21] ASTM, *Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field*, DESIGNATION: C31/C31M – 21, 2021.
- [Bab18] Babaghayou F., Zegnini B. and Seghier T., Numerical study and remediation of AC interference corrosion on neighboring pipelines, *Journal of Engineering Science and Technology*, **13**, N.7, 2047-2064, 2018.
- [Bar01] Bard A.J. and Faulkner L.R., *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [Bau04] Baumbach T., Helfen L., Schladitz K., Pernot P., Stanzik H. and Banhart J., High resolution microtomography and fast radiography for real time and in-situ characterization of porous microstructures, *16th World Conference on Non-destructive Testing*, Montreal, 30 August- 3 September, 2004.
- [Baz79] Bazant Z.P., Physical model for steel corrosion in concrete sea structures, *Journal of the structural division-Proceedings of the ASCE*, **105**, n. ST6, 1137-1153, June 1979.
- [Bou18] Boukhlef D., Boughrara D. and Mohellebi H., Simulation of border deformation in corrosion system by coupling analytical solution and finite element method, *Journal of Materials and Engineering Structures*, **5**, 267-277, 2018.
- [Bru02] Bruno G., Girardin E., Giuliani A., Manescu A., Rustichelli F., O'Donnell B. and McHugh P.E., Residual stress analysis in aerospace MMC materials by neutron diffraction, *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, doi:10.1007/s003390201746, 2002.
- [Cao14] Cao C., 3D simulation of localized steel corrosion in chloride contaminated reinforced concrete, *Construction and Building Materials*, **72**, 434-443, 2014.
- [CDM18], *COrrósion del concreto reforzado y DEgradación de sus propiedades MECánicas (CODE_MEC1): Etapa 1 Estudio experimental y modelación computacional de la carbonatación del concreto*, código 1490017, Informe Final, Dirección de Proyectos VIE, ITCR, 2018.

- [Cha06] Chang, C., & Chen, J., The experimental investigation of concrete carbonation depth, *Cement and Concrete Research*, **36** (9), 1760-1767, 2006.
- [Cha07] Chaverri O., Chiné B. y Conejo M., Análisis de una columna desbutanizadora mediante técnica de perfilaje gamma, *Tecnología en Marcha*, **20-1**, 42-49, 2007.
- [Chi09] Chiné B., Metodologia di controllo dell'integrità di componenti realizzati con materiali non convenzionali, *Report tecnico del OR 6: Impiego di materiali innovativi nella progettazione delle macchine utensili*, Laboratorio MUSP, Piacenza, 2009.
- [Chi02] Chi J.M., Huang R. and Yang C.C., Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method, *Journal of marine science and technology*, **10**, N.1, 14-20, 2002.
- [Com18a] Comsol AB, *Chemical Reaction Engineering Module*, User's Guide, Version 5.4, 2018.
- [Com18b] Comsol AB, *Corrosion Module*, User's Guide, Version 5.4, 2018.
- [Con08] Conejo M., Chaverri O., Chiné B. y Vargas C., Desarrollo y aplicaciones de las tecnologías de radiotrazadores y ESCANEEO gamma, Control de Procesos mediante Tecnologías de Diagnóstico Isotópico, *Tecnología en Marcha*, **21-3**, 92-101, 2008.
- [Cui15] Cui H., Tang W., Liu W., Dong Z. and Xing F., Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms, *Construction and Building Materials*, **93**, 522-527, 2015.
- [Dao10a] Dao L.T.N., Dao V.T.N., Kim S.H and Ann K. Y., Modeling steel corrosion in concrete structures- Part 1: A new inverse relation between current density and potential for the cathodic reaction, *International Journal of Electrochemical Science*, **5**, 302-313, 2010.
- [Dao10b] Dao L.T.N., Dao V.T.N., Kim S.H and Ann K. Y., Modeling steel corrosion in concrete structures- Part 2: A unified adaptive finite element method for simulation of steel corrosion, *International Journal of Electrochemical Science*, **5**, 314-326, 2010.
- [Dan09] Dangla P., Wridi W., Rebar corrosion in carbonated concrete exposed to variable humidity conditions. Interpretation of Tuutti's curve, *Corrosion Science*, **51**, 1747-1756, 2009.
- [Dtm18] *Desarrollo de técnicas de medición no destructivas GS y XR para la determinación de gradientes de densidad y caracterización mecánica de materiales estructurales porosos y celulares*, código 1351019, Informe Final, Dirección de Proyectos VIE, ITCR, 2018.
- [Dua14] Duarte R.G., Castela A.S., Neves R., Freire L. and Montemor M.F., Corrosion behavior of stainless steel rebars embedded in concrete: an electrochemical impedance spectroscopy study, *Electrochimica Acta*, **124**, 218-224, 2014.
- [Elg01] El-Gelany M.A., Short-term corrosion rate measurement of OPC and HPC reinforced concrete specimens by electrochemical Techniques, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, **34**, 426-432, August-September 2001.

- [Fal19] Fallas Alpizar K., *Estudio mediante ensayos electroquímicos del avance de corrosivo por efecto de carbonatación en varillas de acero*, Informe de practica para el grado de Bachiller en Ingeniería en Materiales, ITCR, 2019.
- [Fer16] Fernandez I., Bairán J.M. and Marí A.R., 3D FEM model development from 3D optical measurement technique applied to corroded steel bars, *Construction and Building Materials*, **124**, 519-532, 2016.
- [Gal11] Galán I., *Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2011.
- [Gar90] García A. *Ensayos no Destructivos por la Técnica de Radiografía Industria*, México 1990.
- [Gho09] Ghods P., Karadakis K., Isgor O.B. and McRae G., Modeling the chloride-induced corrosion initiation of steel rebar in concrete, *Proceedings of the Comsol Conference 2009 Boston*, Boston, Ma, 2009.
- [Har66] Harland D.G., A radioactive method for measuring variations in density in concrete cores, cubes and beams, *Magazine of concrete research*, **18**, N. 55, 95-101, 1966.
- [Her19] Hernández H., Herrera H., González F., Fajardo G., Velázquez J., González C. and Morales J., Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Practical Tool for Monitoring the Carbonation Process on Reinforced Concrete Structures, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **44**, 10087–10103, 2019.
- [Hay65] Hayden W., Moffatt W.G. and Wulff, *The structure and properties of materials, Vol. III Mechanical Behavior*, 1965, John Wiley and Sons, New York.
- [Hil15] Hills T.P., Gordon F., Florin N.H. and Fennell P.S., Statistical analysis of the carbonation rate of concrete, *Cement and Concrete Research*, **72**, 98-107, 2015.
- [Hue07] Huet B., L’Hostis V., Santarini G., Feron D. and Idrissi H., Steel corrosion in concrete: deterministic modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree, *Corrosion Science*, **49**, 1918-1932, 2007.
- [Hus10] Hussain R.R and Ishida T., Development of numerical model for FEM computation of oxygen transport through porous media coupled with micro-cell corrosion model of steel in concrete structure, *Computers and Structures*, **88**, 639-647, 2010.
- [Imp17] Imperatore S., Rinaldi Z. and Drago C., Degradation relationships for the mechanical properties of corroded steel bars, *Construction and Building Materials*, **148**, 219-230, 2017.
- [Isg01] Isgor O.B., A durability model for chloride and carbonation induced steel corrosion in reinforced concrete members, PhD Thesis, Carleton University, Ottawa, Canada, 2001.

- [Kim08] Kim C.Y. and Kim J.K, Numerical analysis of localized steel corrosion in concrete, *Construction and Building Materials*, **22**, 1129-1136, 2018.
- [Lee17] Leemann A., Loser R., Munch B. and Lura P., Steady state O₂ and CO₂ diffusion in carbonated mortars produced with blended cements, *Materials and Structures*, **50** (247), 2017.
- [Lia02] Liang M.T., Qu W. and Liang C.H., Mathematical modeling and prediction method of concrete carbonation and its applications, *Journal of marine science and technology*, **10**, N.2, 128-135, 2002.
- [Liu17] Liu M., Cheng X., Li X., Zhou C. and Tan H., Effect of carbonation on the electrochemical behavior of corrosion resistance low alloy steel rebars in cement extract solution, *Construction and Building Materials*, **130**, 193-201, 2017.
- [Liu19] Liu C. and Kelly R.G., A review of the application of finite element method (FEM) to localized corrosion modeling, *Corrosion Journal Org.*, **75**, Issue 11, 1285-1299, 2019.
- [Lud72] Ludwig U., Sobre el fraguado y endurecimiento de cementos, *Materiales de Construcción*, 22(148), 57-70, 1972, doi:10.3989/mc.1972.v22.i148.1411.
- [Luy12] Lu Y., Garboczi E., Bentz D. and Davis J., Modeling the chloride transport in cracked concrete: a 3D image based microstructure simulation, *Proceedings of the Comsol Conference 2012 Boston*, Boston, Ma, 2012.
- [Jaś09] Jaśniok M. and Zybura A., Modeling the carbonated concrete realkalization, *Journal of civil engineering and management*, **15**, N.2, 159-168, 2009.
- [Jaś17] Jaśniok M. and Jaśniok T., Evaluation of maximum and minimum corrosion rate of steel rebars in concrete structures, based on laboratory measurements on drilled cores, *Procedia Engineering*, **193**, 486-493, 2017.
- [Jon92] Jones D.A., *Principles and prevention of corrosion*, 2nd Ed., Macmillian Publishing Company, New York, 1992.
- [Mai18] Mai W. and Soghrati S., New phase field model for simulating galvanic and pitting corrosion processes, *Electrochimica Acta*, **260**, 290-304, 2018.
- [Mar03] Maruya T., Hsu K., Takeda H. and Tangtermsirikul S., Numerical modeling of steel corrosion in concrete structures due to chloride ion, oxygen and water movement, *Journal of advanced concrete technology*, **1**, N.2, 147-160, 2003.
- [Mic16] Michel A., Otieno M., Stang H. and Geiker M.R., Propagation of steel corrosion in concrete: Experimental and numerical investigations, *Cement and Concrete Composites*, **70**, 171-182, 2016.
- [Mir19] Mir Z.M., Hoche D., Gomes C., Sampaio R., Bastos A.C., Maincon P., Ferreira M.G.S. and Zheludkevich M.L., Enhanced predictive modelling of steel corrosion in concrete in submerged zone based on a dynamic activation approach, *International Journal of concrete structures and materials*, **13 :11**, 2019.

- [Mon20] Montesperelli G., *Corrosione e protezione dei materiali*, Corso di Scienza e Tecnologia dei Materiali, Università di Roma-Tor Vergata, 2020.
- [Mur08] Murer N., Missert N. and Buchheit R., Towards the modeling of microgalvanic corrosion in aluminum alloys: the choice of boundary conditions, *Proceedings of the Comsol Users Conference*, Boston (USA), 2008.
- [Ngu15] Nguyen T.T.H., Bary B. and de Larrard T., Coupled carbonation-rust formation-damage modeling and simulation of steel corrosion in 3D mesoscale reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, **74**, 95-107, 2015.
- [Nis19] Nishimura T., Electrochemical Behavior of Steel in Concrete Under Wet and Dry Condition with NaCl Solution, *ASM International JMEPEG*, **28**, 1500–1508, 2019.
- [Nog18] Noguera Ramirez B., *Evaluación del grado de corrosión de las varillas de acero debido a la carbonatación del concreto reforzado por medio de ensayos electroquímicos*, Informe de practica para el grado de Bachiller en Ingeniería en Materiales, ITCR, 2018.
- [Nova10] NOVA, Nova release 2.1, Metrohm Auto Lab, 2010.
- [Oli17] Oliveira M.A., Azenha M., Lourenço P.B., Meneghini A., Guimarães E.T., Castro F. and Soares D., *Construction and Building Materials*, **148**, 38-48, 2017.
- [Oel08] Oelkers E.H., Gislason S.R. and Matter J., Mineral carbonation of CO₂, *Elements*, **4**, 333-337, 2008.
- [Ozt03] Öztürk T., Kroggel O. and Grübl P., Propagation of ultrasound in concrete-spatial distribution and development of the Young's modulus, *Intern. Symp. Non-destructive testings in civil engineering 2003*, September 16-19, Berlin, 2003.
- [Pap89] Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N., A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation, *American Inst. of Chemical Engineers*, **35**, N.10, 1639-1650, 1989.
- [Pap91a] Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N., Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem, *Chemical Engineering Science*, **46**, N.5/6, 1333-1338, 1991.
- [Pap91b] Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N., Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI Materials Journal*, **88**, N.2, 186-196, 1991.
- [Pap92a] Papadakis V.G., Fardis M.N. and Vayenas C.G., Hydration and carbonation of pozzolanic cement, *ACI Materials Journal*, **89**, N.2, 119-130, 1992.
- [Pap92b] Papadakis V.G., Fardis M.N. and Vayenas C.G., Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation, *Materials and Structures*, **25**, 293-304, 1992.

- [Pri13] Prieto M.I., Cobo A., Rodriguez A. and Calderon V., Corrosion behavior of reinforcement bars embedded in mortar specimens containing ladle furnace slag in partial substitution of aggregate and cement, *Construction and Building Materials*, **38**, 188-194, 2013.
- [Rad13] Radu F.A., Muntean A., Pop I.U., Suciuiu N. and Kolditz O., A mixed finite element discretization scheme for a concrete carbonation model with concentration-dependent porosity, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, **246**, 74-85, 2013.
- [RIL03] RILEM TC 154-EMC, Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion' Recommendations, Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures, *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*, **36**, 461-471, August-September 2003.
- [Rob20] Robayo-Salazar R.A., Aguirre-Guerrero A.M. and Mejia de Gutierrez R., Carbonation-induced corrosion of alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan, *Construction and Building Materials*, **232**, 117189, 2020.
- [Rou18] Rouabhia F., Nemamcha A. and Moumeni H., Elaboration and characterization of mullite-anorthite-albite porous ceramics prepared from algerian kaolin, *Cerâmica*, **64**(369), 126-132, 2018.
- [Sal10] Salvo L., Suéry M., Marmottant A., Limodin A. and Bernard D., 3D imaging in material science: application of X-ray tomography, *Comptes Rendus Physique*, **11**, 641-649, 2010.
- [Soh13] Sohail M.G., Corrosion of steel in concrete: Development of an accelerated test by carbonation and galvanic coupling, PhD thesis, Université de Toulouse, 2013.
- [Sua10] Suárez S., *Mezclas binarias y ternarias basadas en cenizas volantes. Influencia del activador sobre la formación de fases y resistencias mecánicas*, Tesis Maestría, Universidad Politécnica de Cataluña, España, 2010.
- [Tal16] Talakokula V., Bhalla S., Ball R.J., Bowen C.R., Pesce G.L., Kurchania R., Bhattacharjee B., Gupta A. and Paine K., Diagnosis of carbonation induced corrosion initiation and progression in reinforced concrete structures using piezo-impedance transducers, *Sensors and Actuators A: Physical*, **242**, 79-91, 2016.
- [Tia17] Tian Y., Dong C., Cheng X., Wan Y., Wang G., Xiao K. and Li X., The micro-solution electrochemical method to evaluate rebar corrosion in reinforced concrete structures, *Construction and Building Materials*, **151**, 607-614, 2017.
- [Tor14] Tortora P. G. and Johnson, I., *Phenolphthalein*, 8th ed., Bloomsbury Publishing Inc. , 2014., doi:10.5040/9781501303579.11879
- [Tut82] Tuutti K., *Corrosion of steel in concrete*, Swedish Cement and Concrete Institute RIT-Stockholm, 1982.

- [Var05] Vargas C., Chaverri O., Chiné B. y Conejo M., Control de Procesos mediante Tecnologías de Diagnóstico Isotópico, *Tecnología en Marcha*, 18-2, ET, 107-116, 2005.
- [Ved11] Vedalakshmi R. and Thangavel K., Reliability of Electrochemical Techniques to Predict the Corrosion Rate of Steel in Concrete Structures, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **36**, 769–783, 2011.
- [Vil07] Villain G., Thierry M. and Platret G., Measurement methods of carbonatation profiles in concrete: thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry, *Cement and Concrete Research*, **37**, 1182-1192, 2007.
- [Wan10] Wang X., Nguyen M., Stewart M., Syme M. and Leitch A., *Analysis of climate change impacts on the deterioration of concrete infrastructure. Part 1: Mechanisms, Practices, Modeling and Simulations - A Review*, 2010, CSIRO, Canberra.
- [Xia19] Xia J., Li T., Fang J. and Jin W., Numerical simulation of steel corrosion in chloride contaminated concrete, *Construction and Building Materials*, **228**, 116745, 2019.
- [Yu17] Yu M., Bao H., Ye J. and Chi Y., The effect of random porosity field on supercritical carbonation of cement-based materials, *Construction and Building Materials*, **146**, 144-155, 2017.
- [Zha17] Zhang J., Ling X. and Guan Z., Finite element modeling of concrete cover crack propagation due to non-uniform corrosion of reinforcement, *Construction and Building Materials*, **132**, 487-499, 2017.
- [Zhi13] Zhiguon N. and Ri Y., Experimental investigation of concrete carbonation under different conditions, *Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA)*, **2**, N.4, 114-117, 2013.