

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Cálculo del período de iniciación de la corrosión de la
armadura del hormigón**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Miguel Ángel Sanjuán Barbudo

Directora

María del Carmen Andrade Perdrix

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0844-3

© Miguel Ángel Sanjuán Barbudo, 1992

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



* 5 3 0 9 5 6 8 1 0 7 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

***CÁLCULO DEL PERÍODO DE
INICIACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA
ARMADURA DEL HORMIGÓN***

MIGUEL ANGEL SANJUÁN BARBUDO

DIRECTORA: DRA. CARMEN ANDRADE PERDRIX

MADRID, 1992

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN
"EDUARDO TORROJA" C.S.I.C.

A Carmen.

Esta Tesis ha sido realizada en la Unidad Estructural Ciencia de la Construcción y sus Materiales del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del C.S.I.C., bajo la dirección de la *Dra. Dña. Carmen Andrade Perdrix*, a quien deseo expresar mi agradecimiento por el continuo estímulo y apoyo que me ha brindado.

Igualmente, deseo testimoniar mi agradecimiento al *Dr. D. Federico López Mateos* por la acogida dispensada a la presente Tesis.

Quiero expresar también mi gratitud a todas aquellas personas que, de alguna manera, han colaborado en la realización del presente trabajo, en particular a los miembros de la *Unidad Estructural de Investigación Ciencia de la Construcción y sus Materiales*, por sus valiosos consejos y desinteresado apoyo.

Asimismo, agradezco a *D. Carlos Sanjuán* la continua labor de ayuda, con una gran dosis de paciencia, mecanografiando y editando la presente Tesis.

Mi más profundo reconocimiento al *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja* por el apoyo y los medios facilitados para desarrollar este trabajo.

Por último, quiero expresar al *Cláustro de Profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid*, mi recuerdo y gratitud por la formación científica y técnica que he recibido.

ÍNDICE

I. RESUMEN	1
II. OBJETIVO DE LA TESIS	3
III. INTRODUCCIÓN	6
III.1. <u>Hormigón: Composición y características</u> . . .	6
III.1.1. Cemento y adiciones	7
III.1.1.1. Hidratación del cemento portland	9
III.1.2. Agua	9
III.1.3. Aridos	11
III.1.4. Aditivos	11
III.1.5. Acero	13
III.2. <u>Durabilidad del hormigón armado</u>	17
III.2.1. Agentes agresivos del hormigón	20
III.2.2. Vida útil de estructuras de hormigón armado. Corrosión de la armadura	24
III.2.2.1. Planteamiento del problema . . .	26
III.2.2.2. Vida útil	27
III.2.2.3. Principios básicos de corrosión electroquímica	31
a. <u>Reacciones anódicas y catódicas</u> . . .	32
b. <u>Diagramas de Pourbaix</u>	33
c. <u>Cálculo de la velocidad de corrosión</u>	34
III.3. <u>Período de iniciación de la corrosión</u>	37
III.3.1 Microestructura del hormigón	38
III.3.1.1. Pasta de cemento hidratada . . .	39
a. <u>Gel C-S-H</u>	39
b. <u>Portlandita</u>	42
c. <u>Aluminatos y ferritos cálcicos</u> . . .	43
III.3.1.2. Aridos	44
III.3.1.3. Interfase árido-pasta	45
III.3.1.4. Microestructura del recubrimiento del hormigón	47

II

III.3.2. Porosidad del hormigón	50
III.3.2.1. Técnicas de medida de la porosidad en pasta de cemento, mortero y hormigón	54
III.3.2.2. Relación entre la permeabilidad y la estructura porosa del hormigón	59
III.3.3. Fase acuosa contenida en los poros del hormigón	61
III.3.3.1. Concentración límite de iones cloruro para el inicio de la corrosión	65
III.3.4. Mecanismo de transporte de agentes agresivos a través del hormigón	67
III.3.4.1. Difusión	67
III.3.4.1.1. Difusión en medios porosos	69
III.3.4.1.2. Cálculo del coeficiente de difusión	74
III.3.4.1.3. Difusión de gases en el hormigón	75
III.3.4.1.3. Difusión de iones en la fase acuosa del hormigón	82
III.3.4.2. Migración iónica	84
III.3.4.3. Permeabilidad a los gases al aplicar un gradiente de presión	86
III.3.4.3.1. Fundamento teórico	87
III.3.4.3.2. Medida del coeficiente de permeabilidad a los gases en el hormigón	88
III.3.4.3.3. Variables del hormigón que influyen en la permeabilidad a los gases	91
III.3.4.3.4. Acondicionado de muestras	98
III.3.4.4. Permeabilidad al agua por aplicación de un gradiente de presión	100
III.3.4.4.1. Medida de la permeabilidad al agua	102
III.3.4.4.2. Variables del hormigón que influyen en la permeabilidad al agua	103

III

III.3.4.5. Absorción capilar	106
III.3.4.5.1. Fundamentos de la absorción capilar	106
III.3.4.5.2. Métodos para calcular el coeficiente de absorción	110
III.3.4.5.3. Factores que influyen en la absorción capilar	113
III.3.4.5.4. Absorción capilar de agua en el hormigón	115
III.4. <u>Factores desencadenantes de la corrosión de la armadura</u>	121
III.4.1 Neutralización del hormigón	121
III.4.1.1. Medida de la profundidad de carbonatación	122
III.4.1.2. Factores que afectan a la velocidad de carbonatación	124
III.4.1.2.1. Composición y contenido de cemento	126
III.4.1.2.2. Composición, elaboración y curado del hormigón	127
III.4.1.2.3. Condiciones ambientales	128
III.4.1.3. Modelos de penetración del dióxido de carbono en el hormigón	130
III.4.2. Penetración del ion cloro (I)	147
III.4.2.1. Medida de la velocidad de penetración del ion cloro (I)	147
III.4.2.2. Factores que influyen en la velocidad de penetración del ion cloro (I)	148
III.4.2.2.1. Composición y cantidad de cemento	149
III.4.2.2.2. Composición, compactación y curado del hormigón	149
III.4.2.2.3. Condiciones ambientales	150
III.4.2.3. Modelos de difusión del ion cloro (I) en el hormigón	151
III.4.2.4. Coeficiente de difusión del ion cloro (I) en pasta de cemento, mortero y hormigón	162

IV. PARTE EXPERIMENTAL	171
IV.1. <u>Diseño de la mezcla</u>	171
IV.1.2. Materiales	173
IV.1.2.1. Cemento	173
IV.1.1.2. Arena	179
IV.1.1.3. Agua de amasado	181
IV.1.1.4. Adiciones	182
IV.1.1.5. Aditivos	185
IV.1.1.6. Aceros	185
IV.1.1.7. Fibras	186
IV.1.2. Procedimiento de elaboración	186
IV. 2. <u>Método experimental</u>	188
IV.2.1. Resistencia a compresión	188
IV.2.2. Permeabilidad a los gases	188
IV.2.2.1. Permeabilidad al CO ₂	188
IV.2.2.2. Permeabilidad al aire	189
IV.2.3. Absorción capilar de agua	190
IV.2.4. Absorción capilar de disoluciones conteniendo iones cloro (I)	191
IV.2.5. Ciclos de inmersión en una disolución de cloruro sódico y secado	191
IV.2.6. Absorción de iones cloro (I) por hormigones coservados en cámara de niebla salina	192
IV.2.7. Penetración de iones cloruro desde un depósito situado sobre la probeta de hormigón (ESTADO NO ESTACIONARIO)	193
IV.2.8. Estudio de la penetración del ion cloruro en probetas prefisuradas. ENSAYO DEL ANILLO	194
IV.2.9. Estudio del período de iniciación de la corrosión en morteros afectados por la reacción árido-álcali.	195

V. RESULTADOS	196
V.1. <u>Resistencia a compresión</u>	196
V.2. <u>Permeabilidad al aire</u>	197
V.3. <u>Carbonatación</u>	199
V.4. <u>Absorción de agua</u>	210
V.4.1. Método I (Norma suiza)	210
V.4.2. Método II (Norma sueca)	217
V.5. <u>Absorción de disoluciones conteniendo iones cloruro</u>	222
V.6. <u>Ciclos de inmersión-secado</u>	231
V.7. <u>Cámara de niebla salina</u>	231
V.8. <u>Difusión de iones cloro (I)</u>	234
V.9. <u>Penetración de iones cloruro en probetas prefisuradas</u>	236
V.10. <u>Efecto de la reacción árido-álcali en el período de iniciación de la corrosión</u>	250
VI. MODELO PARA EL CÁLCULO DEL PERÍODO DE INICIACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA ARMADURA DEL HORMIGÓN	257
VI.1. <u>Modelo de penetración del dióxido de carbono</u>	257
VI.1.1. Período de humectación	258
VI.1.2. Período de secado	259
VI.1.3. Influencia de la climatología	262
VI.1.4. Cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación	267
VI.1.4.1. Ejemplo de aplicación del modelo de predicción del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación	269
VI.1.4.2. Ejemplo de cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación mediante ensayos acelerados	275
VI.2. <u>Modelo de penetración de iones cloro (I) en el hormigón</u>	276
VI.2.1. Cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la penetración de iones cloro (I)	289
VI.2.1.1. Cementos de adición	296
VI.2.2. Ejemplo de aplicación del modelo de predicción del periodo de iniciación de la corrosión debida al ión cloro (I)	298

VII. DISCUSIÓN	302
VII.1. <u>Método de predicción del período de iniciación de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón</u>	302
VII.1.1. Método de cálculo del período de penetración del dióxido de carbono en el hormigón	302
VII.1.2. Método de cálculo del período de penetración del ion cloruro en el hormigón	304
VII.2. <u>Juicio crítico de los métodos de ensayo empleados</u>	306
VII.2.1. Capacidad de predicción de los métodos acelerados	306
VII.2.1.1. Carbonatación	306
VII.2.1.2. Cloruros	309
VII.2.2. Establecimiento de un ensayo general	313
VII.2.2.1. Relaciones entre propiedades	315
VII.2.2.1.1. Estudio de la resistencia a compresión a 28 días frente a la porosidad, absorción de agua, carbonatación y permeabilidad al aire	317
VII.2.2.1.2. Estudio de la permeabilidad al aire frente a la porosidad y a la carbonatación	325
VII.2.2.1.3. Estudio de la resistencia a la carbonatación frente a la porosidad y a la absorción de agua	328
VII.2.2.1.4. Estudio de la absorción de agua frente a la porosidad y comparación entre los métodos I y II	338
VII.2.2.1.5. Absorción de disoluciones con iones cloro (I)	342
VII.2.3. Preacondicionado de las probetas de hormigón	343
VIII. CONCLUSIÓN	344
IX. BIBLIOGRAFÍA	346

I. RESUMEN

En la presente Tesis se aborda uno de los temas más importantes en el estudio de la durabilidad de estructuras de hormigón armado, como lo es la modelización de la penetración de agentes activadores de la corrosión de la armadura.

En la actualidad, la durabilidad del hormigón se basa principalmente en dotarle de una resistencia mecánica suficiente y recubrir la armadura con un espesor de hormigón que se calcula fundamentalmente en función de las consideraciones de adherencia acero-hormigón y de resistencia al fuego. Es decir, los recubrimientos de la armadura que indican las normas no están basados en absoluto en cálculos de velocidad de penetración de los agentes agresivos; la experiencia indica que la mayoría de las estructuras que presentan corrosión tienen un espesor de recubrimiento insuficiente.

Así pues, en la actualidad es objetivo de diversos investigadores el desarrollo de métodos de cálculo del recubrimiento basados en parámetros de la microestructura del hormigón y de la agresividad del ambiente. El desarrollo de modelos que permitan calcular la velocidad de penetración de los iones cloruro o la resistencia a la carbonatación es el principal objetivo de la presente Memoria.

El trabajo se ha dividido básicamente en dos partes:

- 1.- Revisión de modelos ya existentes y propuesta de nuevos modelos de penetración de CO_2 e iones cloruro.
- 2.- Ensayos experimentales para la comprobación y la crítica de los modelos propuestos.

En la parte de revisión crítica de los modelos se ha comenzado con el estudio de todos los mecanismos de penetración de gases y líquidos en el hormigón, además de resumir los conocimientos más básicos sobre los parámetros que controlan su microestructura.

En la parte experimental se han elaborado dos series de probetas de hormigón sumando un total de ocho calidades, para ello se han empleado dos tipos de cemento, dos clases de cenizas volantes, humo de sílice y agentes plastificantes. Con la primera serie de hormigones se probaron los métodos de ensayo seleccionados, mientras que con la segunda se obtuvieron los parámetros necesarios para ser aplicados a los modelos.

Se han seleccionado y probado dos métodos de ensayo de penetración de dióxido de carbono, tres de penetración de iones cloruro, dos de absorción de agua, uno de permeabilidad al aire y uno de resistencia a compresión.

Los resultados experimentales obtenidos en los ensayos acelerados se han introducido en los métodos de cálculo con el fin de contrastar su validez.

En resumen, en la presente Tesis se han estudiado varios de los métodos de ensayo más habituales para la determinación de la durabilidad de hormigones frente a la penetración de dióxido de carbono e iones cloruro, y expone dos vías válidas para la estimación del período de iniciación de la corrosión de la armadura, aplicable a estudios de la vida útil del hormigón armado, directamente utilizables por ingenieros de proyecto.

II. OBJETIVO DE LA TESIS

El hormigón es un material que cuando se comenzó a utilizar se pensó que podría dar unas prestaciones mecánicas y de durabilidad similares a las de la piedra. La utilización de acero para crear estructuras conocidas con el nombre de hormigón armado ofrecieron una gran mejora con respecto a las anteriormente utilizadas. Se comprobó que el acero embebido permanecía protegido al formarse una capa pasivante inducida por el medio fuertemente alcalino de la fase acuosa del hormigón, lo que hacía del hormigón armado un material sin mantenimiento.

La realidad ha demostrado en cambio que la condición de durabilidad no es suficiente, ya que el hormigón es vulnerable frente a los agentes externos que habitualmente se encuentran en la biosfera. Así, el acero de las armaduras se puede corroer cuando la alcalinidad del hormigón se neutraliza o cuando iones cloruro penetran hasta ellas.

A pesar de ello, la realidad actual es que el hormigón es el material de construcción más empleado a pesar de que la corrosión de su armadura es la causa principal del deterioro de las estructuras. Resulta pues de capital importancia poder predecir el período de vida útil, en el cual, las estructuras de hormigón armado van a permanecer sin daños en un determinado ambiente.

Desde el punto de vista técnico se estudia la vida útil de una estructura considerando dos períodos: iniciación y propagación. Durante el primero, los agresivos penetran hacia la armadura, mientras que en el segundo la corrosión ya se ha iniciado.

Una vez despasivada la armadura la velocidad de corrosión depende, principalmente, de la relación Cl^-/OH^- ; resistividad del hormigón y acceso de oxígeno en función de la humedad del hormigón; temperatura y establecimiento de macropores.

En la fase de diseño sería fundamental determinar la calidad del hormigón y el espesor de recubrimiento en base al período de iniciación de la corrosión esperado. En la actualidad este recubrimiento se calcula atendiendo preferentemente a criterios mecánicos (adherencia) y de protección contra el fuego.

Hasta ahora los modelos de penetración de los agentes agresivos que se han propuesto no han sido aceptados de forma generalizada, porque dada la heterogeneidad del hormigón y de las diferentes condiciones ambientales, una solución general resulta compleja.

Sin embargo, dada la importancia de calcular los espesores de recubrimiento necesarios para asegurar una vida útil en función de criterios de durabilidad, es necesario hacer un esfuerzo generalizador que permita avanzar en esta materia.

Así pues, se ha planteado como objetivo del presente trabajo el tratar de modelizar el mecanismo de penetración del CO_2 atmosférico y del ion Cl^- en función de las características del material y de las condiciones ambientales, de tal forma que este modelo reproduzca la situación media más desfavorable. Asimismo, se han realizado ensayos acelerados a partir de los cuales se han obtenido coeficientes de penetración que, introducidos en los modelos aludidos, permiten la obtención de los recubrimientos de armaduras eficaces, en cortos períodos de tiempo.

Para conseguir este objetivo se han planteado las siguientes etapas en el trabajo.

1º.- Revisar el estado actual de conocimiento acerca de la penetración en el hormigón de agentes externos causantes de la iniciación de la corrosión de la armadura del hormigón.

2º.- Estudio de los mecanismos de penetración de gases y líquidos en el hormigón y, en base a los datos bibliográficos y a las experiencias realizadas, modelizar el transporte de CO_2 y del ion Cl^- a través del hormigón hasta llegar a la armadura, adaptando o haciendo más generales los modelos ya existentes que se han considerado más adecuados.

4º.- Proponer un método de predicción de la vida útil del hormigón armado, considerando éste como el tiempo que los agresivos tardan en llegar a la armadura (espesor de recubrimiento eficaz).

3º.- Posteriormente, se estudiaron los ensayos que podrían ser los más adecuados que permitieran obtener los parámetros característicos del modelo de forma acelerada.

Finalmente, se ha obtenido un modelo de penetración para el ion cloruro y otro para el dióxido de carbono, el cual ha sido introducido en un programa de cálculo para la estimación de la vida útil que puede ser empleado en el diseño de estructuras de hormigón armado.

III. INTRODUCCIÓN

III.1. Hormigón: Composición y características

El hormigón es uno de los materiales más importantes en la industria de la construcción actual. Su empleo va desde pequeñas reparaciones hasta las grandes obras civiles que empezaron a construirse de hormigón a principios del siglo XX, con el comienzo de la fabricación industrial del cemento portland (Stanley, 1979).

Se estima que en el mundo se consumen al año alrededor de 4,5 billones de toneladas de hormigón, 5 veces más que de acero. Esto se debe a su gran versatilidad en formas, acabados y tamaños; excelentes propiedades mecánicas; elevada durabilidad frente a ambientes agresivos, que lo son para otros materiales; fácil disponibilidad y bajo costo relativo (Mehta, 1986).

El hormigón armado surge al unir el acero con el hormigón gracias a la elevada adherencia entre ambos, lo que produce una correcta transferencia de propiedades mecánicas: buena resistencia a tracción del primero y resistencia a compresión del segundo.

El hormigón es, por su naturaleza, un sistema heterogéneo constituido esencialmente por una matriz endurecida en la que se sitúan internamente partículas o fragmentos de áridos. Como para su amasado es necesaria la mezcla del cemento con agua, el resultado es un material que presenta una estructura porosa, la cual desempeña un papel muy importante en la determinación de las propiedades mecánicas y de la durabilidad del hormigón.

La estructura del hormigón depende principalmente de: a) las características fisicoquímicas y dosificación de los componentes empleados en su elaboración (áridos, cemento, agua, aditivos, adiciones y acero en el caso del hormigón armado) (Mehta, 1986), b) del procedimiento seguido para la puesta en obra (CEB-182, 1989) y c) del tipo de curado (Joint Committee, 1975 ; Soroka et al, 1978).

III.1.1. Cemento y adiciones

El clínquer de cemento llamado portland es el aglomerante de uso más extendido, el cual cuando se mezcla con agua forma una pasta capaz de fraguar y endurecer de forma progresiva. Por este motivo, se les llama "aglomerantes hidráulicos" (cales hidráulicas) distinguiéndolos así de los "aglomerantes aéreos", en los que el endurecimiento se produce en contacto con el aire (Klemm, 1989).

El cemento portland se obtiene por molienda de su clínquer con yeso, como regulador de fraguado. El clínquer es un producto obtenido por cocción a unos 1500°C hasta la fusión parcial de una mezcla de caliza y arcilla homogeneizada y en proporción adecuada (Kerton y Murray, 1983). La figura 1 muestra el diagrama de fases del sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Muan y Osborn, 1965).

Los constituyentes fundamentales del clínquer son:

ALITA : Silicato tricálcico (C_3S) : $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$
 BELITA: Silicato bicálcico (C_2S) : $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$
 Aluminato tricálcico (C_3A) : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$
 CELITA: Aluminoferrito tetracálcico (AFC_4) :
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$

El cemento también puede contener adiciones llamadas "activas" por su capacidad hidráulica, como puzolanas, cenizas volantes o escorias de alto horno (Johansen, 1989).

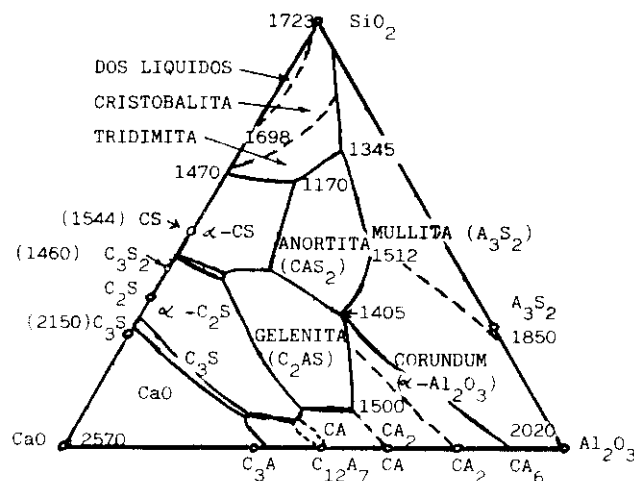


Figura 1

En presencia de agua, los compuestos cristalinos anhidros que constituyen el cemento, se hidratan produciéndose una cristalización que conduce a un sistema de constituyentes hidratados estables, con un desprendimiento mayor o menor de calor en función del tipo de cemento.

Por fraguado del cemento se entiende el instante en que la viscosidad aumenta bruscamente (figura 2), (Soroka, 1975). Posteriormente, el proceso de hidratación del cemento continúa desarrollándose muy lentamente y, en consecuencia, propiedades tan importantes como la resistencia mecánica y la permeabilidad varían a lo largo del tiempo (figura 3). Si no existen interacciones desfavorables con el entorno, estas propiedades se mejoran con el tiempo siendo el hormigón cada vez más resistente y menos permeable.

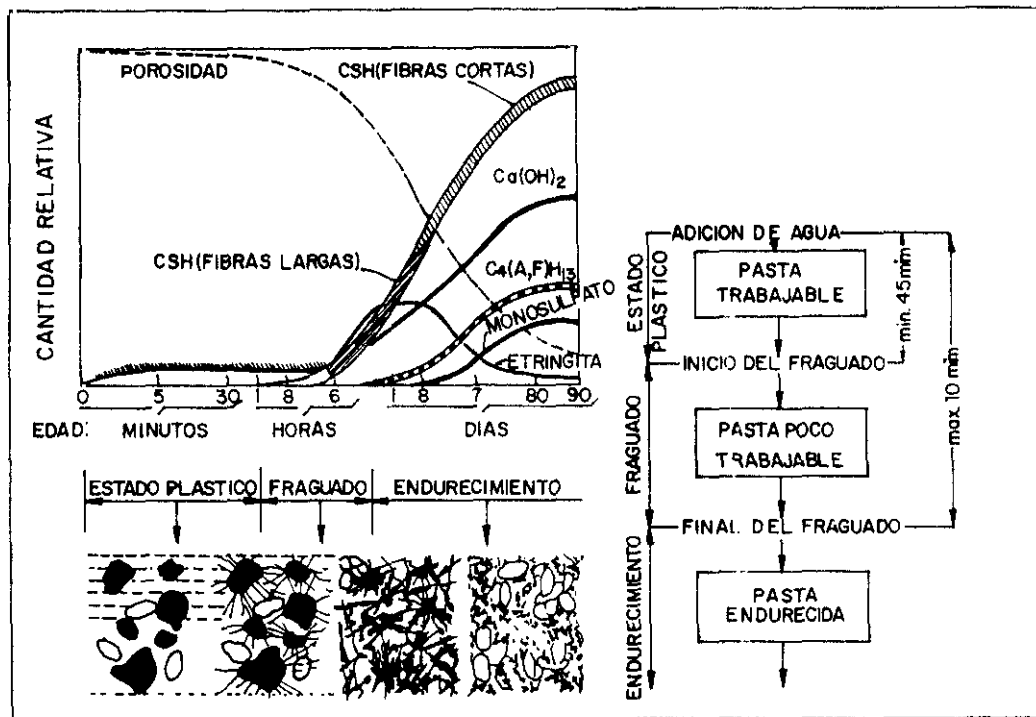


Figura 2

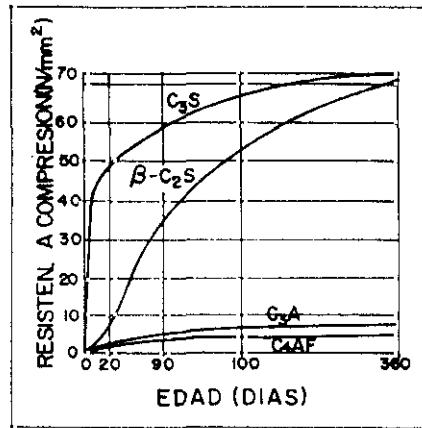
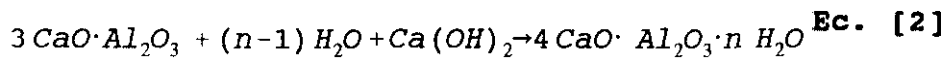
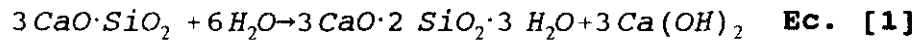


Figura 3

III.1.1.1. Hidratación del cemento portland

Los compuestos minerales del clínquer reaccionan con el agua dando precipitados insolubles formando lo que se conoce como gel C-S-H (Taylor, 1986), cuya reacción esquemática se puede simplificar como sigue:



El hidróxido cálcico que se libera en la hidratación de los silicatos es lo que pasa a constituir la llamada "reserva alcalina" de los cementos, que resulta de capital importancia para su durabilidad, como se comentará con detalle más adelante.

III.1.2. Agua

La hidratación completa del cemento portland necesita alrededor del 40% de su peso de agua. Un 23% del agua se combina químicamente para dar productos de hidratación y el resto se absorbe en la superficie del gel (Hosmatka, 1991).

La cantidad de agua añadida inicialmente a la mezcla de áridos y cemento para obtener un hormigón de trabajabilidad conveniente es siempre superior a la cantidad de agua necesaria para la hidratación completa, es decir, se emplean relaciones agua/cemento superiores a 0,4 (ACI C-211, 1970). Este agua en exceso constituye la fase acuosa del hormigón y es la responsable de la formación de la red de poros en el hormigón endurecido.

Durante el proceso de hidratación (*curado*), el agua del sistema se reduce pasando a ser agua combinada (*autodesecación*). Si el agua añadida no es suficiente, este efecto puede afectar negativamente a la velocidad de hidratación, por lo que curados a humedades inferiores al 80% reducen significativamente la hidratación llegando a detenerse si la humedad relativa es inferior al 30% (figura 4), (Powers, 1947).

Así pues, la cantidad de agua añadida a la mezcla de áridos y cemento para obtener un hormigón de trabajabilidad conveniente es siempre superior a la necesaria para la hidratación completa del cemento anhidro. Este exceso de agua además de ser responsable de la porosidad del hormigón endurecido, constituye la fase acuosa del hormigón contenida en estos poros. Los principales iones que contiene son: Ca^{2+} , OH^- , Na^+ , K^+ y $\text{SO}_4^{=}$ (Longuet y Burglen, 1973). Los primeros provienen del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado en la hidratación de los silicatos del cemento. Los iones alcalinos se incorporan con las materias primas de la elaboración del cemento. El ion sulfato se debe a los combustibles empleados en el horno de clínquerización o al yeso añadido al clínquer como regulador de fraguado.

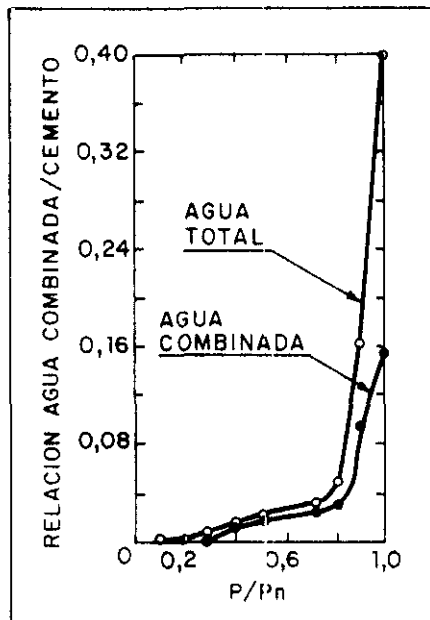


Figura 4

III.1.3. Aridos

En el hormigón los áridos, una mezcla íntima de grava y arena de diversos tamaños, se encuentran unidos por la pasta de cemento.

Una adecuada granulometría de los áridos resulta esencial para conseguir un hormigón de adecuada compacidad (Collins, 1986). Parámetros tales como el coeficiente de forma y la distribución del tamaño de partículas (curva granulométrica) influyen directamente en la resistencia, compacidad y docilidad del hormigón, y por tanto, en su durabilidad (L'Hermite, 1969).

III.1.4. Aditivos

Los aditivos son sustancias inorgánicas u orgánicas que se añaden en estado sólido o líquido a los componentes habituales de la mezcla de hormigón, en proporción inferior al 5 % en peso de cemento. La finalidad de estos compuestos es la de modificar una o varias de las propiedades del hormigón por vía física, química o quimicofísica (RILEM, 1990).

Junto con el efecto principal esperado, existen efectos secundarios que se deben controlar igualmente, para lo cual es preciso conocer la sensibilidad del efecto producido frente a las variaciones de la cantidad de aditivo.

Los aditivos, al influir sobre determinadas propiedades del hormigón pueden modificar sustancialmente su porosidad y su fase acuosa, afectando, por lo tanto, significativamente a su durabilidad (Paillère et al, 1992).

En la tabla I se recoge una clasificación de los aditivos más empleados en el hormigón.

Tabla I

ADITIVO	COMPUESTOS QUIMICOS	EFECTO PRIMARIO
Plastificantes	Lignosulfonatos ácidos hidrocarboxílicos carbohidratos	Manteniendo la misma trabajabilidad permiten reducir el contenido de agua: un 6,5% (Europa) un 10% (Japón)
Superplastificantes	Compuestos de Melamina y fomaldehído Compuestos de Naftaleno sulfonado Lignosulfonatos modificados copolímeros acrílicos	Manteniendo la misma trabajabilidad permiten reducir el contenido de agua: un 12% (Europa) un 16% (Japón)
Retardador de fraguado	Azúcares Acidos hidrocarboxílicos Lignosulfonatos	Modifican la velocidad de fraguado. Su acción depende de la cantidad de aditivo, del tipo de cemento y de la temperatura.
Aceleradores de fraguado	Nitrito cálcico Nitratos Tiosulfatos	
Aceleradores de resistencias	Trietanolamina	
Agentes aireantes	Ácidos y sales de resina de madera sales orgánicas hidrocarburos sulfonados	Forman burbujas de aire por reacciones de adsorción en la interfase aire-agua.

III.1.5. Acero

El acero empleado como armadura en el hormigón cumple la función de absorber las tensiones a tracción de la estructura. Según se haya sometido a la armadura a un tratamiento de tensión o no, el hormigón será pretensado, postensado o simplemente armado.

Las armaduras activas de acero para uso en hormigón pretensado se homologan según el marco reglamentario establecido específicamente por Real Decreto 2365/1985 de 20 de noviembre (B.O.E. 21-12-1985).

En él se hace referencia expresa que los diferentes tipos de alambres, barras, torzales, cordones y cables para el hormigón pretensado, tanto de fabricación nacional como importados, cumplirán las especificaciones del artículo 13 de la Instrucción para el Proyecto y la Ejecución de Obras de Hormigón Pretensado vigente (EP-91).

El acero para barras de pretensado es un acero eutectoide con un contenido medio de carbono del 0.8%

Las características mecánicas que, como mínimo, garantizarán serán:

- Carga unitaria máxima a tracción ($f_{m\acute{a}x}$).
- Límite elástico (f_y).
- Alargamiento bajo carga máxima.
- Módulo de elasticidad (E_s).
- Aptitud al doblado alternativo.
- Relajación.

En la tabla II se recogen las especificaciones de la Instrucción para las distintas clases de armaduras activas (Sáinz de Cueto, 1988). Por otra parte, la Instrucción EP recoge la importancia definitoria de la calidad del material que tienen las determinaciones siguientes:

- Diagrama tensión-deformación.
- Alargamiento remanente concentrado de rotura (E_u).
- Estricción expresada en porcentaje.
- Resistencia a la fatiga.
- Susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

Tabla II

PRODUCTO	ALAMBRES	BARRAS	TORZALES	CORDONES
NORMA UNE SOBRE EL PRODUCTO	UNE 36095/1/85	-	UNE 36096/1/85	UNE 36098/1/85
NORMA ENSAYO DE TRACCION	UNE 36401/81	UNE 36401/81	UNE 36401/81	UNE 7326/75
ESPECIFICACIONES	CARGA UNITARIA MAXIMA SOBRE (Kp/mm ²)	150	100	180
	RELACION f _y /f _t ENTRE	0.85-0.95	0.75-0.90	0.85-0.95
	ALARGAMIENTO BAJO CARGA MAXIMA SOBRE (%)	BASE 200mm > 3.5	-	BASE 800mm > 3.5
	ALARGAMIENTO ROTURA BASE 10 DIAMETROS SOBRE (%)	-	6	-
	TOLERANCIA SOBRE LA MEDIA MODULO ELASTICIDAD (%)	± 7	± 7	± 7
	NORMA ENSAYO DOBLADO	UNE 36461/80	UNE 7292/72	-
	Nº MINIMO DE DOBLADOS ALTERNOS	3 (7) (MEDIO CORROSIVO)	-	3 (7) (MEDIO CORROSIVO)
	NORMA ENSAYO RELAJACION (70%)	UNE 36422/85	UNE 36422/85	UNE 36422/85
	RELAJACION A 1000h. INFERIOR A (%)	5 (R5) 2 (R2)	3	6 (R6) 2 (R2)

TABLA 1.- ESPECIFICACIONES PARA ARMADURAS ACTIVAS SEGUN EP-80

PRODUCTO	BARRAS LISAS	B. CORRUGADAS	ALAMBRES LISOS	A CORRUGADOS	
NORMA UNE SOBRE EL PRODUCTO	36097/1/81	36088/1/81	36092/1/81 36731/82	36092/1/81 36099/1/81	
NORMA ENSAYO DE TRACCION	UNE 36401/81	UNE 36401/81	UNE 36401/81	UNE 36401/81	
ESPECIFICACIONES	CARGA UNITARIA MAXIMA SOBRE (Kp/mm ²)	34-50	45 (AEM 400F) 53 (AEM 400F) 56 (AEM 500F) 61 (AEM 500F) 67 (AEM 600F) 71 (AEM 600F)	56 (AEM 500T) 67 (AEM 600T)	
	LIMITE ELASTICO SOBRE (Kp/mm ²)	22	41 (AEM 400F/N) 51 (AEM 500F/N) 61 (AEM 600F/N)	51 (AEM 500T) 61 (AEM 600T)	
	RELACION f _y /f _t SOBRE	-	1.20 (AEM 400H) 1.15 (AEM 500H) 1.10 (AEM 600H) 1.05 (AEM-F)	1.03 1.03	
	ALARGAMIENTO ROTURA BASE 5 DIAMETROS SOBRE (%)	23	16 (AEM 400N) 14 (AEM 500N) 12 (AEM 600N) 12 (AEM 400F) 10 (AEM 500F) 8 (AEM 600F)	8 20 - $\frac{2f_y}{100}$	
	NORMA ENSAYO DOBLADO SIMPLE (180)	UNE 7292/72	UNE 7292/72	UNE 7292/72	UNE 7292/72
	NORMA ENSAYO DOBLA-DESDOBLADO (90-20)	UNE 36097/1/81	UNE 36088/1/81	UNE 36731/82	UNE 36099/1/81
	NORMA ENSAYO ADHERENCIA	-	UNE 7285/79	-	UNE 7285/79
	TENSION MEDIA ADHERENCIA SOBRE (Kp/cm ²)	-	DIAMETRO D (mm) 70 (D < 8) 80-120 (D 8-32) 42 (D > 32)	-	DIAMETRO D (mm) 70 (D < 8) 80-120 (D 8-32) 42 (D > 32)
	TENSION ROTURA ADHERENCIA SOBRE (Kp/cm ²)	-	115 (D < 8) 130-135 (D 8-32) 69 (D > 32)	-	115 (D < 8) 130-135 (D 8-32) 69 (D > 32)

TABLA 2.- ESPECIFICACIONES PARA ARMADURAS PASIVAS SEGUN EH-82 Y EP-80

Además, recomienda en los comentarios que el contenido porcentual, de cada uno de los elementos químicos constituyentes de los aceros no aleados utilizados en estas armaduras, queden comprendidos entre los límites recogidos en la tabla III.

Tabla III

ELEMENTOS	(%) MÍNIMO	(%) MÁXIMO
CARBONO	0,58	0,88
MANGANESO	0,50	0,90
SILICIO	0,15	0,40
FÓSFORO	-	0,04
AZUFRE	-	0,04

En cuanto a la homologación de armaduras pasivas podemos señalar que tanto la Instrucción para el Proyecto y la Ejecución de Obras de Hormigón en Masa o Armado (EH) vigente, en su artículo 9, como la Instrucción para el Proyecto y la Ejecución de Obras de Hormigón Pretensado (EP) vigente, en su artículo 12, dividen las armaduras pasivas de utilización en hormigón en:

- Barras lisas.
- Barras corrugadas.
- Mallas electrosoldadas.

El acero empleado en las armaduras para armado es el llamado genéricamente de "construcción" y proviene de la fundición de chatarra. Su contenido medio en carbono se sitúa entre el 0.3 y el 0.4%. Las mallas electrosoldadas están compuestas por alambres trefilados lisos o corrugados. En la tabla II se recogen las especificaciones de las Instrucciones EH y EP para las distintas clase de armadura pasivas (EH-91, 1991).

Por otra parte, el apartado 3.2 y 3.3 de la Parte 1 del Eurocódigo nº 2 define las características del ACERO DE ARMAR y ACERO DE PRETENSAR, respectivamente (ENV 1992-1, 1991).

El acero en el hormigón se pasiva debido a la elevada alcalinidad de la fase acuosa que favorece la formación de una capa de óxidos submicroscópica, compacta y adherente sobre la superficie del acero (Gouda, 1966). Como se puede observar en el diagrama de Pourbaix (figura 5), al pH propio del hormigón el acero se encuentra en el estado de pasivación (Pourbaix, 1976), (Ver apartado III.2.2.3.).

Los fenómenos de corrosión de armaduras están asociados a defectos de construcción, cambios en las condiciones de servicio de las estructuras, o a la acción de agentes agresivos externos. En estas situaciones la resistencia mecánica de la estructura se ve afectada. En el apartado III.3. se tratará con más detalle este punto.

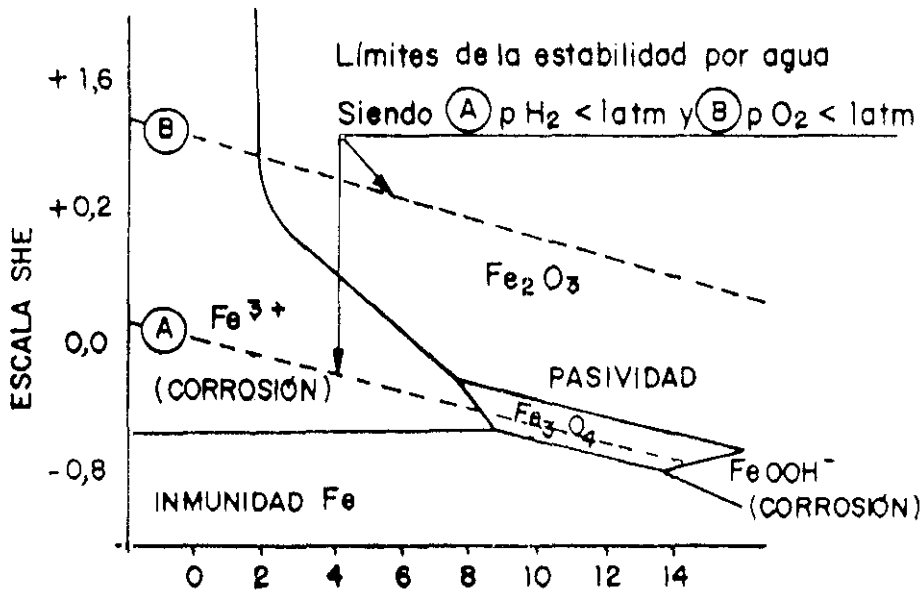


Figura 5

III.2. Durabilidad del hormigón armado

El estudio de la durabilidad del hormigón se remonta a comienzos del siglo XIX, con los estudios de Vicat, en 1837, que relataba la importancia de la mano de obra en la calidad del hormigón, cuando este material era todavía un producto de laboratorio (Vicat, 1976).

Aunque se esté utilizando desde hace más de 150 años, en la actualidad, la hidratación del cemento no se conoce todavía completamente debido a su enorme complejidad. Además, el empleo de nuevos aditivos y adiciones, que han reportado beneficios técnicos y económicos, ha complicado aún más el problema (Sheppard, 1991). Sin embargo, sólo un 10% de los problemas de durabilidad se deben a los materiales utilizados, mientras que el 90% restante lo causan fallos de diseño y construcción (Dhir, 1990a), como muestra la figura 6.

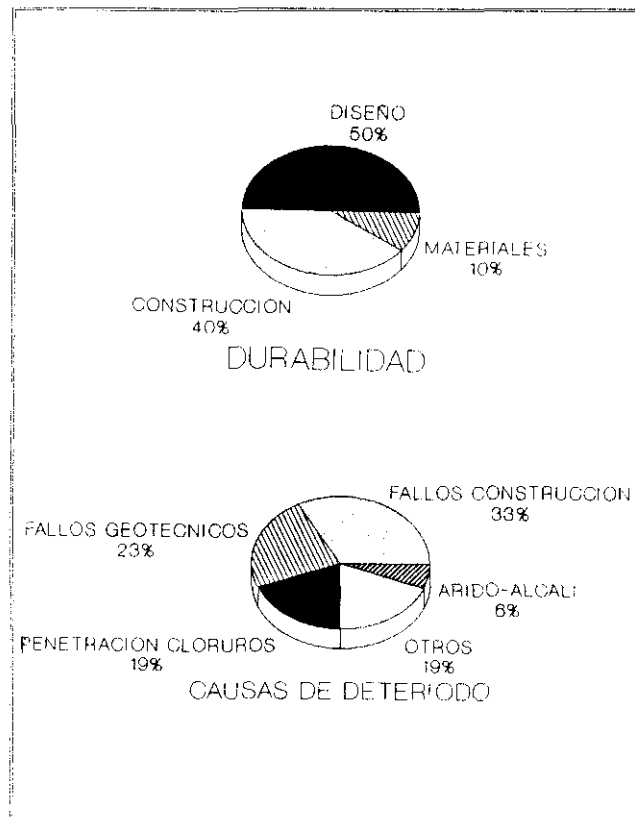


Figura 6

El hormigón empleado en las estructuras tiene dos funciones básicas: debe ser lo suficientemente resistente, dúctil, adherente con el acero y resistente al fuego y, además, desde el punto de vista de la durabilidad, debe resistir las condiciones ambientales y los efectos del entorno agresivo y dar suficiente protección a la armadura contra la corrosión.

En el caso del hormigón armado la durabilidad dependerá tanto de las características del hormigón y del acero como de la interrelación entre ambos. Asimismo, la estructura porosa resultante y la fase acuosa contenida en los poros influirán de forma decisiva sobre la accesibilidad de agentes agresivos externos hasta la armadura, ya que el contenido de fase líquida en los poros influye enormemente en la velocidad de difusión de gases e iones, como se verá más adelante, a la vez que dicha fase acuosa actúa como medio electrolítico en los procesos de corrosión del acero.

Los factores que pueden dañar al hormigón armado pueden ser físicos (erosión, abrasión, impacto, hielo-deshielo, cargas, ...), químicos (aguas puras, marinas, ácidas, sulfáticas, ...) y biológicos (microorganismos, algas, moluscos, ...). Estos, a su vez, pueden coexistir y actuar de forma simultánea, teniendo entonces que considerar efectos combinados. La magnitud del daño dependerá del agente implicado, por un lado, y de la calidad del hormigón por otro. La tabla IV presenta una clasificación de factores y agentes que pueden intervenir en la degradación de los componentes o materiales de construcción.

Tabla IV: DURABILIDAD DEL HORMIGON: AGENTES Y FACTORES

1.- <u>AGENTES ATMOSFERICOS</u>	
Radiación:	solar nuclear térmica
Calor:	temperaturas elevadas temperaturas bajas ciclos de temperaturas
Agua:	sólida: hielo-nieve líquida: lluvia-condensación-estancada vapor: humedad relativa elevada
Aire:	componentes normales gasea: por ejemplo: óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre. nieblas: por ejemplo: aerosoles, sales, ácidos y álcalis. partículas sólidas: por ejemplo: arena, lodos y polvo.
Hielo-deshielo	
Viento	
2.- <u>FACTORES BIOLÓGICOS</u>	
	Microorganismos Fungicidas Bacterias
3.- <u>FACTORES DE CARGA</u>	
	Carga mantenida-periódica Acción física del agua (lluvia-granizo-aguanieve-nieve) Acción física del viento Acción física del agua + acción física del viento Movimientos debidos a otros factores, tales como instalaciones, vehículos, etc...
4.- <u>FACTORES INCOMPATIBLES</u>	
	Químicos Físicos
5.- <u>FACTORES DE SERVICIO</u>	
	Diseño Instalaciones y procedimientos de mantenimiento Desgaste Abusos

III.2.1. Agentes agresivos del hormigón

Particularizando para el caso de la durabilidad del hormigón en masa hay que recordar que puede experimentar alteraciones como consecuencia de la acción de agentes agresivos internos o externos, los cuales se caracterizan por producir efectos nocivos que se manifiestan en forma de erosiones, fisuras, expansiones, etc...

La actuación de los agentes agresivos externos depende del entorno en donde se encuentran y de la velocidad de penetración, según sea su mecanismo de transporte y las condiciones en las que se realice. Estos agentes agresivos se pueden encontrar en estado gaseoso, líquido o formando parte de suelos adyacentes al hormigón.

El aire contiene entre un 0,03% y un 0,04% de CO_2 , pudiendo ser aún mayor en ambientes urbanos e industriales. Los gases procedentes de combustiones y procesos industriales pueden contener vapores ácidos (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , SO_2 , CO_2 , SH_2 , ...) que con la humedad de la atmósfera o del hormigón forman, cuando se alcanza el punto de rocío, disoluciones más o menos ácidas que neutralizan la alcalinidad del hormigón.

Los suelos son perjudiciales sólo si contienen compuestos que pueden formar disoluciones agresivas. En general en relación al hormigón se pueden diferenciar tres grupos importantes de suelos: suelos con sulfatos solubles, suelos pantanosos (pueden tener CO_2 , K_2SO_4 , SO_4^- , sustancias orgánicas, etc...) y escombreras y basureros (con elevado contenido de acidez y sulfuros).

Las principales disoluciones, en cuanto a su agresividad para el hormigón, son: aguas (puras, carbonatadas, marinas, residuales, industriales, etc...), disoluciones ácidas, básicas o sales, alcoholes y azúcares.

La figura 7 representa, de forma esquemática, los posibles ataques a los compuestos del cemento hidratado por los agentes agresivos, desde el punto de vista de las reacciones y compuestos a los que dan lugar.

Para terminar, en las tablas V y VI se presenta la clasificación de ambientes a las que puede estar expuesto el hormigón que ha propuesto el Comité Europeo del hormigón (CEB-166, 1985; CEN ENV 206, 1990), según esté ausente o no la armadura, respectivamente. Otras instituciones y organismos proponen clasificaciones similares (ACI C-201, 1973; CEB-RILEM, 1983).

DURABILIDAD DEL HORMIGON: ACCION DE LOS AGENTES AGRESIVOS EN DISOLUCIONES ACUOSAS SOBRE LOS COMPUESTOS HIDRATADOS DEL CEMENTO PORTLAND, ESQUEMA.

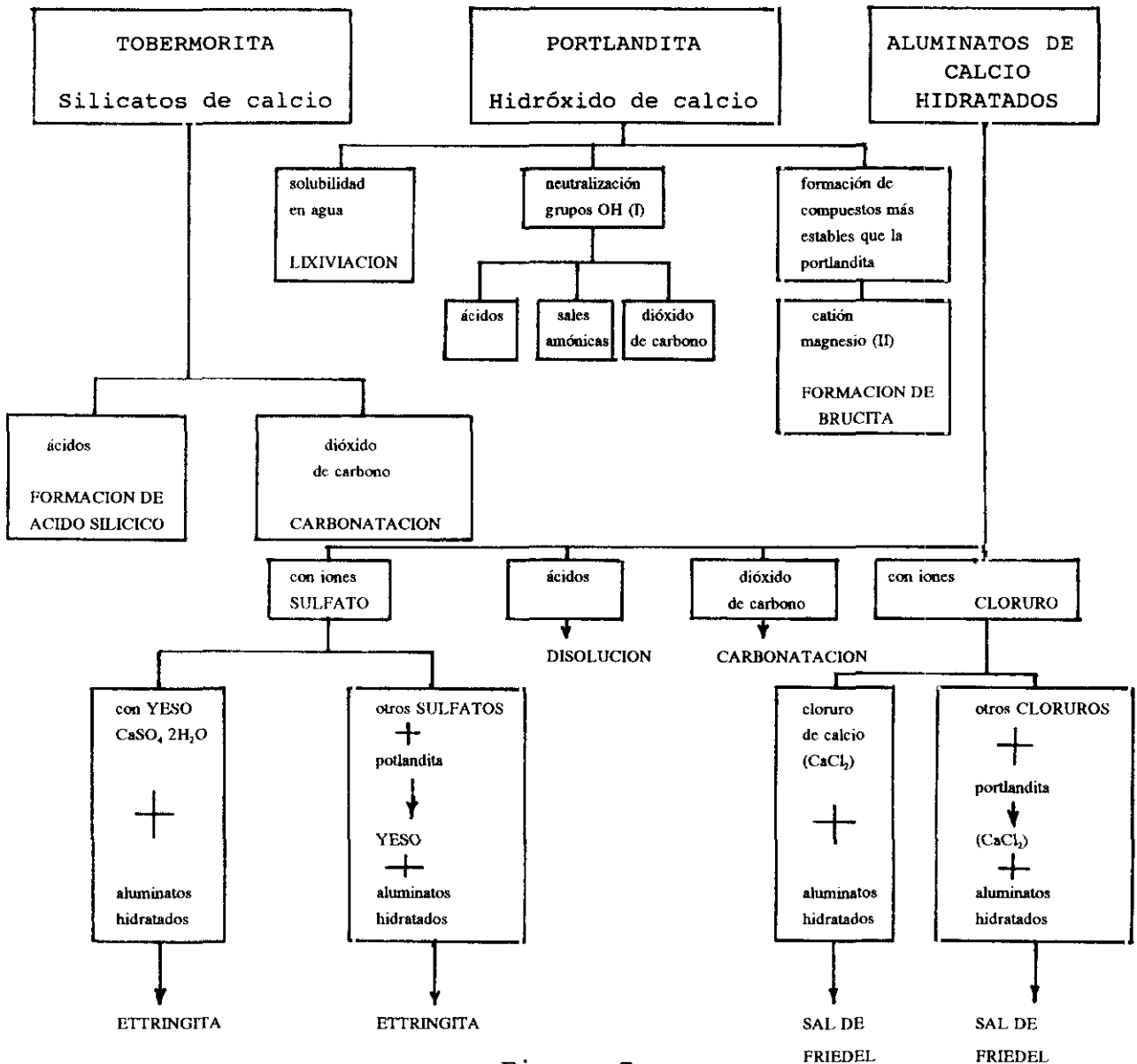


Figura 7

Tabla V

CLASE DE EXPOSICION		CONDICIONES AMBIENTALES
① AMBIENTE SECO		Por ejemplo: Interior de edificios para viviendas u oficinas (1)
② AMBIENTE HUMEDO	① SIN HELADAS	Por ejemplo: - Interior de edificios con humedades elevadas ($\geq 60\%$) - Elementos exteriores. - Elementos en suelos o aguas no agresivas.
	② CON HELADAS	Por ejemplo: - Elementos exteriores expuestos a la helada. - Elementos en suelos o aguas no agresivas expuestos a la helada. - Elementos interiores cuando la humedad es alta expuesto a la helada.
③ AMBIENTE HUMEDO CON HELADA Y AGENTES DE DESHIELO		Por ejemplo: - Elementos interiores y exteriores expuestos a la helada y agentes de deshielo.
④ AMBIENTE MARINO	① SIN HELADAS	Por ejemplo: - Elementos completa o parcialmente sumergidos en agua de mar o en zona de mareas. - Elementos en ambiente saturado de sales (zona costera)
	② CON HELADAS	- Elementos parcialmente sumergidos en agua de mar o en la zona de mareas y expuestos a la helada. - Elementos en ambiente saturado de sales y expuesto a la helada.
LAS CLASES SIGUIENTES SE PUEDEN PRESENTAR SOLAS O EN COMBINACION CON LAS ANTERIORES:		
⑤ AMBIENTE QUIMICAMENTE AGRESIVO (2)	①	- Ambiente químico ligeramente agresivo (gas, líquido o sólido) - Atmósfera industrial agresiva.
	②	- Ambiente químico moderadamente agresivo (gas, líquido o sólido)
	③	- Ambiente químico altamente agresivo (gas, líquido o sólido)
<p>(1) Esta clase de exposición es válida solo en tanto en cuanto durante la construcción, la estructura o algunos de sus componentes, no está expuesto a condiciones mas severas durante un prolongado periodo de tiempo.</p> <p>(2) Ambientes químicamente agresivos son clasificados en ISO/ DP 9690. Las equivalencias en las condiciones de exposición son:</p> <p>Clase de exposición 5 a: Clasificación ISO A1G, A1L, A1S Clase de exposición 5 b: Clasificación ISO A2G, A2L, A2S Clase de exposición 5 c: Clasificación ISO A3G, A3L, A3S</p>		

TABLA VI

CLASE DE EXPOSICION		CONDICIONES AMBIENTALES
1 AMBIENTE SECO		HUMEDADES RELATIVAS CONSTANTES INFERIORES AL 70%
2 AMBIENTE HUMEDO	A	HUMEDADES RELATIVAS CONSTANTES CON POCO RIESGO DE CONDENSACION
	B	HUMEDADES RELATIVAS VARIABLES CON RIESGO DE CONDENSACION
3 AMBIENTE HUMEDO CON HELADAS		COMPONENTES EXTERNOS EXPUESTOS AL VIENTO Y A AGENTES DE HIELO-DESHIELO
4 AMBIENTE MARINO		ZONAS DE NIEBLA SALINA, SALPICADURAS E INMERSION

III.2.2. Vida útil de estructuras de hormigón armado. Corrosión de la armadura.

Una gran cantidad de estructuras de hormigón está reforzada con armaduras de acero y la corrosión de estas armaduras es la causa principal del deterioro de dichas estructuras (Funahashi, 1990).

No hay muchos datos publicados sobre los costes económicos de la corrosión. Es muy conocido el informe Hoar, del que se presenta un resumen en la figura 8 (Hoar, 1991). También en USA se han publicado datos, allí los mayores daños son los producidos por las sales de deshielo en puentes y carreteras (Slater, 1983).

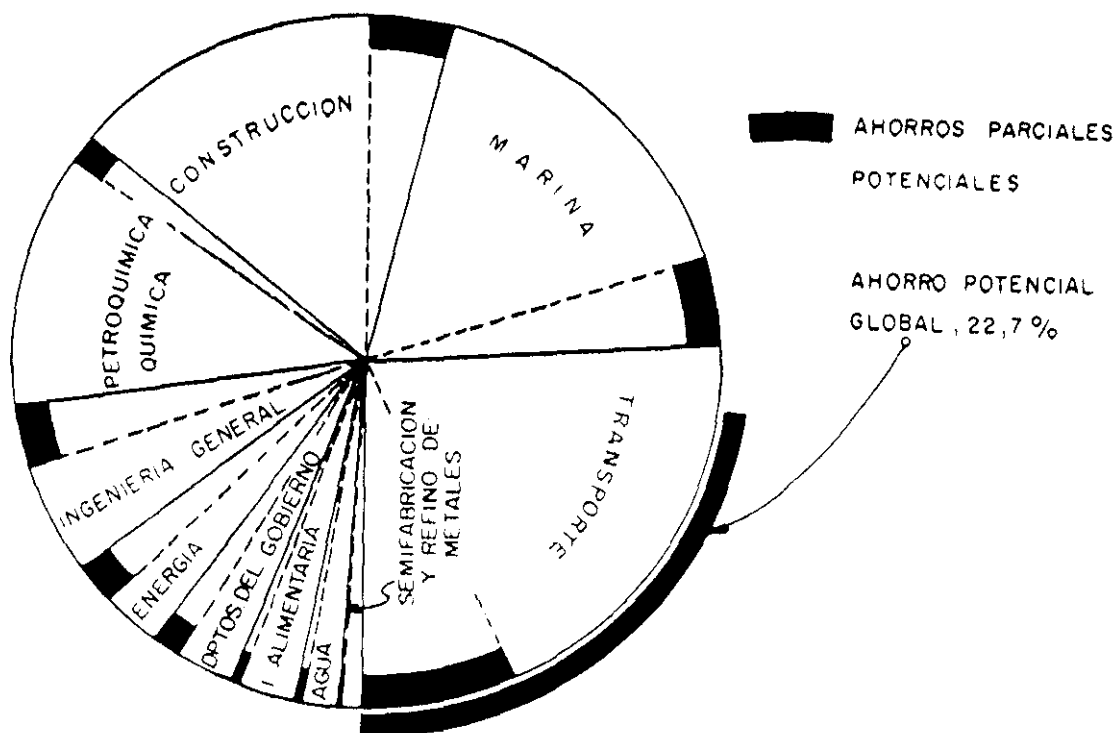


Figura 8

Se estima que la reparación o el reemplazamiento de todos los puentes afectados por la corrosión en USA podría ascender a más de 2,6 billones de dólares USA¹ (Kilareski, 1980).

En 1985, el volumen de dinero empleado en la industria de la construcción de USA fue de 300 billones de dólares USA¹, siendo el coste estimado en 1984 de reparación y construcción de 500 billones de dólares¹. El fenómeno de la corrosión en los países más industrializados se estima en unos 2000-3000 dólares USA por habitante y año (Wranglen, 1985).

En cuanto ha España ha saltado al primer plano de la actualidad periodística el problema de la falta de durabilidad que supone el empleo del cemento aluminoso. Este suceso termina siendo en realidad un problema de corrosión de armaduras. Como datos de costos económicos más fiables, se han tomado los aportados por la Generalitat de Cataluña en el verano de 1991, en los que se indica que el 53% del parque de viviendas construido en Cataluña entre 1950 y 1970 (467.000 pisos) fue edificado parcial o totalmente con cemento aluminoso. En el estudio realizado se detectaron diferentes patologías en 113.230 viviendas y el coste de las reparaciones se evaluó en 149.000 millones de pesetas (Uría, 1991).

Estas cifras nos dan una idea de la importancia que en la actualidad tienen las reparaciones debidas a corrosión de armaduras frente a la construcción de nuevas estructuras.

¹ Billones U.S.A $\equiv 10^9$

III.2.2.1. Planteamiento del problema

La armadura embebida en el hormigón debe permanecer inalterada y protegida contra la corrosión durante el período de vida útil esperado. Este debe conseguirse con la planificación, diseño y ejecución adecuada de la obra y, en particular, haciendo hincapié en la calidad del recubrimiento de hormigón (espesor mínimo, permeabilidad, ausencia de sustancias agresivas).

La función fundamental de este recubrimiento es la de formar una barrera física y química contra la penetración de sustancias agresivas que puedan despasivar la armadura; sin embargo, al ser la zona más externa del hormigón, es la que resulta más difícil de controlar su homogeneidad y su perfecto acabado.

Por este motivo, la puesta en obra y el curado son esenciales para la obtención de una buena calidad. Un grave inconveniente reside en la no posibilidad de prever los efectos conseguidos en estas etapas. Este hecho es el que motiva que, la especificación de resistencias y contenidos mínimos de cemento y relaciones máximas de agua/cemento, sean insuficientes para asegurar la durabilidad esperada en la estructura.

Dos son las causas principales que pueden desencadenar la corrosión de las armaduras: a) una es la conocida como "carbonatación" del hormigón y que consiste en la reacción de dióxido de carbono de la atmósfera con las sustancias alcalinas del cemento, produciendo un descenso del pH de la fase acuosa que lleva a una corrosión generalizada de la armadura y b) la presencia de iones cloruro, sea en las materias primas del hormigón, o debido a su penetración desde el exterior en ambientes marinos. Estos iones producen roturas puntuales en la capa pasiva y conducen por tanto a una corrosión localizada. (Ver apartado III.4.).

En general, la carbonatación no es un problema en hormigones con elevado contenido de cemento, bien compactados y curados y con una baja relación agua/cemento; aunque sí lo es en el caso del cemento aluminoso. Sin embargo, la presencia de cloruros en el medio asegura que, tarde o temprano, estos llegarán a la armadura a través de los poros del hormigón. Este tiempo de iniciación se puede prolongar incrementando el espesor de recubrimiento o reduciendo la penetrabilidad, retardando el comienzo de la corrosión.

Aún así, no es sencillo definir lo que es un hormigón de buena calidad, saber regular su penetrabilidad, o estimar el espesor de recubrimiento necesario en cada caso.

III.2.2.2. Vida útil

Se entiende por vida útil el período de tiempo en el que la estructura conserva sus características geométricas, de funcionalidad y de seguridad sin costos inesperados de reparación o mantenimiento.

La figura 9 presenta un modelo esquematizado de vida útil en el que se consideran los siguientes períodos (Tuuti, 1982):

- * tiempo de iniciación de la corrosión durante el cual la armadura permanece pasiva, t_0 .
- * período de propagación durante el que la armadura se corroe, t_1 .
- * La velocidad de corrosión media durante el período de propagación.
- * El daño máximo de corrosión tolerable.

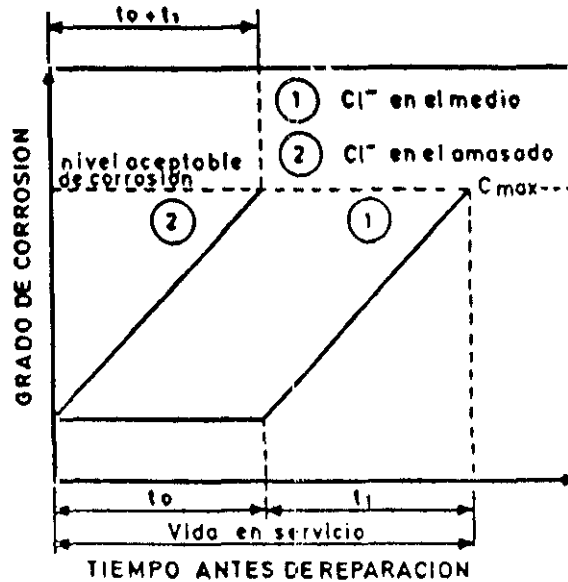


Figura 9

El período de iniciación es aquel en el que el metal embebido en el hormigón permanece pasivo, mientras que en el hormigón se están efectuando cambios químicos y físicos inducidos por el entorno (Page et al, 1981; Gjörv y Venesland, 1979).

La estimación y estudio de este período es una parte del objetivo de la presente tesis, del cual se hablará más adelante con mayor detalle. (Apartado III.4.).

El período de propagación, t_1 , comienza en el momento en el que los agentes agresivos en contacto con la armadura inducen su despasivación y comienza la propagación de la corrosión hasta un estado límite en el que la integridad estructural o la funcionalidad de la estructura deja de ser aceptable.

Los efectos principales de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón son la fisuración y disgregación, como resultado de las tensiones de tracción producidas por el aumento de volumen de los productos de corrosión, al tiempo que se reduce el área transversal de la armadura. En hormigón pretensado también se pueden predecir una rotura brusca sin estricción debido a procesos de fisuración por corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno.

El estado límite para la estructura es difícil de determinar ya que intervienen una amplia serie de factores interrelacionados, tales como el grado de deterioro mínimo aceptable para la seguridad de la estructura o para emprender una reparación efectiva y económica. Sin embargo, existen recomendaciones como la del CEB para estimar la capacidad resistente residual, a partir del nivel de daños observados en el hormigón armado (tabla VII), (CEB boletín 162, 1983).

La predicción del período de vida útil residual, es decir, mientras que se desarrolle el proceso de corrosión se puede estimar si se conoce la velocidad de corrosión y ésta se puede considerar como constante. La figura 10 muestra un cálculo de la reducción de sección de la armadura para barras de diámetro de 10 y 20 mm (Andrade, Alonso y González, 1988). A partir de estos datos y de la relación capacidad resistente y requerida (tabla VIII), se puede estimar el tiempo máximo tolerado para aplicar el refuerzo o reparación (Andrade y González, 1991).

No se profundizará más en la importancia y significado del período de propagación de la corrosión ya que no se ha considerado como objeto del presente trabajo. Sin embargo, a continuación se abordarán resumidamente algunos conceptos básicos del fenómeno de la corrosión de armaduras, ya que se consideran de interés para el trabajo experimental considerado.

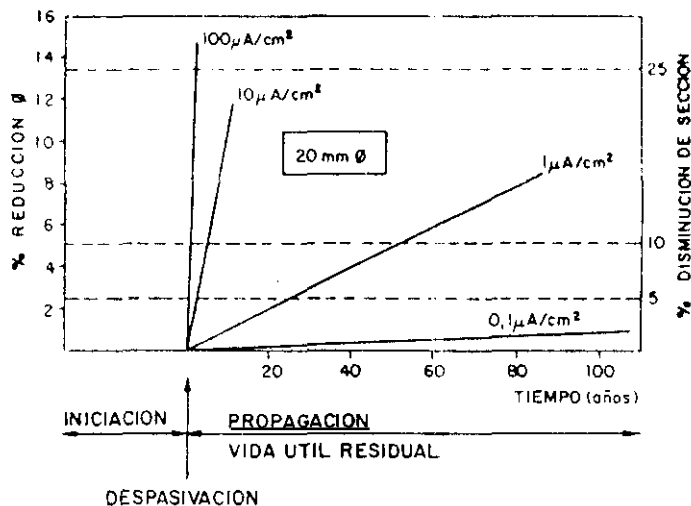


Figura 10

TABLA VII

Indicaciones visuales	NIVELES DE DAÑOS				
	A	B	C	D	E
Cambio de color	Manchas de óxidos	Como en A	Como en A	Como en A	Como en A
Fisuración	Alguna longitudinal	Varias longitudinales Alguna en estribos	Generalizada	Como en C	Como en C
Delaminación del recubrimiento		Algo	Generalizada	En zonas el acero no está en contacto con el hormigón	Como en D
Mermas sección acero (*)		~ 5%	~ 10%	~ 25%	Rotos algunos estribos
Flechas				Posibles	Visibles

(*) Merma sección = $\frac{\Delta A_s}{A_s} = \frac{f_o}{a \phi}$ siendo f_o el espesor de los óxidos, ϕ el diámetro nominal de las barras y $a=1$ para óxidos puros y $a=2$ para óxidos con material cementante.

TABLA VIII

CONSTRUCCION	VALORES DE ν (*)			
	NIVEL DE DAÑOS DE ELEMENTOS DE H.A.			
	A	B	C	D
Nueva	0,95	0,80	0,60	0,35
Vieja	0,85	0,70	0,50	0,25

(*) $\nu = \frac{\text{Capacidad mecánica}}{\text{Capacidad mecánica inicial}}$

URGENCIA INTERVENCIÓN	ν	Tiempo (Años)
	< 0,5	Inmediata
	> 0,5	1 a 2
	~ 1	10 a 20

III.2.2.3. Principios básicos de corrosión electroquímica

El fenómeno de la corrosión de metales en contacto con medios acuosos se realiza por mecanismos electroquímicos. (Bockris, 1979). El metal actúa como un electrodo mixto en el que se producen, de forma acoplada, las reacciones catódica y anódica (figura 11).

De la Rive fue el primer científico que, en 1830, atribuyó el fenómeno de la corrosión a un mecanismo electroquímico. De la Rive comprobó diferencias en la velocidad de disolución del cinc en ácido sulfúrico, de las pilas galvánicas, según la pureza de este metal y observó que sólo se desprendía hidrógeno en puntos localizados.

Años más tarde (1834-1840), Faraday dio la relación cuantitativa entre corriente eléctrica y acción química; esto es, que 96.493 culombios (1 Faraday) transforman 1 equivalente-gramo de sustancia.

Posteriormente, las primeras ideas electroquímicas de la corrosión quedaron olvidadas durante algún tiempo desarrollándose teorías diversas, hasta que en 1926, el profesor Evans publicó los resultados de sus investigaciones con gotas salinas depositadas sobre placas horizontales de hierro recién lijado.

En 1959, se aplican por primera vez técnicas electroquímicas para medir la corrosión de armaduras embebidas en hormigón (Kaesche, 1959; Baumel y Engell, 1959). Andrade, con el mismo fin, comenzó el empleo de la técnica de resistencia de polarización en 1970 (Andrade, 1973; Feliú y Andrade, 1989).

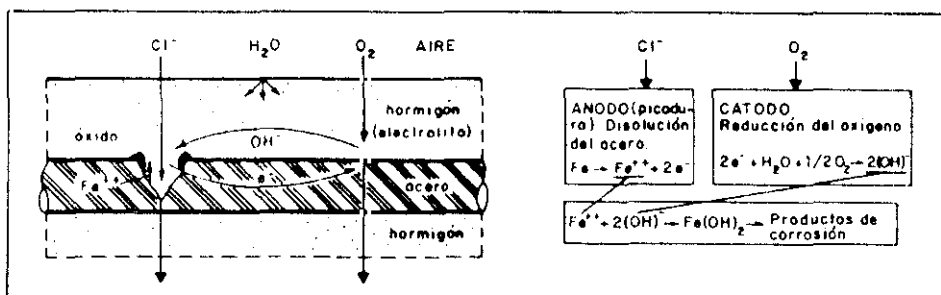


Figura 11

a. Reacciones anódicas y catódicas

Para que se produzca el fenómeno de corrosión electroquímica es necesario, como en cualquier otra pila electroquímica, la presencia de:

- una reacción anódica
- una reacción catódica
- un electrólito conductor
- una conexión eléctrica entre los electrodos que permita la continuidad del electrólito.

a.1. Reacción anódica

Consiste en la disolución u oxidación del metal, liberando electrones que emigran a través del metal hasta el cátodo.



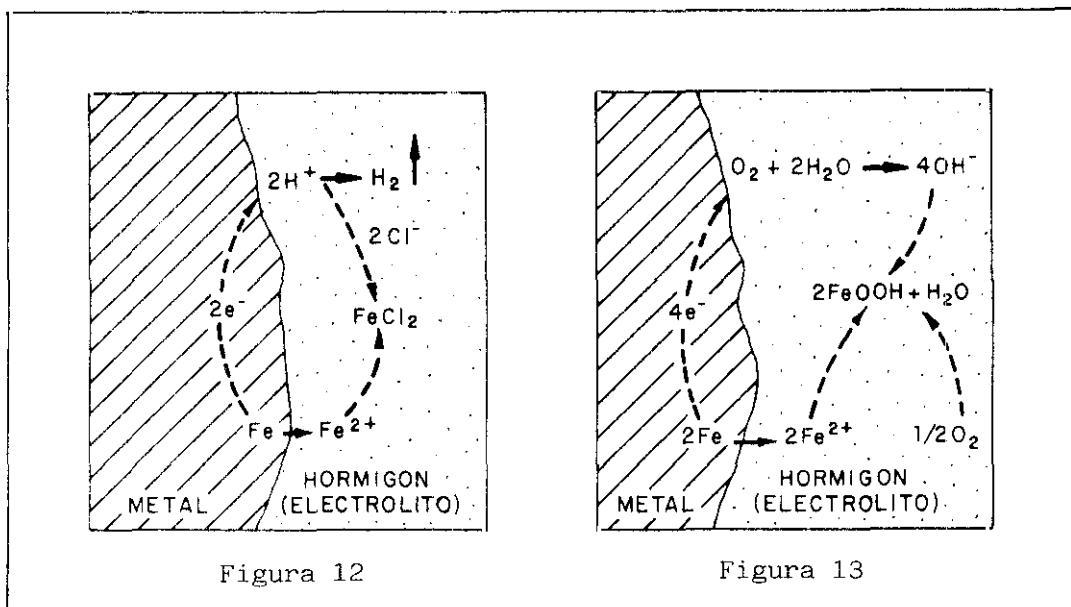
a.2. Reacción catódica

Es cualquier proceso de reducción acoplado a la oxidación del metal.



La reducción del O_2 y del H^+ , entre otras, son las reacciones más frecuentes en los fenómenos de corrosión electroquímica.

La reacción de descarga de H^+ tiene lugar, preferentemente, en medios ácidos o anaerobios; siendo la reacción fundamental en medios aireados neutros y básicos, la reducción del oxígeno disuelto en el agua para producir OH^- (Bockris, 1979) (Figuras 12 y 13).



b. Diagramas de Pourbaix

La tendencia termodinámica a que una reacción de corrosión se produzca o no, ha sido resumida por Pourbaix (Pourbaix, 1976) en sus conocidos diagramas potencial-pH. Estos diagramas están basados en los principios fundamentales de la termodinámica y representan de forma gráfica la ecuación de Nernst.

En el diagrama correspondiente al hierro se pueden distinguir las zonas en las que cada especie es estable (figura 5). En consecuencia, con su ayuda se puede predecir la dirección espontánea de las reacciones y las modificaciones del entorno que podrían afectar a la reacción de corrosión, y así estimar la composición de los productos de corrosión.

Sin embargo, los diagramas de Pourbaix presentan la misma limitación que los cálculos termodinámicos: representan situaciones de equilibrio en unas condiciones determinadas.

c. Cálculo de la velocidad de corrosión

El que una reacción se produzca no ayuda demasiado a efectos prácticos si no se conoce simultáneamente la velocidad a la que esta reacción se produce.

Se puede conocer la velocidad de corrosión mediante distintas técnicas:

- a) Gravimetrías a diferentes períodos de exposición.
- b) Análisis de los iones metálicos producidos por la corrosión en el electrólito.
- c) Determinación de la velocidad instantánea de corrosión por técnicas electroquímicas en probetas de dimensiones reducidas o en estructuras en servicio (Bard y Faulkner, 1980; Southampton, 1990).

En la actualidad, es la tercera vía la que se está desarrollando con más intensidad y, posiblemente, sea la que proporcione mayor información de una forma rápida y no destructiva (Andrade y González, 1991). El ICET y CENIM han sido pioneros a nivel mundial en la aplicación de estas técnicas electroquímicas al hormigón armado (Andrade, 1990). Entre las diferentes técnicas posibles de aplicar destaca por su sencillez y exactitud la llamada medida de la Resistencia de Polarización (González, 1989).

c.1. Resistencia de Polarización

En la vecindad del potencial de corrosión, E_{corr} , pequeños incrementos logarítmicos de la curva i - E pueden considerarse lineales. Basándose en esta evidencia, Stern y colaboradores formularon en 1957 la siguiente forma de calcular la intensidad instantánea de corrosión, I_{corr} (Stern y Geary, 1957):

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{\beta_a * \beta_b}{2,3 * I_{CORR} * (\beta_a + \beta_b)} = \frac{B}{I_{CORR}} \quad \text{Ec. [5]}$$

siendo β_a y β_b las pendientes anódica y catódica de la ley de Tafel, R_p , la resistencia de polarización, B es una constante que Stern situaba entre 0,013 y 0,052 Voltios para casi todos los procesos de corrosión (González, 1989).

El valor de potencial aplicado debe ser inferior a 20 mV, para que la ecuación anterior sea aplicable. De esta forma el electrodo de trabajo queda prácticamente inalterado, por lo que resulta una técnica no destructiva.

Para aplicar esta técnica a probetas de mortero en hormigón con un acero embebido hay que disponer de un potencióstato que pueda compensar la caída óhmica. Asimismo, el tiempo de polarización debe ser lo suficientemente largo como para que desaparezca el componente transitorio, y corto para evitar modificaciones en el electrodo o en su entorno (30s ó 10mV/min).

La pérdida del estado pasivo se pone de manifiesto por cambios claros en los parámetros electroquímicos de la armadura, como se comprueba en las figuras 14 y 15 para el caso de carbonatación de morteros (González y Andrade, 1980; 1982).

De esta forma se conoce el efecto de cada factor que influye en la corrosión sobre la cinética del proceso (figuras 16 y 17) (Andrade, Jáuregui y González, 1981) (González, Algaba y Andrade, 1980).

Aplicando la ley de Faraday se comprueba la fiabilidad de la técnica electroquímica (figura 18) frente a la gravimétrica (González, Algaba y Andrade, 1980):

$$\frac{\text{GRAMOS}}{\text{CM}^2} = \frac{I_{\text{CORR}} * t * \frac{M}{V}}{96500 * C} \quad \text{Ec. [6]}$$

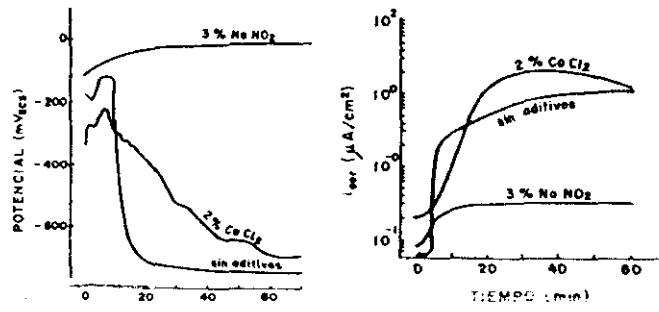


Figura 14

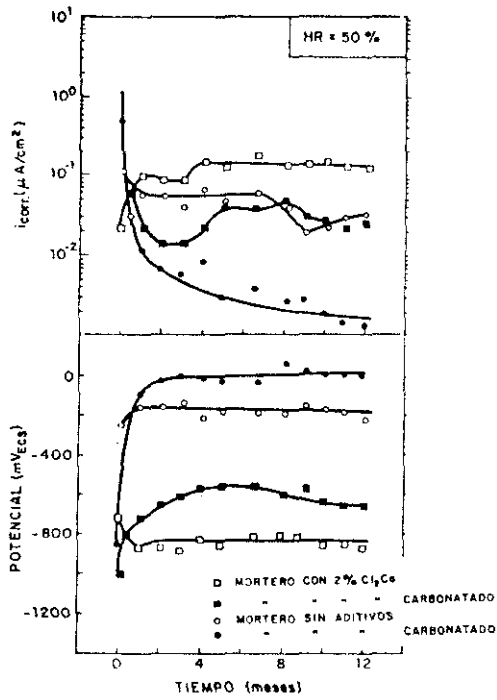


Figura 15

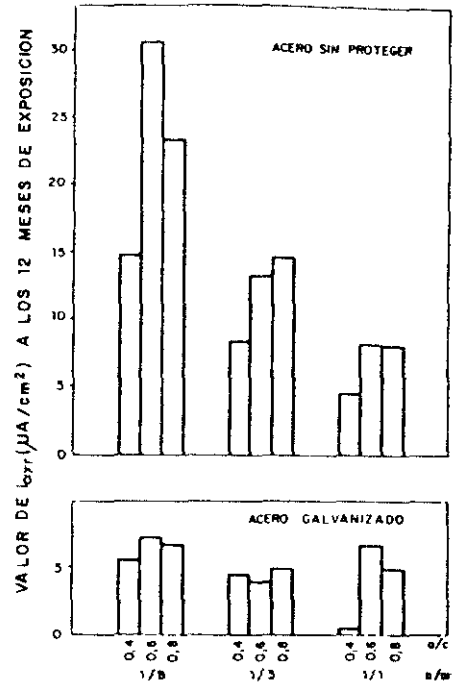


Figura 16

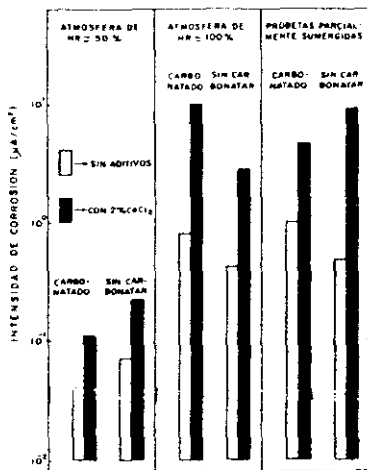


Figura 17

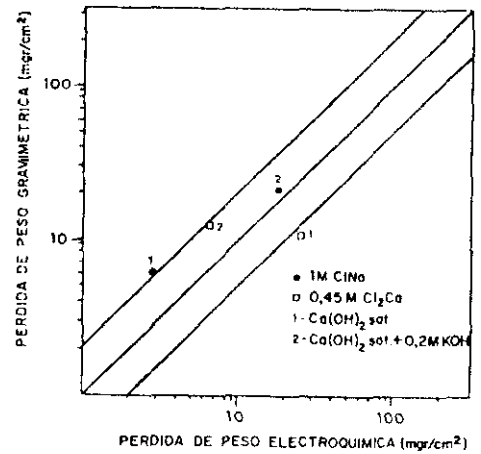


Figura 18

III.3. Período de iniciación de la corrosión

Como ya se ha visto en el apartado III.2.2.1, el período de iniciación se define como el tiempo correspondiente desde el momento en el que el agente agresivo comienza a penetrar a través del recubrimiento de la armadura hasta que llega a ésta y la despasiva.

En este proceso la propiedad del hormigón que determina la velocidad de penetración es la porosidad abierta. De esta porosidad, son el tipo y la distribución del tamaño de poros, el contenido de humedad y la composición de la fase acuosa, los factores fundamentales que fijan la velocidad de penetración del agente agresivo.

La relación entre porosidad y permeabilidad al agua se ha estudiado ampliamente en pasta de cemento, mortero y hormigón. Así, Powers en 1958 (Powers, 1958) obtuvo su conocida relación entre permeabilidad y porosidad capilar en pasta de cemento, estableciendo unas relaciones básicas que han sido extensamente utilizadas y que en algunos aspectos no han sido mejoradas.

Se podría pensar que la adición de áridos sería capaz de reducir la permeabilidad del hormigón debido a que algunos tienen menor porosidad y a que, de alguna forma, interceptan la red capilar de la pasta; sin embargo, como se verá en el apartado siguiente no sucederá así ya que se pueden producir microfisuras en la interfase pasta-árido (Mehta, 1986) que son especialmente grandes en el caso de los áridos más gruesos. Asimismo, en esta zona la porosidad total y el tamaño de los poros es mayor (Scrivener y Gartner, 1988).

A continuación se va a comentar con más detalle aspectos relativos a la permeabilidad y su relación con la microestructura del hormigón que luego permitan calcular el tiempo en que los agentes agresivos penetran y son capaces de despasivar la armadura.

III.3.1 Microestructura del hormigón

El establecimiento de modelos microestructurales que permitan predecir la resistencia a la penetración de agentes agresivos en el hormigón es una tarea muy compleja debido a la heterogeneidad del material y a su carácter evolutivo en el tiempo. Sin embargo, su conocimiento y control resultan de vital importancia para la resolución de las cuestiones que se derivan de la necesaria durabilidad del hormigón.

Dentro de este modelo microestructural tiene especial importancia la interfase de unos 10 a 50 μm que se crea entre la pasta de cemento y el árido, o entre ésta y la armadura, ya que ésta es una zona heterogénea con respecto al resto y es especialmente débil desde el punto de vista de la durabilidad.

Aunque realmente la parte constitutiva del hormigón que más afecta a su durabilidad la constituye el volumen exento de materia sólida, o porosidad del material, formado por una red de canales rellenos de agua en función del grado de humedad relativa en equilibrio con la pasta. El agua contenida en los poros puede encontrarse enlazada en las superficies de los poros o rellenando las zonas interlaminares de los silicatos. Esta forma de ligazón del agua servirá para su clasificación.

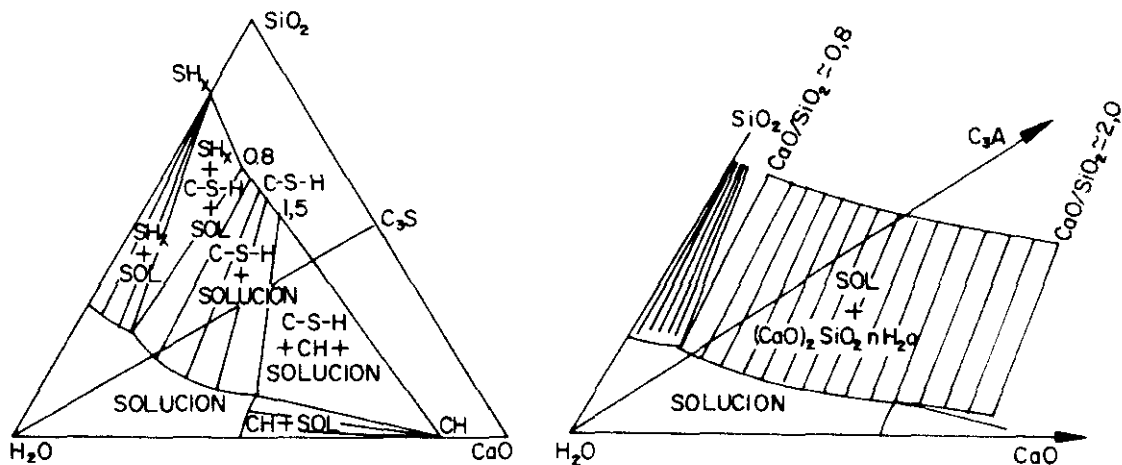


Figura 19

III.3.1.1. Pasta de cemento hidratada

La pasta de cemento hidratada, a escala microscópica, está formada por silicatos cálcicos hidratados (gel C-S-H), hidróxido cálcico o portlandita (CH), aluminatos y ferritos cálcicos, sulfoaluminatos cálcicos (AFt, AFm), y cemento anhidro, además de una extensa red de poros capilares que pueden contener una cantidad variable de fase líquida. A continuación se comenta con más detalle cada uno de ellos.

a. Gel C-S-H

El gel de C-S-H es una mezcla de partículas poco cristalizadas con varias morfologías y composición química, que da lugar a un sistema de poros de gel que normalmente contiene agua. La estructura interna de esta fase es muy compleja y aún no está bien determinada. Aquí se describirán algunos aspectos de la misma que permitirá comprender algo más los mecanismos de transporte a través de estas sustancias.

El gel C-S-H es mayoritariamente amorfo y en él se pueden encontrar cantidades significativas de impurezas en forma de óxidos formando soluciones sólidas (figura 19) (Lachowski et al, 1981) . En consecuencia, la composición del gel C-S-H es bastante variable tal y como se ha puesto de manifiesto empleando técnicas de microscopía electrónica. La composición media del gel C-S-H expresada como la relación molar CaO/SiO_2 está en torno a 1,5 y 1,7, y en algunos casos valores mayores. En la figura 20 (Lachowski et al, 1981) se observa la evolución de la relación Ca/Si con el tiempo.

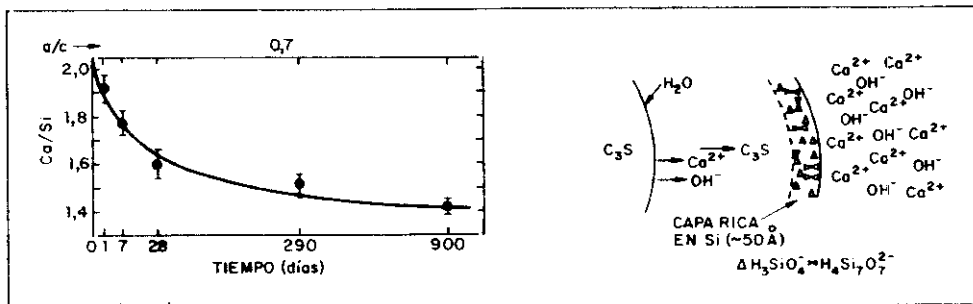


Figura 20

En cuanto a la relación H_2O/SiO_2 en el gel C-S-H, mediante la cual se evalúa el contenido de agua, hay que decir que aún es más variable que las relaciones ya citadas. Esto es debido a que no existe una distinción clara entre el agua estructural y el contenido en los microporos. La relación H_2O/SiO_2 igual a 1 se consigue en pastas secadas al vacío a la presión del vapor del hielo seco a $-79\text{ }^\circ\text{C}$ (d-dried), mientras que si el secado se produce a un 11% de humedad relativa o empleando $LiCl \cdot H_2O$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$ esta relación tiende a 2 (Barnes, 1983).

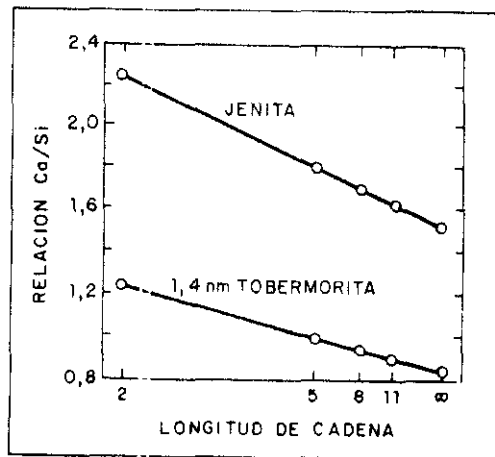


Figura 21

Taylor (Taylor, 1986) propone un modelo para el gel C-S-H en equilibrio a 11% de humedad relativa, en el cual justifica la relación CaO/SiO_2 observada de 1,8 como consecuencia de tratarse de una combinación de las estructuras de 1,4-nm tobermorita y "jennite" presentes en capas separadas (figura 21). Esta hipótesis la refuerza el hecho de ser parecidas las relaciones H_2O/CaO y las densidades del gel C-S-H con la de estos minerales (Taylor, 1990). (Tabla IX).

Tabla IX

MATERIAL	H_2O/Ca	DENSIDAD
GEL C-S-H (SATURADO)	2,3	1850-1900
GEL C-S-H (11% H.R.)	1,2	2180
JENITA	1,22	2320
1,4 nm TOBERMORITA	1,8	2200
GEL C-S-H (110°C)	0,85	2600-2700

Otros modelos como el de Ludwig (Shebl et al, 1985) basándose en estudios de espectroscopía infrarroja y extracción de la fase acuosa atribuyen esta estructura a la tobermorita natural, sin tener en cuenta ni la composición química ni el grado de cristalinidad. Grudemo (Grudemo, 1984) relaciona esta estructura con la del CH incorporando iones silicato monoméricos. Currell (Currell, 1985) supone un sistema aniónico tridimensional. Ambas teorías no concuerdan con estudios realizados sobre la estructura aniónica ni con los resultados obtenidos mediante ^{29}Si RMN, respectivamente (Taylor, 1990).

Como ya se ha mencionado, algunos autores como Powers y Brownyard (Powers y Brownyard, 1948; Powers, 1958a; 1958b; 1960; Powers et al, 1954) fueron los primeros en describir un modelo estructural para la pasta de cemento endurecida. En su modelo diferencian dos tipos de poros: poros de gel, que con un diámetro medio de 15\AA representan un 28% de la porosidad total; y poros capilares de mayor tamaño conteniendo agua. Estos últimos dependen de la relación agua/cemento y del grado de hidratación, cuya evolución también fue establecida por Powers de forma cuantitativa. Asimismo, constató el carácter coloidal de las partículas del gel C-S-H y su ordenamiento en forma de láminas. Así, los poros de gel y los productos hidratados disminuyen al aumentar la relación agua/cemento, mientras que la cantidad de poros capilares aumenta.

EL modelo de Powers ha sido ampliamente aceptado aunque también ha tenido críticas debido, entre otros motivos, a que los resultados de distribución del tamaño de poros indican una continuidad entre ellos en contradicción con los dos tipos propuestos en el modelo de Powers. (Figura 22).

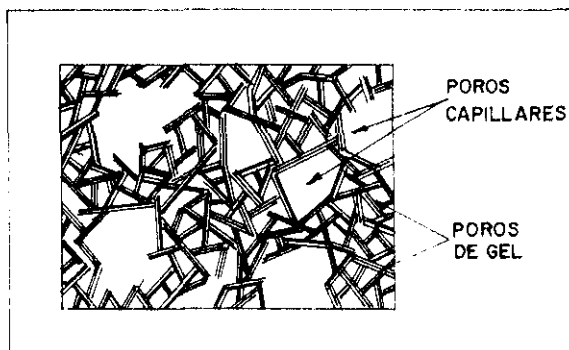


Figura 22

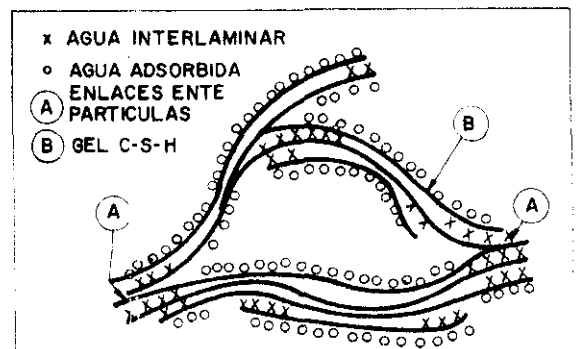


Figura 23

Otros autores que han aportado un trabajo relevante en cuanto a la definición de un modelo microestructural de la pasta de cemento han sido Feldman y Sereda (Feldman y Sereda, 1968; 1970; Feldman, 1972). Para ellos, los poros de gel o interlaminares tienen un tamaño que varía entre 5 y 25 Å, en función del contenido de agua entre las láminas que forman la estructura del gel (Figura 23). El agua interlaminar tiene un papel decisivo en el comportamiento y propiedades de la pasta de cemento endurecida, en particular, en lo referente a los cambios de volumen reversibles. Precisamente, son los poros interlaminares los que desempeñan un papel primordial en la estabilidad dimensional de la pasta de cemento endurecida; siendo despreciable su efecto sobre la resistencia y la permeabilidad debido al espacio tan pequeño existente entre las partículas.

b. Portlandita

La portlandita constituye entre el 20% y el 25% del volumen de la pasta. Su forma cristalográfica es hexagonal o prismática, en función de las condiciones de formación y, en especial, de la relación agua/cemento (Lea, 1970).

La portlandita aparece cristalizada en forma de nódulos heterogéneamente repartidos en la masa de la pasta de cemento, si bien algunos autores basan la debilidad de las interfases armadura/pasta y árido/pasta a la precipitación en esta zona de portlandita con sus placas hexagonales en orientaciones preferentes, lo que conferiría planos de ruptura de menor energía debido a la no ligazón entre las placas.

Algunos autores (Barnes, Diamond y Dolch, 1978) atribuyen a esta precipitación preferente de la portlandita en la superficie de áridos o armaduras la mayor protección que el acero encuentra en el hormigón con respecto a disoluciones de Ca(OH)_2 saturadas, ya que esta capa de cristales de portlandita actuaría de barrera física y tampón químico cuando el agente agresivo entrara en contacto con la armadura.

Asimismo, podría reaccionar a lo largo del tiempo con carbonatos de los áridos confiriéndole así mayor resistencia (Javels et al, 1975; Monteiro y Mehta, 1986). Sin embargo, otros autores (Scrivener y Pratt, 1987) no

identifican esta capa continua de portlandita, sino que la encuentran irregular, siendo entonces el gel C-S-H y los sulfoaluminatos las fases en contacto con la armadura y con los áridos. Estos autores atribuyen a la relación agua/cemento la responsabilidad de la acumulación local del Ca(OH)_2 , ya que una elevada relación agua/cemento va a permitir la formación de huecos y cavidades donde la precipitación y la acumulación sería más favorable.

La portlandita tiene un efecto doble en la durabilidad del hormigón ya que al ser la responsable de la elevada alcalinidad del hormigón junto con los álcalis Na^+ y K^+ , hace al hormigón más reactivo frente a compuestos ácidos pero, por otro lado, constituye la llamada "reserva alcalina" que actúa como disolución amortiguadora o tampón de todos los fenómenos de despasivación del acero que se basan en una acidificación del medio.

La portlandita, además, es la fuente de iones hidroxilo, de elevada movilidad iónica que son responsables tanto de la elevada fuerza iónica de la fase acuosa como del mantenimiento de la electroneutralidad, cuando iones cargados penetran desde el exterior.

c. Aluminatos y ferritos cálcicos

Estos compuestos provienen de la hidratación de los aluminatos y ferritos del cemento y constituyen entre un 15% y un 20% del volumen de la pasta de cemento hidratada. La reactividad de estos compuestos con sulfatos puede provocar graves problemas de durabilidad si se forma etringita (sulfoaluminato cálcico) expansiva (Jeffery y Chatterji, 1967) cuando la pasta ya está endurecida.

Su contribución a la penetrabilidad de la pasta se basa en que contribuyen al número de poros capilares y a que pueden ser inestables con el tiempo tanto reaccionando con sulfatos, como ya se ha mencionado antes, y con cloruros para formar la sal de Friedel, como porque una vez formados estos compuestos, pueden descomponerse liberando SO_4^{2-} y Cl^- nuevamente, contribuyendo por tanto a una variación de la fase acuosa. Así por ejemplo, cuando se carbonata la pasta de cemento, la posible sal de Friedel existente se descompone en cloruros y en aluminatos cálcicos.

III.3.1.2. Aridos

El árido no actúa en principio de forma activa en el desarrollo microestructural de la pasta de cemento a edades cortas (Scrivener, 1989); siendo su interfase con la pasta lo que resulta crucial. Los áridos tienen una permeabilidad del mismo orden que la pasta, si bien no se considera, en general, que los agresivos puedan penetrarlos; sin embargo, Figg (Figg, 1973) encuentra que tanto la permeabilidad al aire como al agua se ve afectada por el tipo de árido empleado.

De los áridos son, en particular, la distribución granulométrica, su forma y rugosidad superficial los parámetros que afectarán al empaquetamiento de las partículas y por tanto a la compacidad o menor penetrabilidad del hormigón.

Con respecto a la durabilidad intrínseca de los áridos, el problema más importante que pueden presentar es su posible reactividad con los componentes de la pasta, ya sea por la presencia de sílice reactiva, sulfuros u otros compuestos que puedan inducir la formación de productos expansivos que creen tensiones internas desencadenantes de fisuras que favorezcan luego, la penetración de agentes agresivos (Collis y Fox, 1985).

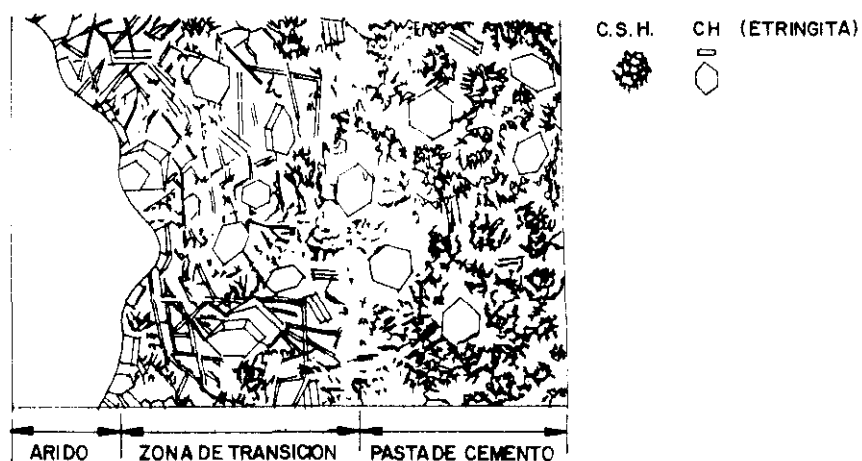


Figura 24

III.3.1.3. Interfase árido-pasta

La interfase árido-pasta está formada por una capa de aproximadamente de $1\ \mu\text{m}$ de productos de hidratación entorno al árido (figura 24). Como ya se ha comentado, Barnes et al (Barnes, Diamond, y Dolch, 1978; Langton y Roy, 1980) sugieren que se forma una doble capa constituida por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cerca del árido y rodeada por otra de gel C-S-H. Sin embargo, Scrivener (Scrivener y Pratt, 1987) empleando la técnica de BSEM y Javels et al (Javels et al, 1974; 1975), con la técnica de TEM, no encontraron evidencias de la capa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La figura 25 muestra los gradientes microestructurales en la zona interfacial árido - pasta (Scrivener y Pratt, 1987). En ella se observa un claro descenso de material anhidro y aumento de porosidad en la zona comprendida entre $30\ \mu\text{m}$ y $50\ \mu\text{m}$ (figura 26) (Scrivener y Gartner, 1988), y puesto que entre el 15% y 20% de los granos de cemento anhidro son mayores de $50\ \mu\text{m}$, el empaquetamiento de estos granos determinará la estructura de la zona interfacial. Asimismo, adiciones de pequeño tamaño, como el humo de sílice, provocan que el gradiente de porosidad sea más suave, posiblemente debido al movimiento relativo de las partículas y a su acumulación en esta zona durante la mezcla (Scrivener y Pratt, 1986).

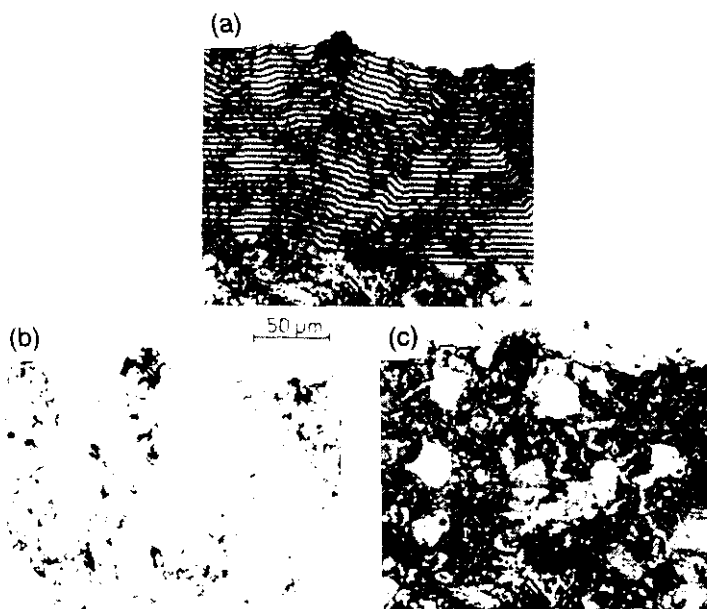


Figura 25

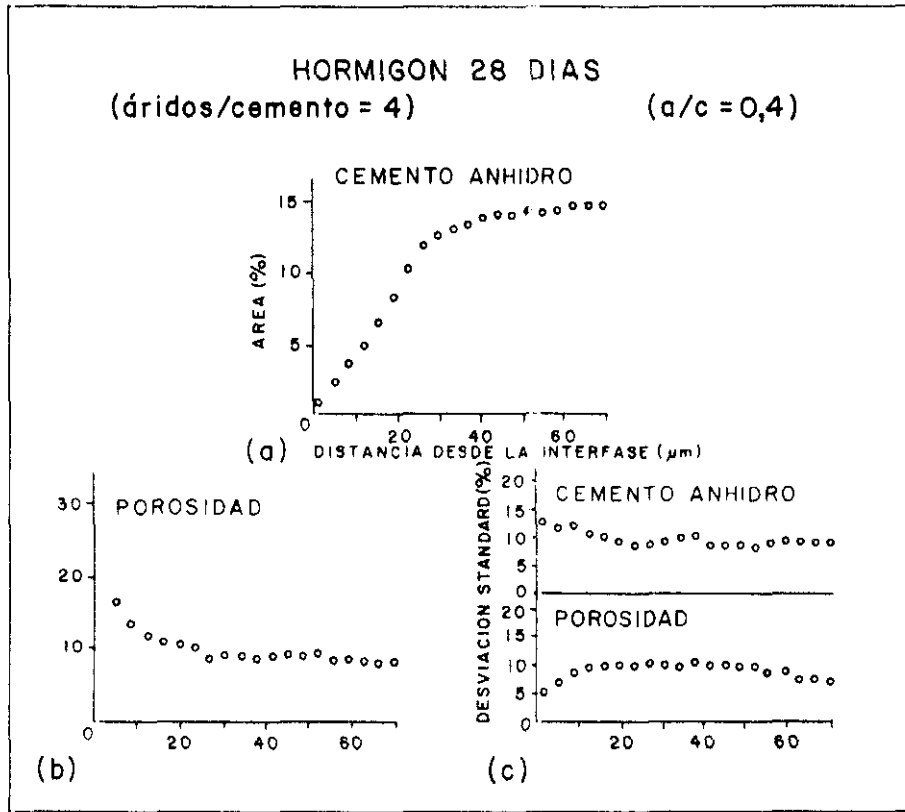


Figura 26

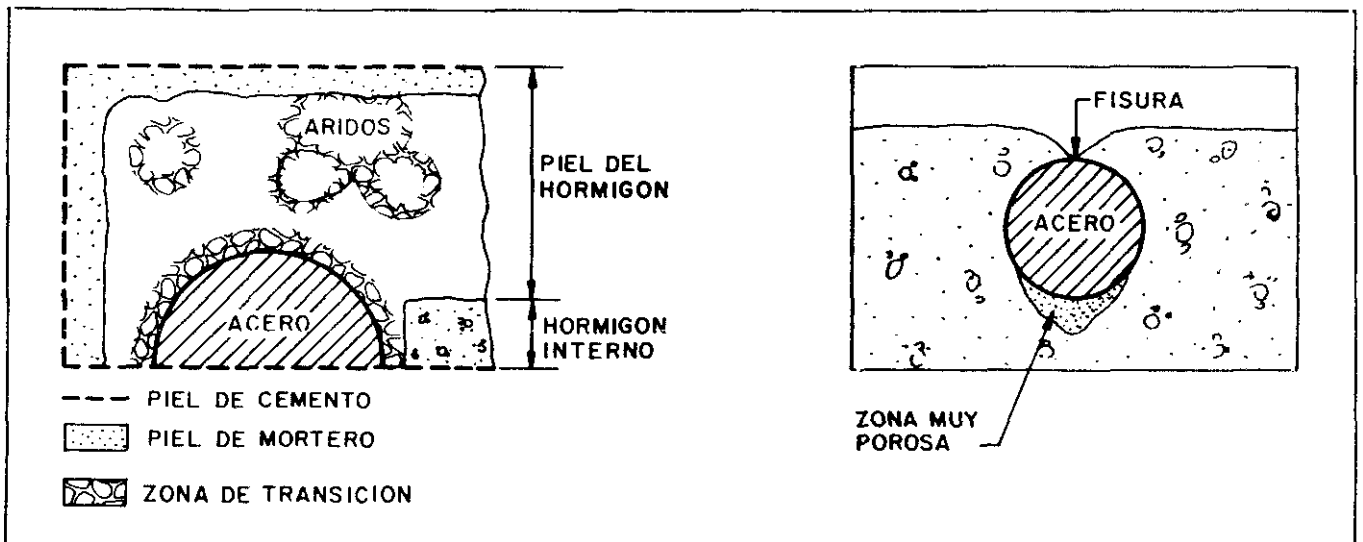


Figura 27

III.3.1.4. Microestructura del recubrimiento del hormigón

Hasta ahora se ha podido deducir que la pasta de cemento es el resultado del empaquetamiento de una serie de fases sólidas con huecos entre ellas, que van desde los poros de gel, hasta los poros de aire ocluido que pueden estar más o menos interconectados entre si. También se ha detallado que la presencia de áridos u otros cuerpos sólidos, como las armaduras, introducen una serie de interfases que son asiento de porosidades y heterogeneidades.

Además de esta fuente de heterogeneidades en el hormigón, existe también el resultado de lo que se podría llamar un "efecto de borde" que es el resultado de la forma geométrica finita que tienen las estructuras de hormigón. Así, las zonas de contacto con el encofrado, o el hormigonado de piezas, donde la fuerza de gravedad produzca una segregación de los componentes del hormigón, con acumulación de los áridos más gruesos en el fondo, introducirá unas nuevas heterogeneidades que harán variar la penetrabilidad de los agresivos (Patel et al, 1985).

Recientemente, Winslow y Lin (Winslow y Lin, 1990), en estudios empleando la técnica de porosimetría de mercurio, han concluido en que la pasta de cemento formada en el hormigón tiene una estructura distinta de la pasta aislada, siendo aquella más porosa y presentando mayores diámetros de poro. Igualmente, han comprobado que la estructura del mortero tiene mayor similitud con la del hormigón que con la pasta.

Se va a pasar a continuación a comentar con más detalle la microestructura del recubrimiento de la armadura, por ser la zona del hormigón responsable de su durabilidad.

La microestructura y las propiedades de esta parte externa del hormigón difieren de la interna debido a la heterogeneidades producidas por efectos de sedimentación, segregación, efectos de encofrado, variación entre amasadas de hormigón, contenido de agua en los áridos y gradientes de humedad al evaporarse el agua en la superficie (Parrott, 1991; 1988a), entre otras causas.

Parrott, ha medido cuantitativamente los perfiles de humedad en esta zona y ha intentado modelizar su comportamiento (Parrott, 1988; 1991). Sus resultados sugieren que el hormigón se autocura a profundidades superiores a 20 mm, por lo que se puede pensar que el mal curado afectará fundamentalmente a la zona más externa. Kreijer y Nischer (Kreijer, 1990; Nischer, 1986), observaron un gran aumento de permeabilidad con un mal curado en esta zona más externa, afectando ligeramente su resistencia; por lo que, la resistencia del recubrimiento, no es el parámetro más adecuado para caracterizar su durabilidad. En cambio, si resultan más adecuados para el estudio de la absorción de agua, carbonatación acelerada y difusión de cloruros, como se comentara mas adelante.

Estos fenómenos producen gradientes microestructurales en unos 50 mm hacia el interior del hormigón. La zona más exterior o "piel" del hormigón es en general más rica en cemento (0,1 mm - 0,3 mm) presentando una acumulación de finos, y apareciendo luego un gradiente donde predomina más el mortero (Kreijer, 1990) con la aparición de algunos áridos gruesos.

La composición diferente de esta zona se refleja también en que se puede producir una microfisuración más acusada en el mismo. Además, el asentamiento diferencial, (Kreijer, 1987) cuando existe armadura y áridos gruesos, puede provocar fisuras visibles sobre la armadura y huecos debajo de ésta, disminuyendo la adherencia entre ambos materiales (figura 27) (CEB-166, 1985).

Así pues, aunque se hablará en general de la permeabilidad del hormigón, se referirá fundamentalmente a esta zona del recubrimiento de las armaduras, ya que es la realmente importante para fijar su durabilidad.

La figura 28 recoge los espesores de recubrimiento mínimos recomendados por diferentes normativas internacionales, y la figura 29 refleja la importancia del espesor de recubrimiento en la durabilidad de la armadura.

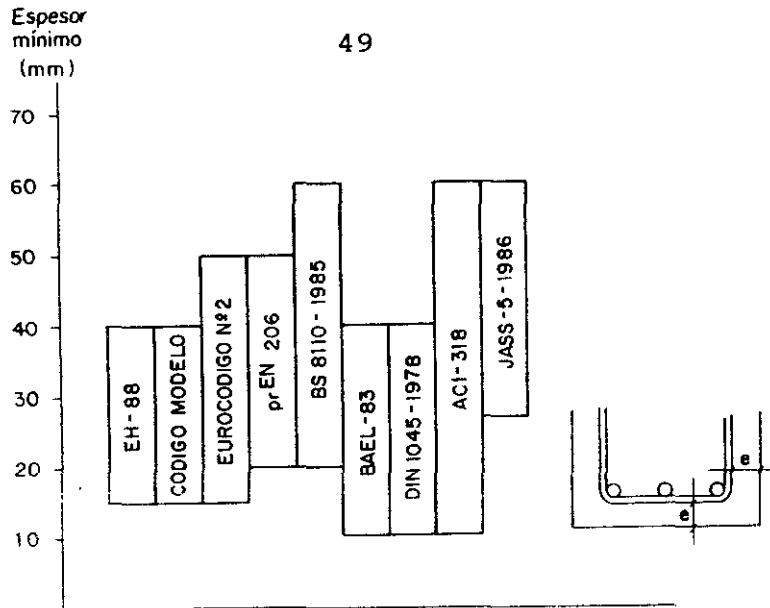


Figura 28

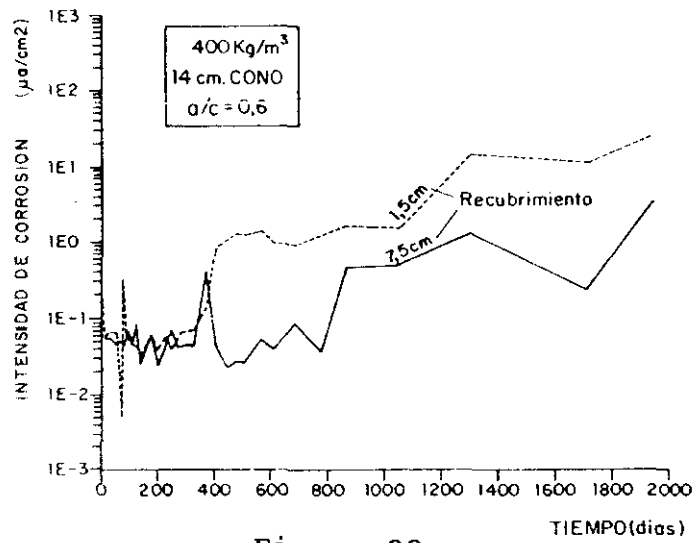


Figura 29

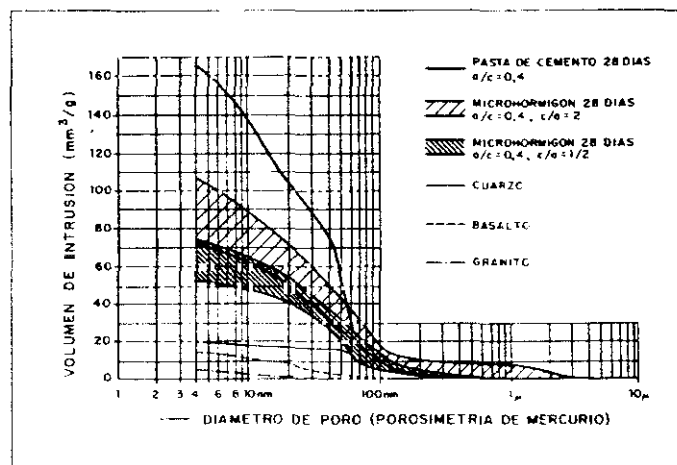


Figura 30

III.3.2. Porosidad del hormigón

Aunque ya se ha hablado de la porosidad del hormigón en los apartados anteriores al hablar de la microestructura, en el presente apartado se van a resumir los aspectos más importantes.

Por porosidad del hormigón, se entiende la dada por los macroporos del hormigón que representan entre 1% y 3% del volumen después de la mezcla, más la porosidad de la pasta de cemento hidratada y la correspondiente a los áridos. Dando lugar a una graduación del tamaño de poros que se describe en la figura 30.

La porosidad de la pasta de cemento hidratada ya se ha comentado en el apartado III.3.1. Por otro lado, la porosidad de los áridos suele ser menor que la porosidad capilar de la pasta de cemento endurecida (Kreijer, 1984), aunque la permeabilidad puede ser similar.

En la figura 31 se representa una curva acumulativa del volumen de poros y de distribución de tamaños de poros que puede ser considerada como característica media del hormigón, en donde se comprueba que la porosidad total es de alrededor del 18% : 4% de poros de aire y 14% de poros de agua (Uchikawa et al, 1988).

Los tipos de poros que se encuentran son: poros de compactación, aire ocluido generados por agentes aireantes, poros capilares y poros de gel (Figura 32).

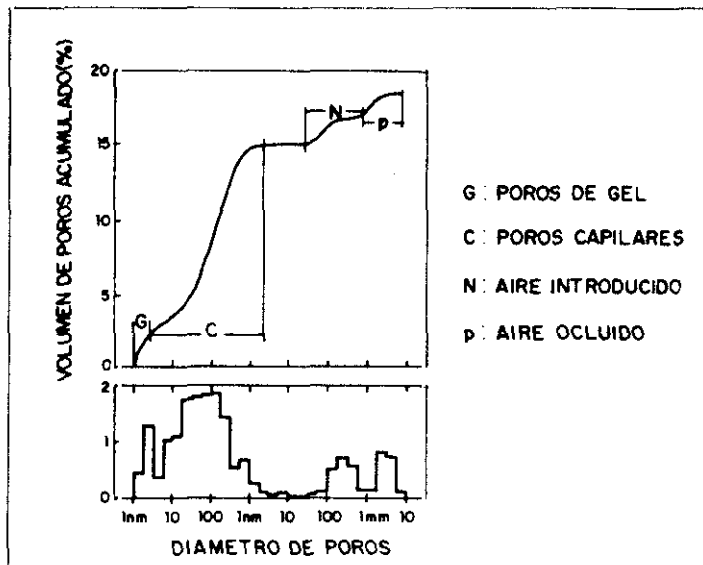


Figura 31

Otros muchos autores han estudiado la porosidad del hormigón y su variación con factores tales como: contenido del cemento, relación agua/cemento (Powers et al, 1954), grado de hidratación (Uchikawa, 1986; Mehta, 1986), presencia de adiciones activas (Manmohan y Mehta, 1981; Scrivener y Bentur, 1988; Scrivener y Gartner, 1988), y adición de aditivos.

El tipo de poros que resulta relevante para los fenómenos de durabilidad del hormigón son los poros capilares que, como se comentado, constituyen alrededor de 2/3 de la porosidad total del hormigón. Estos son los poros que inciden en mayor medida en todos los fenómenos de transporte, debido a la existencia de fuerzas capilares y de tensión superficial que aceleran determinados procesos, y que es a su través por donde penetran los agentes agresivos externos.

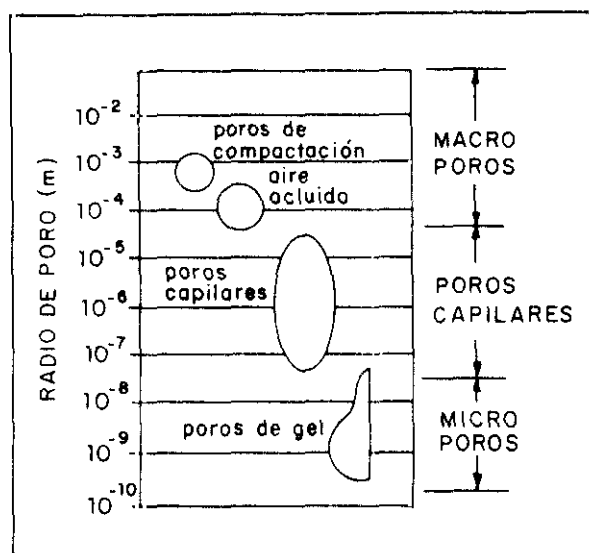


Figura 32

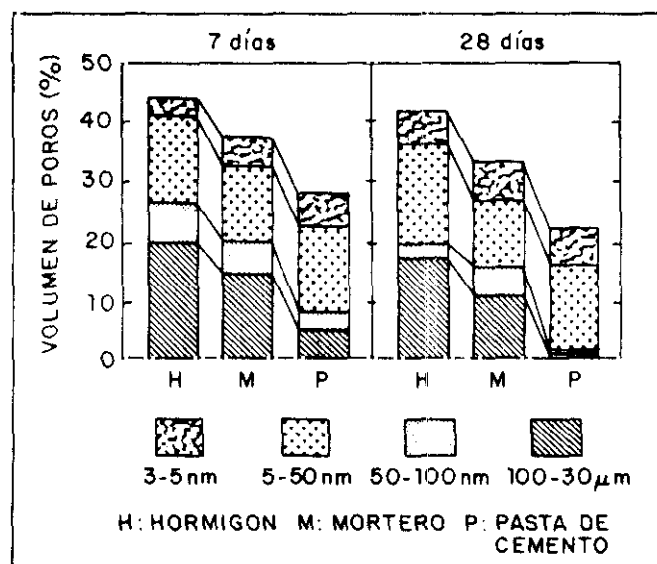


Figura 33

El volumen de los poros capilares decrece en el sentido del hormigón, mortero y pasta de cemento (figura 33), por lo que se puede pensar que los áridos producen una gran porosidad capilar en el rango entre $2 \mu\text{m}$ y 50 nm , que difícilmente se puede rellenar con productos de hidratación. Este hecho lo confirmó Uchikawa observando que la porosidad en morteros y hormigones a 28 días en este rango se mantiene casi constante, mientras que la proporción de poros capilares entre 3 nm y 50 nm , características de la pasta de cemento hidratada, aumentaba y la porosidad total disminuía (Uchikawa, 1988).

La formación de poros capilares depende además del grado de hidratación, de la relación agua/cemento utilizada. La figura 34 muestra la relación exponencial entre la porosidad capilar de la pasta de cemento hidratada, el grado de hidratación y la relación agua/cemento. También se representa la relación entre el espacio no poroso y la resistencia a compresión y la permeabilidad (Mehta, 1986).

De entre las diversas técnicas para el estudio de la distribución del tamaño de poros en el hormigón se pueden destacar, por un lado, la conocida como isotermas de adsorción basada en la aplicación de la teoría de la condensación capilar, y por otro, la porosimetría de mercurio. La primera tiene el inconveniente de no ser válida para tamaños de poro superiores a 300-500 Å.

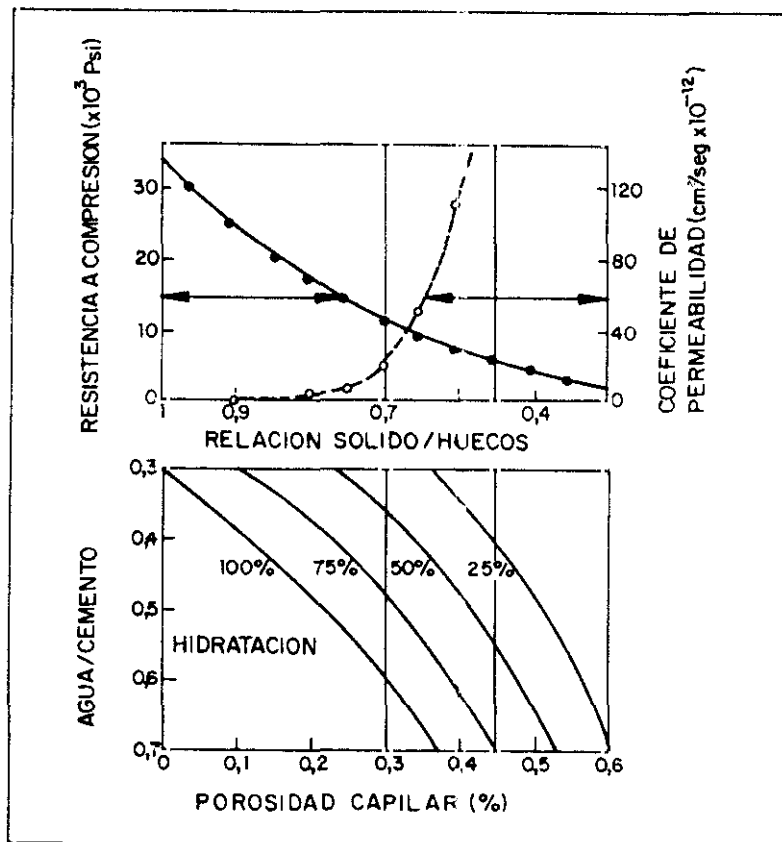


Figura 34

Las figuras 35 y 36 muestran el resultado de aplicar estas técnicas a pastas de cemento hidratadas. (Verbeck y Helmuth, 1968 ; Diamond, 1971). En la primera figura se distinguen los dos picos correspondientes a los poros de gel y a los poros capilares.

A continuación se citan las técnicas más empleadas en el campo del cemento y del hormigón para el estudio de la porosidad.

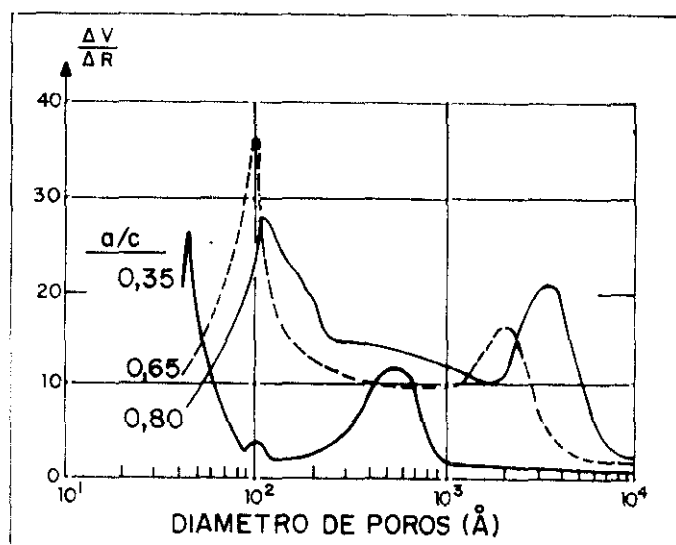


Figura 35

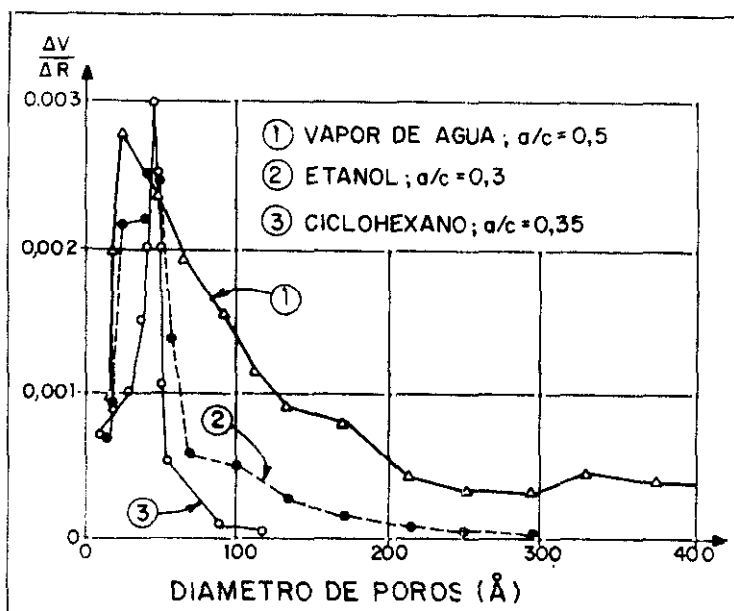


Figura 36

III.3.2.1. Técnicas de medida de la porosidad en pasta de cemento, mortero y hormigón

Existe una amplia variedad de técnicas para evaluar el tamaño de poros y su distribución en materiales con base de cemento portland. Así, encontramos en la literatura comparaciones e innovaciones de estas técnicas (Feldman, 1986; Sereda et al, 1980). Se pueden dividir en dos grupos: directas e indirectas. Las primeras, son técnicas microscópicas y dan información sobre la disposición de las distintas fases en la estructura, así como, de la distribución, forma y tamaño de poros. Las técnicas indirectas, como lo son la porosimetría de mercurio y la absorción de metanol, no informan de la disposición en el espacio, pero tienen la ventaja de dar una información cuantitativa.

a. Porosimetría de mercurio.

La porosimetría por intrusión de mercurio es una de las técnicas más empleadas para caracterizar la distribución del tamaño de poros de materiales porosos, y consiste en la medida del volumen de mercurio que se recoge, en los poros de una muestra pre-secada, en función de la presión aplicada. Posteriormente, la distribución del tamaño de poros se calcula aplicando la ecuación siguiente (Rootare, 1970; Scheidegger, 1974; Dullien, 1989; Iler, 1979):

$$P = - \frac{2 * \gamma * \cos \theta}{r} \quad \text{Ec. [7]}$$

en donde:

γ = Tensión superficial del mercurio.

θ = Angulo de contacto del mercurio con el material.

r = Radio del poro lleno de mercurio.

P = Presión a la cual ha sido introducido el mercurio.

La porosidad obtenida con esta técnica aplicada a pastas de cementos y hormigones hay que considerarla con precaución debido a las siguientes objeciones:

- La estructura porosa se daña a elevadas presiones, sobre todo cuando se emplean adiciones de cenizas volantes. (Feldman, 1983; 1984; 1986; Marsh y Day, 1985; Shi y Winslow, 1985).

- Existe una histéresis como resultado de la forma o volumen del poro. A veces, es posible que el diámetro obtenido sea el correspondiente a la entrada del poro (Rahman, 1985; Feldman, 1983; 1984; Marash y Day, 1985).

- La simplificación de una estructura de poros cilíndricos no es válida para la pasta de cemento hidratada. Esto es evidente observando imágenes de microscopía.

- Suposición de un valor de tensión superficial del mercurio constante.

- Suposición de un ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido constante (Shi y Winslow, 1985). Estos factores los discuten con mayor profundidad Rootare (Rootare, 1970) y Scheidegger (Scheidegger, 1974). Varios autores han publicado estados del arte de la aplicación de esta técnica a la pasta de cemento hidratada y al hormigón. (Dullien, 1989; Iler, 1979).

b. Adsorción de nitrógeno.

Esta técnica junto con la adsorción de metanol y la de rayos X de bajo ángulo (Pearson et al, 1983; 1985), es la que da la mejor información de poros pequeños en el rango desde 10 Å a 500 Å.

El método consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido por la muestra a diferentes presiones. El gas se adsorbe sobre la superficie de los poros por condensación capilar. Las curvas de adsorción o desorción sirven para calcular la distribución del tamaño de poros aplicando la ecuación de Kelvin.

Este método ha sido ampliamente utilizado para medir la porosidad de la pasta de cemento endurecida (Feldman, 1986). Lawrence et al (Lawrence et al, 1980) han estudiado el efecto de las técnicas de secado en la estructura de la pasta de cemento hidratada.

c. Adsorción de metanol.

Scheidegger (Scheidegger, 1974), Dullien (Dullien, 1989) y Lowell (Lowell, 1979) han realizado estudios del arte acerca de esta técnica. Iler (Iler, 1979) ha obtenido una buena concordancia en medidas de volumen de poros con la técnica de adsorción de nitrógeno, y Parrott y sus colaboradores (Parrott, 1980; 1981; 1983a; 1984a; 1984b; 1985) han empleado intensamente esta técnica para estudiar la estructura porosa de la pasta de cemento hidratada. Sin embargo, estudios recientes sugieren que el metanol puede reaccionar con el CH (Day, 1981) y el gel C-S-H (Feldman, 1968).

d. Análisis de imágenes empleando la técnica de microscopía electrónica de electrones retrodifundidos.

La principal ventaja del método del análisis de imágenes es la posibilidad de obtener información cuantitativa, a partir de imágenes BSEM, de formas, tamaños de poros y fases (Scrivener, 1985; Dilks et al, 1985; Krinsley et al, 1983; Uchikawa, 1986). La técnica también da una mayor resolución de poros y fases que las técnicas ópticas convencionales.

Parrott et al (Parrott et al, 1984) compararon esta técnica para estudiar imágenes de la pasta de cemento hidratada obtenidas con electrones secundarios y la porosidad obtenida se correlacionaba muy bien con el diámetro de poro obtenido con técnicas volumétricas. Sin embargo, Feldman (Feldman, 1986) cree que esta coincidencia es casual ya que el método volumétrico empleado sobreestima la porosidad.

Scrivener et al (Scrivener et al, 1985), Gudmundsson et al (Gudmundsson et al, 1979) y Uchikawa (Uchikawa, 1988) han empleado esta técnica con éxito para relacionar la microestructura de la pasta de cemento y hormigón y sus propiedades.

e. Técnica de contradifusión.

Esta técnica ha sido empleada por Parrott y sus colaboradores para hallar la porosidad total (Parrott, 1984a; 1984b). La mayor ventaja de esta técnica es la reducción del daño antes de secar la probeta. También se ha utilizado esta técnica para estudiar el efecto del presecado en la estructura de la pasta de cemento hidratada (Parrott, 1981; 1983a; 1983b).

f. Picnometría y flujo de helio.

Sereda (Sereda et al, 1980) ha realizado un estado del arte sobre esta técnica aplicada a medidas de porosidad y de densidad. Inicialmente se mide el volumen sólido de la muestra por picnometría y, posteriormente, se mide la velocidad de penetración de helio en las probetas, a una presión de 2 atmósferas durante 40 horas. La técnica permite medir cambios de la estructura en probetas en las que el agua ha sido total o parcialmente extraída. Gracias a ello esta técnica se emplea para estudiar la estructura del gel C-S-H en estado húmedo (Sereda et al, 1980; Feldman, 1983). Los resultados de porosidad concuerdan con los obtenidos utilizando porosimetría de mercurio (Feldman, 1986).

g. Calorimetría a baja temperatura.

Esta técnica se ha empleado muy poco en el estudio de la pasta de cemento (Sellevold y Bager, 1980). Consiste en la medida del flujo de calor de una probeta en su calentamiento y enfriamiento a varias velocidades. Presenta la ventaja de poderse aplicar a probetas saturadas con agua.

III.3.1.6. Relación propiedades - estructura porosa.

La mayoría de las propiedades mecánicas y las que afectan a la durabilidad dependen de la estructura porosa del hormigón (Mehta, 1986). Así se conoce que la resistencia a compresión de la pasta de cemento hidratada mantiene una relación lineal con la porosidad capilar (Verbeck y Helmuth, 1968), potencial (en función del tipo de cemento) si se trata de la fracción volumétrica de poros de gel (Powers, 1958a) y exponencial en el caso de la porosidad total (Roy y Gouda, 1973).

La figura 37 muestra la relación entre el volumen de los poros capilares encontrados en la pasta de cemento y la resistencia de la pasta de cemento hidratada, mortero y hormigón (Uchikawa, 1988).

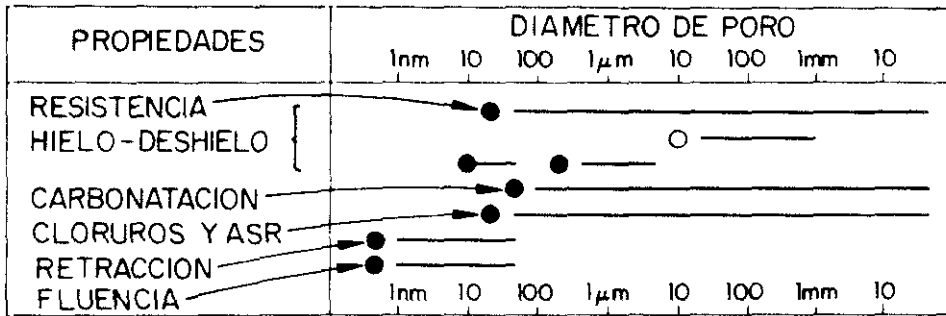


Figura 37

Como ya se ha comentado, son los poros de gel los que más afectan a la retracción por secado y a la fluencia debida a movimientos de agua interlaminar (Feldman y Sereda, 1970). Los poros capilares son también determinantes en fenómenos como el hielo-deshielo, ya que el agua, al solidificarse, crea tensiones en los poros que llevan a una fisuración generalizada. En cambio, los poros de mayor tamaño ejercen un efecto positivo ya que actúan a modo de cámaras de expansión para la formación del hielo, puesto que el agua no llega a llenar totalmente estos poros. De ahí la práctica de introducir agentes aireantes para evitar la acción del hielo, pues introducen burbujas de aire de diámetros superiores a los capilares.

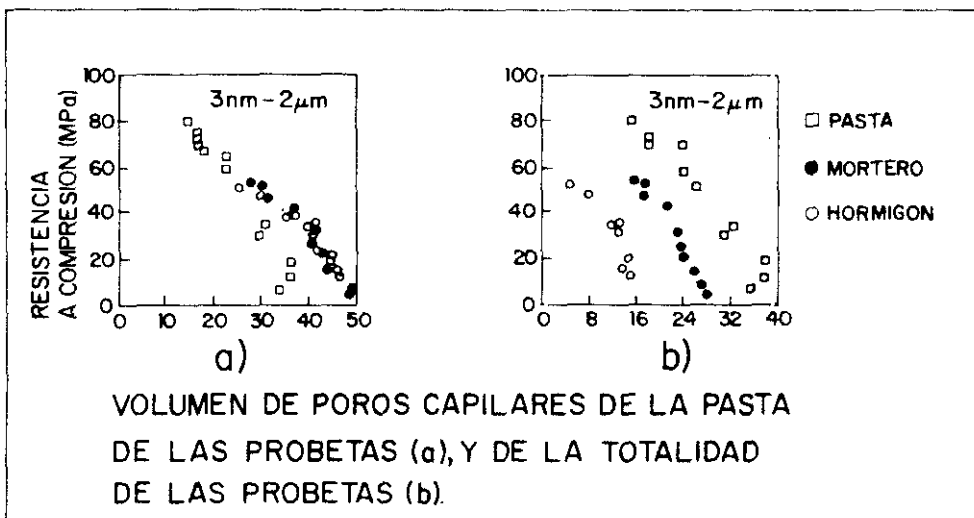


Figura 38

En lo relativo a la permeabilidad a electrólitos externos tales como Cl^- , SO_4^{2-} , o gases como O_2 y CO_2 , la presencia de poros capilares, y cualquier otro tipo de poros de mayor tamaño, favorece su penetración, y por lo tanto, tiene un efecto negativo en la durabilidad del hormigón. En la figura 38 se resume la relación existente entre el tamaño de los poros y distintas propiedades, así como se comparan relativamente el tamaño de las moléculas de agua, determinados iones y el grosor de la capa pasivante de las armaduras (Uchikawa, 1988; Mehta, 1986).

III.3.2.2. Relación entre la permeabilidad y la estructura porosa del hormigón

Como ya se ha dicho, los parámetros que determinarán las mayores o menores prestaciones de una estructura de hormigón, en función del entorno en el que estén ubicadas, son la resistencia, la estructura porosa y la permeabilidad.

Así, en buena parte de normas (British Standard, BS 8110:Part 1:1985; EH-91, 1991) se especifican resistencias, contenido de cemento y relación agua/cemento, para controlar estos parámetros (Shilstone, 1991). Sin embargo, el Eurocódigo propone la medida de la permeabilidad como único criterio para determinar la durabilidad (CEN, 1992). Este hecho ha motivado la necesidad de encontrar relaciones, no siempre sencillas, entre estos parámetros con el fin de hallar un compromiso eficaz entre diseño y prestaciones (Roy, 1988).

De este modo Cabrera et al (Cabrera, Cusens y Lynsdale, 1989) presentaron su modelo empírico relacionando permeabilidad al oxígeno (Figura 39), porosidad y resistencia a compresión de cubos de hormigón, obteniendo:

Portland :

$$\log K = -15,54 + 1,114 \log \left(\frac{P}{f_{cu}} \right) \quad \text{Ec. [8]}$$

Cemento de adición con cenizas volantes:

$$\log K = -15,95 + 1,01 \log \left(\frac{P}{f_{cu}} \right) \quad \text{Ec. [9]}$$

El valor de K a un día oscila entre 10^{-16} m^2 y 10^{-14} m^2 para hormigones buenos y malos, respectivamente. En todos los modelos en los que se quiera relacionar la permeabilidad con la porosidad se tienen que tener en cuenta variables como la relación agua/cemento, grado de hidratación u otras, ya que no existe una relación única entre estos dos parámetros.

Como se comprueba en la figura 40, Nyame (Nyame e Illston, 1981) encuentra relaciones lineales entre porosidad y permeabilidad de pasta de cemento hidratada para distintas relaciones agua/cemento. Asimismo, encuentra una gran concordancia entre la permeabilidad (Nyame, 1979) y el parámetro estructural definido por la teoría del radio hidráulico (Scheidegger, 1974).

En la figura 41 se representa la porosidad efectiva de la pasta de cemento frente a su permeabilidad, obteniéndose una relación logarítmica (Odler y Köster, 1991).

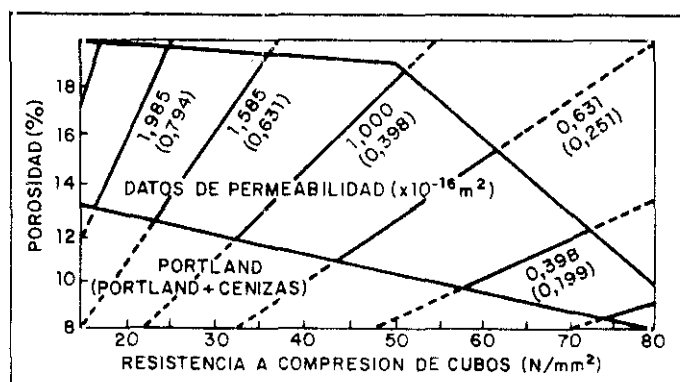


Figura 39

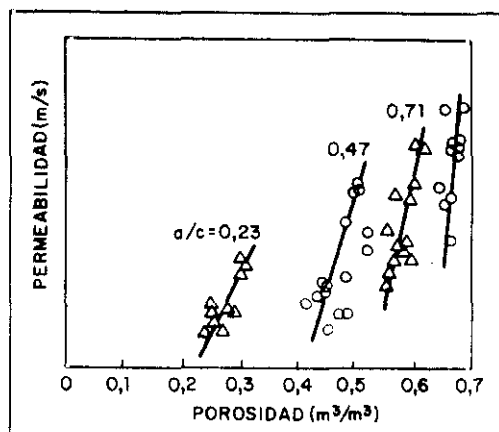


Figura 40

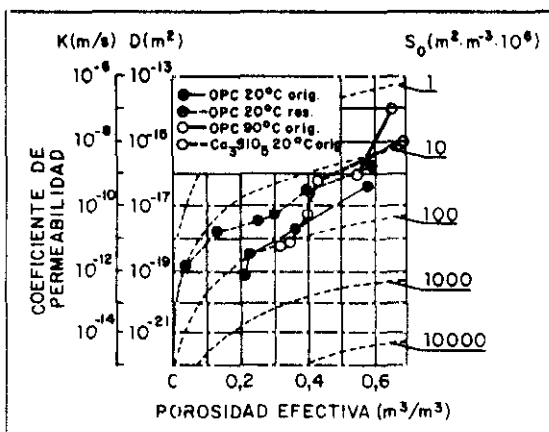


Figura 41

III.3.3. Fase acuosa contenida en los poros del hormigón

La presencia de agua o humedad es el factor individual más importante que controla los diferentes procesos de deterioro del hormigón, excluyendo los daños mecánicos. El transporte de agua en el hormigón está determinado por el tipo y la distribución del tamaño de poros. Igualmente, la composición química de la fase acuosa existente en el interior de los poros es de vital importancia desde el punto de vista electroquímico por ser el medio electrolítico conductor en los procesos de corrosión de armaduras.

Los estudios se limitaban a edades cortas donde por una sencilla centrifugación era extraída (Lawrence, 1965; Hansen, 1960). Hasta que Longuet y colaboradores (Longuet, Burglen y Zelwer, 1973) emplearon un dispositivo que permitía aplicar elevadas presiones para la extracción del líquido a largas edades.

El estudio de la fase acuosa interesa también para el conocimiento de los mecanismos de hidratación del cemento (Rechenberg y Sprung, 1983; Lawrence, 1965; Barneyback y Diamond, 1981; Taylor, 1987; Moragues et al, 1987, 1988, 1991; Goñi et al, 1990), estudio de reacciones árido-álcali (Nixon y Page, 1986 y 1988), efecto de las adiciones (Canham et al, 1987; Kawamura et al, 1988; Diamond, 1981; Lorenzo, 1993) además de para el conocimiento de la evolución del electrólito en problemas de corrosión de armaduras (Yonezawa et al, 1988; Goñi y Andrade, 1990; Page y Vennesland, 1983; Diamond, 1986; Andrade y Page, 1986; Gaztañaga, 1993), etc.

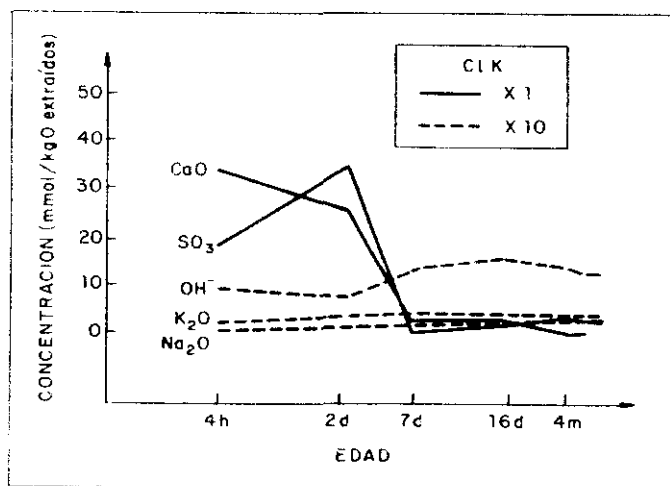


Figura 42

La concentración inicial de cada uno de los iones en la fase acuosa depende de las características de cada cemento y de la relación agua/cemento. Así en el momento de amasado todos los iones OH^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , pasan a la disolución en mayor o menor proporción en función de la composición del cemento. Es de destacar el comportamiento de los iones calcio cuyas concentraciones superan a las de saturación (20 mmol/litro), debido tanto al hecho de que la disolución, al evolucionar rápidamente, no permite alcanzar una situación de equilibrio termodinámico, como al hecho de su mayor solubilidad mientras haya otros iones presentes (Moragues et al, 1987 y 1988). Durante unas horas, la composición inicial se mantiene más o menos constante hasta que llega el momento de la formación de los sulfoaluminatos, a partir del cual los iones calcio y sulfato comienzan a disminuir a la vez que los iones hidroxilo, sodio y potasio aumentan.

Los valores finales de pH varían en función del contenido en iones sodio y potasio, pero se suelen situar siempre por encima de 13. En la figura 42 se dan algunas curvas de evolución de la composición química de la fase acuosa (Longuet et al, 1973).

Además de esta composición química, hay que recordar la importancia de la portlandita precipitada que queda como reserva alcalina para actuar como tampón regulador del pH. En particular, cuando se produce la carbonatación del hormigón, la fase acuosa se ve sometida a un proceso de neutralización a partir del CO_2 atmosférico. En principio esta carbonatación debería llevar a la formación de una disolución de carbonatos y bicarbonatos sódicos y potásicos, que incluso en proporciones adecuadas podrían originar la disolución tampón de pH igual a 10,4, bien conocida. Sin embargo, está bien demostrado que el pH en hormigones carbonatados es inferior a 8 (decolora el indicador de fenolftaleína), por lo que se ha interpretado que los iones sodio y potasio son adsorbidos por el gel de sílice que se forma durante la carbonatación de los silicatos (Andrade y Page, 1986). Entonces sólo quedarían los iones hidroxilo y calcio que pasarían a formar carbonatos insolubles, siendo el pH final el del agua sin iones.

Por otro lado, resulta también de capital importancia en relación al estudio de la corrosión de armaduras, el análisis de los cambios que puede introducir en la composición química de la fase acuosa la presencia de cloruros y, por lo tanto, la relación Cl^-/OH^- , responsable de la posible despasivación de las armaduras.

Los iones cloro(I) ejercen un efecto distinto si son añadidos en el momento del amasado o si penetran desde el exterior. En el primer caso alteran los equilibrios de precipitación del $Ca(OH)_2$ que se producen, y en el segundo caso, la obligada electroneutralidad de la materia hace que si penetran iones cloruro, también lo hagan otros iones positivos o se lixivien iones negativos de la pasta de cemento, como los hidroxilos.

Cuando se añade cloruro cálcico en el amasado, la presencia del ion común calcio hace que el pH de la fase acuosa descienda (Moragues et al, 1987 y 1988) situándose en valores alrededor de 11, mientras que si se añade cloruro sódico, el equilibrio de precipitación del hidróxido cálcico no se altera y el pH tampoco varía prácticamente, excepto por el cambio de fuerza iónica. Para la despasivación de la armadura lo que resulta relevante es la relación Cl^-/OH^- .

En soluciones realizadas en laboratorio, autores como Haussman (Haussman, 1967) o Gouda (Gouda y Halaka, 1970), fijaron entre los valores críticos que llevan a la despasivación entre 0,5-1,08 y 0,83, respectivamente. Posteriormente, Goñi y Andrade (Goñi y Andrade, 1990) obtuvieron resultados muy similares de 0,8 y 0,3, en función del método de cálculo de los iones OH^- .

En el caso del hormigón, el problema se complica, ya que resulta más difícil seguir las concentraciones con el tiempo, puesto que el ion cloruro se combina con los aluminatos, y su concentración varía no sólo con el tiempo sino también con la proporción de estos y su reactividad. Como factores que hacen más complejo el fenómeno en el hormigón es la resistividad del mismo, que altera la movilidad de los iones, y el mayor o menor contenido de humedad en los poros que influirá en el acceso de oxígeno, elemento fijador del potencial electroquímico, y en la estabilidad de la capa pasivante.

La presencia de cloruros reduce la resistencia óhmica, lo cual favorece la conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo (Figura 43) (Haynes, 1980; Browne, 1982).

Una técnica que permite el estudio de la relación Cl^-/OH^- crítica en el hormigón es la extracción y análisis de la fase acuosa del hormigón a diversas edades. Los resultados obtenidos son contradictorios, ya que mientras que Goñi y Andrade (Goñi y Andrade, 1990) y Petterson (Petterson, 1992) han obtenido valores similares a las disoluciones realizadas en laboratorio, otros (Mangat y Molloy, 1992; Tritthart, 1990) han obtenido valores mayores, es decir se necesita una mayor concentración de ion cloruro antes del inicio de la corrosión. Hasta el momento no se conoce el motivo de esta variación.

Los iones cloruro se pueden encontrar disueltos en la fase acuosa, enlazados químicamente formando compuestos hidratados, o adsorbidos en la superficie de los compuestos hidratados del cemento. Tuutti ha encontrado una relación lineal entre los iones cloruro libres en disolución y enlazados en equilibrio. La constante de proporcionalidad la sitúa entre 0,7 y 3,8 (Tuutti, 1983). La composición química del cemento es el factor que más afecta a la capacidad del sistema de retener iones cloruro; en particular, la existencia de C_3A en el clínquer favorecerá la formación de la sal de Friedel. Por lo tanto, los cementos de adición (con puzolanas o escorias), que presentan un bajo contenido de C_3A , enlazarán un porcentaje pequeño de los iones cloruros totales presentes en el material; en cambio, estos cementos producen una mayor cantidad de gel de sílice, el cual también actúa adsorbiendo iones cloruro. Este hecho provoca que se encuentren resultados contradictorios en la literatura sobre la inmovilización de iones cloruro en cementos de adición (Regourd, 1980; Roy et al, 1986). Igualmente, el tipo de catión que acompañe al cloruro afectará al equilibrio químico de estos iones, de esta forma, los iones cloruro provenientes del $CaCl_2$ se combinan en mayor proporción que los debidos al KCl (Page et al, 1991).

En resumen, en función de la concentración total de iones cloruro se pueden dar dos situaciones: la primera viene caracterizada por una relación lineal entre los iones cloruro totales y los inmovilizados, hasta que se satura su

capacidad de retención y se llega a la segunda situación, en donde el contenido de iones combinados es constante (Figura 44) (Weigler, 1983).

III.3.3.1. Concentración límite de iones cloruro para el inicio de la corrosión

El valor crítico de cloruros no es constante ya que depende de la composición de la fase acuosa en cada momento, y ésta a su vez viene establecida por las características del hormigón (Page y Vennesland, 1983) y de las condiciones ambientales; así como del tipo de sal implicada (Hansson y Berke, 1988). Algunos autores sitúan al contenido crítico de cloruros entorno al 1% en peso de cemento (Figura 45) (CEB-RILEM, 1983).

Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, es la relación Cl^-/OH^- la que determina más claramente el inicio de la corrosión (Figura 46). Por lo tanto, factores como la evaporación del agua de la fase acuosa producirá un aumento de la concentración de iones cloruro libres incrementando el valor de Cl^-/OH^- . Por otra parte, la carbonatación destruye los compuestos hidratados como la sal de Friedel que se descompone en $CaCO_3$ y óxido de aluminio liberando Cl^- y agua, y el gel C-S-H se descompone liberando los iones cloruro adsorbidos. El resultado será que en un cemento carbonatado la mayoría de los cloruros estarán libres en disolución y la concentración de OH^- será baja, con lo que el nivel crítico se podrá alcanzar antes.

También hay que mencionar que la actuación de los cloruros en el proceso de corrosión es catalítica, y en consecuencia, no existirá un consumo efectivo de iones cloruro en dicho proceso.

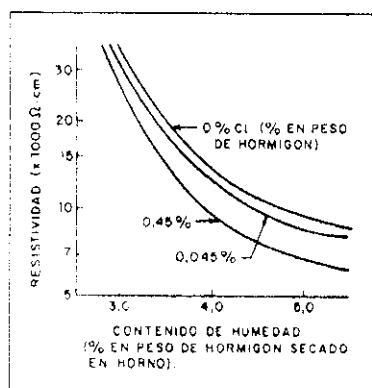


Figura 43

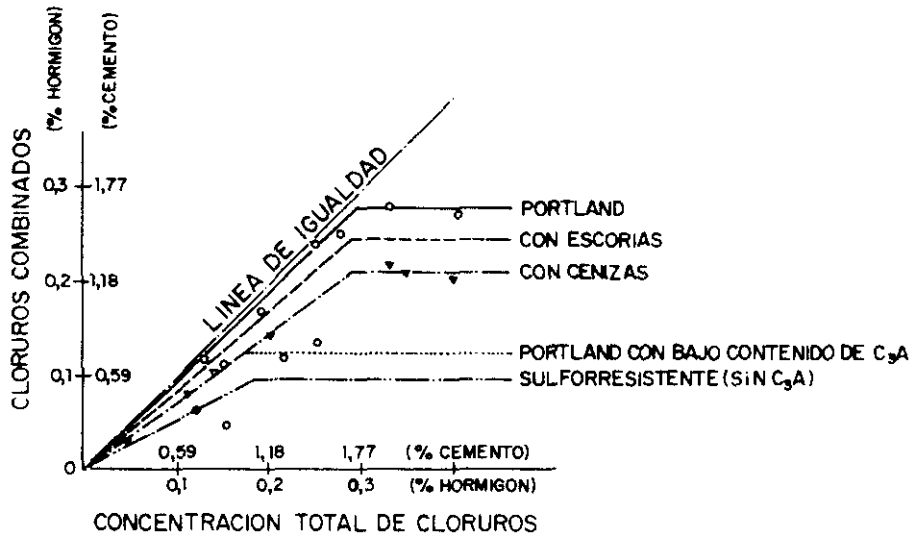


Figura 44

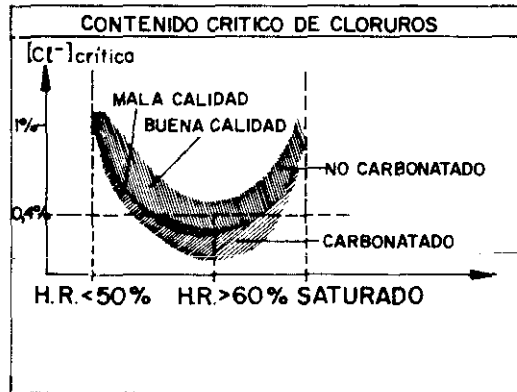


Figura 45

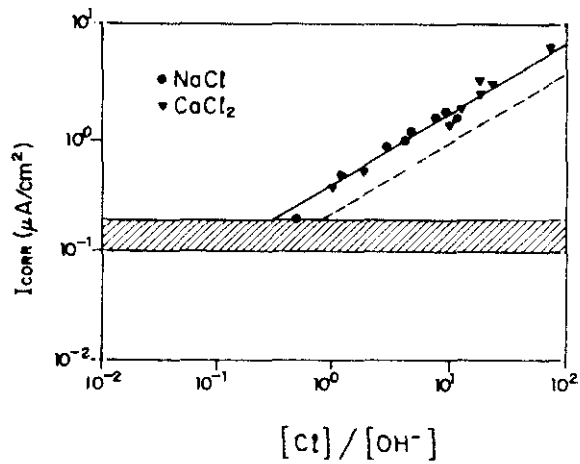


Figura 46

III.3.4. Mecanismo de transporte de agentes agresivos a través del hormigón

Los agentes agresivos, tanto para el hormigón como para el acero, penetran a través de la red de poros del hormigón, bien en estado gaseoso o líquido, bien como iones disueltos en la fase acuosa contenida en los poros. Un flujo de iones puede producirse por la existencia de una diferencia de concentración de los iones entre distintas partes del electrólito (difusión). De forma similar existe un flujo de cargas si estas diferencias son de potencial electrostático (emigración o conducción). Finalmente, si se generan diferencias de densidad o de temperatura, el líquido se desplaza de forma conjunta produciéndose un flujo hidrodinámico.

En general, los mecanismos de transporte difieren unos de otros en la fuerza impulsora que actúa, pudiendo ser ésta un gradiente de concentraciones, temperatura, presión, potencial eléctrico, etc ... A continuación se repasan los mecanismos más significativos y de mayor incidencia en el campo del hormigón armado.

III.3.4.1. Difusión

Difusión es el movimiento de un componente de una mezcla debido a un estímulo físico. La principal causa de la difusión es la existencia de un gradiente de concentración del componente que difunde en una dirección tal que tiende a igualar las concentraciones y destruir el gradiente. Cuando el gradiente se mantiene, suministrando el componente que difunde en el extremo de concentración más elevada y retirándolo en el extremo de baja concentración, se obtiene un flujo continuo.

También puede originarse la difusión de los componentes por un gradiente de presión o de temperatura aplicados a la mezcla. La difusión inducida por la presión total se llama difusión de presión y la inducida por la temperatura recibe el nombre de difusión térmica (Costa et al, 1984).

El proceso de difusión está generalmente acompañado por el flujo global de la mezcla, y relacionado con el flujo de calor y puede deberse a una acción molecular o bien, corresponder a una combinación de acción molecular y

turbulenta.

Fick fue el primero que, en 1855, adaptó la ecuación empírica de Fourier para la conducción del calor al fenómeno de la difusión. De esta forma, el flujo de una sustancia a través de una sección definida es proporcional al gradiente de concentración medido en la dirección perpendicular a la sección de paso (McCabe y Smith, 1981):

$$F = -D * \frac{\delta C}{\delta X} \quad \text{Ec. [10]}$$

En donde, F , es la velocidad de transferencia por unidad de área, C , es la concentración de la sustancia que se difunde, X , es la longitud de penetración en el sentido normal a la sección, y la constante de proporcionalidad D se conoce con el nombre de coeficiente de difusión o difusividad. El signo negativo indica que el flujo ocurre en la dirección opuesta al aumento de concentración. Esta ecuación es la llamada primera ley de Fick y se aplica para fenómenos de difusión en estado estacionario. Cuando esta condición no se cumple se recurre a la segunda ley de Fick.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \quad \text{Ec. [11]}$$

Posteriormente, a través de tratamientos cinéticos elementales o rigurosos (Hirschfelder et al, 1954) se ha logrado llegar a ecuaciones que engloban a las anteriores obtenidas a partir de un tratamiento fenomenológico, y que además, consideran la difusión debida a la diferencia de presión y temperatura (Efecto Soret) y a campos externos.

Tanto la mecánica estadística (teoría cinética) como la mecánica cuántica han permitido, únicamente el caso de gases monoatómicos diluidos, la deducción de expresiones para los flujos de materia y para las propiedades de transporte en función de las fuerzas intermoleculares. Tan sólo recurriendo a la termodinámica de los procesos irreversibles se ha podido abordar el estudio, con mayor o menor éxito, en el caso de fluidos constituidos por cualquier clase de moléculas, en cualquier condición de presión y temperatura (De Groot, 1951).

III.3.4.1.1. Difusión en medios porosos

El transporte de un componente j a través de un material poroso x , es el resultado de su difusión en los poros del material, con una concentración Cl_j ($C = \phi * Cl_j$, siendo ϕ la porosidad) y un coeficiente de difusión Dx_j (Ecuación [11]). Si el componente que se difunde interacciona de forma instantánea y reversible con el sólido poroso y su interacción puede ser descrita mediante una isoterma lineal, se establece un equilibrio entre las concentraciones del componente j de las fases líquida, Cl_j , y sólida, Cs_j ($Kx_j = Cs_j / Cl_j$). La relación entre la concentración total de j en el material, C , y en la fase líquida será: $C = \alpha * Cl_j$, en donde $\alpha = \phi + \rho * Kx_j * (1 - \phi)$, siendo ρ la densidad del material. Finalmente, la ecuación que define este proceso de difusión será:

$$\frac{\delta C_j}{\delta t} = \frac{D_{xj}}{1 + \rho K_{xj} \frac{1-\phi}{\phi}} \frac{\delta^2 C_j}{\delta x^2} = D_x \frac{\delta^2 C_j}{\delta x^2} \quad \text{Ec. [12]}$$

Esta expresión coincide con la segunda ley de Fick con un coeficiente de difusión aparente, Dx . Experimentalmente, se emplean coeficientes de difusión efectivos, De_j , siendo $De_j = \phi * Dx_j$.

Como ya se ha comentado, el valor del coeficiente de difusividad, D , que se obtiene en medios porosos habitualmente es el efectivo; el cual considera que el medio es continuo. La relación entre la difusividad efectiva o intrínseca, D , y la difusividad de los iones en agua Do ha sido definida por la siguiente ecuación (Garboczy, 1990):

$$D = D_0 * \phi * \beta \quad \text{Ec. [13]}$$

Siendo ϕ la porosidad y β un factor inferior a la unidad que tiene en cuenta la tortuosidad, τ , y la conectividad de la red de poros, δ ($\beta = \delta / \tau^2$). La expresión $\phi * \delta / \tau^2$ se conoce como **difusividad del medio** (Atkinson y Nickerson, 1984).

Las teorías de transporte en medios porosos deben poder predecir el valor del coeficiente de transporte en cada situación en función de los parámetros fundamentales de la estructura porosa. A continuación se realiza un estudio crítico de las teorías más conocidas.

Teoría de Kozeny-Carman

La ecuación de Kozeny-Carman (Kozeny, 1927; Carman, 1937; 1939) se aplica habitualmente para predecir el flujo de fluidos a través de lechos de sólidos en ingeniería química. En ella, se supone que el lecho poroso está constituido por un conjunto de canales idénticos y paralelos, cada uno de los cuales con una sección transversal variable; y que el radio hidráulico medio de los canales es el adecuado para tener en cuenta las variaciones de la sección transversal y forma del canal. También se supone que el rozamiento total por unidad de área de la pared del canal es igual a la suma de dos tipos de fuerza: a) Fuerzas de rozamiento viscoso y b) Fuerzas de inercia. Por otra parte, se supone que las partículas son de igual tamaño y forma y están dispuestas al azar, sin orientación preferente; se desprecia la rugosidad y los efectos finales de la pared (Figura 47).

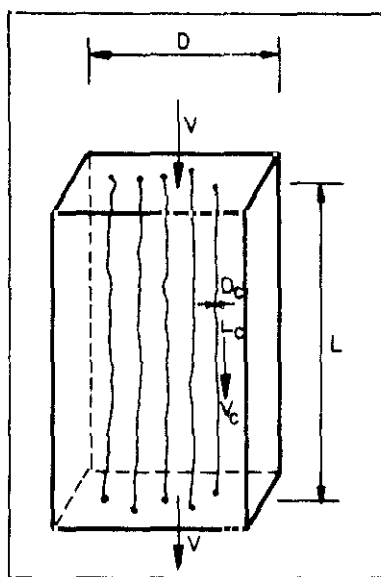


Figura 47

Partiendo de las premisas anteriores se obtienen las siguientes relaciones:

$$S = S_0 (1 - \phi) \therefore N D_c \pi L_c = L S = L S_0 (1 - \phi) \quad \text{Ec. [14]}$$

$$D_c = 4 \frac{\phi}{S} = 4 \frac{\phi}{S_0 (1 - \phi)} \quad \text{Ec. [15]}$$

$$K = \frac{\pi N D_c^4}{128 L^2} \quad \text{Ec. [16]}$$

en donde: L = Espesor del lecho.
 L_c = Longitud de los canales.
 N = Número de canales.
 D_c = Diámetro de los canales.
 S = Superficie de las partículas por unidad de volumen de lecho.
 S₀ = Superficie de las partículas por unidad de volumen de las mismas.
 ϕ = Porosidad.
 K = Permeabilidad.

En estas ecuaciones los dos parámetros de la estructura porosa son la porosidad, ϕ, y el área específica, S.

Tomando r_i = R para todos los poros y suponiendo una relación potencial de K con ϕ y S (Garboczi, 1990) del tipo:

$$K = a \phi^m S^n = \frac{1}{2} \phi^3 S^{-2} \quad \text{Ec. [17]}$$

se obtiene:

$$K = \frac{\phi^3}{2 S^2} = \frac{1}{b} \frac{\phi^3}{S^2} \quad \text{Ec. [18]}$$

La dificultad que tiene esta teoría para su aplicación está en la difícil evaluación de la superficie específica, y que el pre-factor b varía mucho de un material a otro. Asimismo, no toda la porosidad del material participa en el transporte y tampoco toma en consideración la posible reacción o adsorción de la sustancia que penetra.

Ley de Archie

La ley empírica de Archie (Archie, 1942) relaciona la porosidad, Φ , de un medio poroso saturado con su conductividad, σ :

$$\sigma = a \sigma_0 \Phi^m \quad \text{Ec. [19]}$$

Siendo a (≈ 1) y m ($\approx 1-2$) constantes dependientes de la naturaleza del material poroso (Wong y Koplik, 1984).

La mayor dificultad de esta ley se encuentra en que nuevamente considera la porosidad total: efectiva y no efectiva. Además, tampoco tiene en cuenta la posible reacción o adsorción de la sustancia que penetra.

Teoría de Katz-Thompson

Esta teoría está basada en medidas directas de la estructura porosa final de una única muestra (Thompson et al, 1987). Las medidas de los parámetros microestructurales tienen una conexión directa con las propiedades de transporte y, según Garboczi, trata de forma realista la "conectividad" y la "tortuosidad" de los poros (Garboczi, 1990).

El concepto de diámetro crítico, D_c , junto con una única medida de la conductividad del sólido poroso saturado de un fluido, se emplea para predecir la permeabilidad, K , a través de un sólido poroso:

$$K = C * \frac{D_c^2}{F} \quad \text{Ec. [20]}$$

Siendo:

$$F = \text{Factor de formación} = \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{D_0}{D} \quad \text{Ec. [21]}$$

$$C = \text{Constante} = \frac{1}{226} \quad \text{Ec. [22]}$$

La figura 48 muestra la buena correlación entre los datos obtenidos experimentalmente en rocas sedimentarias y los datos teóricos (Thompson et al, 1987).

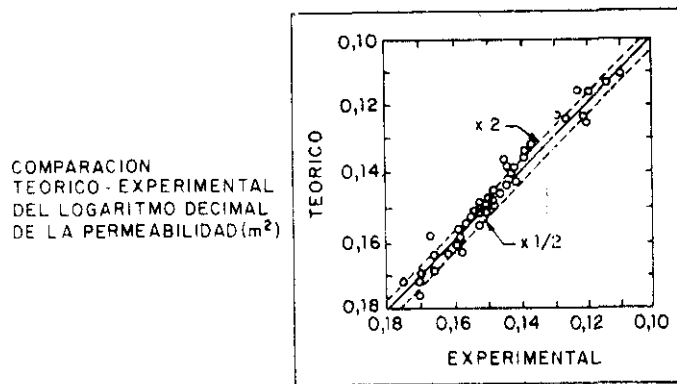


Figura 48

El mayor problema del uso de esta teoría es la utilización de la porosimetría de mercurio para determinar el diámetro crítico (Le Doussal, 1989). Salvando esta dificultad, Garboczi (Garboczi, 1990) ha intentado aplicarla a la pasta de cemento hidratada, demostrando la buena concordancia de la teoría con los datos experimentales que ha tomado de varios autores. Sin embargo, precisamente se le ha criticado que no haya trabajado sólo con datos de un autor, ya que en el caso de que hubiera empleado resultados de otros autores, igualmente válidos, hubiera encontrado grandes dispersiones en los resultados (Chatterji, 1991). Sin embargo, Garboczi no cree que este hecho influya excesivamente en las conclusiones encontradas (Garboczi, 1991).

Crítica de la aplicación de las teorías de transporte a la pasta de cemento y al hormigón

La teoría de Kozeny-Carman no es aplicable al caso de la pasta de cemento ni al hormigón debido a que los parámetros implicados no se pueden calcular de forma sencilla. Asimismo, los poros no son uniformes e invariables con el tiempo. Experimentalmente se comprueba que no se cumple la relación dada por esta teoría entre el radio hidráulico y la permeabilidad (Nyame e Illston, 1981).

Garboczi ha encontrado una buena concordancia entre la teoría de Katz-Thompson y los resultados experimentales (Garboczi, 1990). Sin embargo, la medida del diámetro crítico plantea serios problemas. Por ejemplo, el valor del diámetro crítico es más de un orden de magnitud mayor en

morteros que en pasta de cemento, por lo que de acuerdo con esta teoría la relación entre las respectivas permeabilidades debería ser entorno a 100 veces, encontrándose en la práctica relaciones de 2. De todas formas, se cree que este modelo podrá predecir la permeabilidad del hormigón cuando se resuelvan los problemas experimentales que plantea (Ollivier y Massat, 1992).

En cuanto a los modelos estadísticos hay que decir que requieren la medida de una gran cantidad de datos del material poroso, lo cual en el hormigón es inviable.

III.3.4.1.2. Cálculo del coeficiente de difusión

Se han propuesto diversas ecuaciones para la estimación de difusividades de mezclas gaseosas. En el caso de mezclas binarias líquidas son muy inferiores a las correspondientes a mezclas gaseosas y las teorías sobre el estado líquido no resultan fiables para la estimación de estas difusividades.

Al considerar la difusión de moléculas esféricas en disoluciones diluidas (Bird et al, 1960), teóricamente se llega a la ecuación de Stokes-Einstein :

$$D_{AB} = \frac{R * T}{6 * \pi * \mu_B * r_A} \quad \text{Ec. [23]}$$

Siendo:

D_{AB} = Difusividad de A en B.

μ_B = Viscosidad del disolvente.

r_A = Radio de las moléculas de soluto.

Esta ecuación tiene varias modificaciones empíricas (Wilke y Chang, 1955). Sin embargo, por lo general, estas ecuaciones no se pueden aplicar de forma sencilla ni a electrólitos ni a disoluciones concentradas. No se conoce ninguna aplicación de esta ley al cálculo del coeficiente de difusión de iones en la fase acuosa del hormigón. No obstante, considerando que toda sal se disocia al disolverse tal difusión se puede tratar como una difusión molecular en ausencia de campos eléctricos (Reid et al, 1977).

III.3.4.1.3. Difusión de gases en el hormigón

Diversos autores han estudiado la difusión de gases a través del hormigón tales como el oxígeno (Lawrence, 1984; Hurling, 1984), y el nitrógeno (Schiewietz y Ludwig, 1966), tanto en estado estacionario (Lawrence, 1984) como transitorio (Hurling, 1984). Como ya se ha visto, en el primer caso se aplica la primera ley de Fick, mientras que es la segunda ley la aplicada al estado no estacionario.

Los métodos empleados se describen detalladamente en la bibliografía (Lawrence, 1984), Como ejemplo la figura 49 muestra un aparato utilizado para calcular el coeficiente de difusión del vapor de agua en el hormigón (DIN 52615). La figura 50 muestra el dispositivo utilizado para el estudio del coeficiente de difusión del oxígeno.

El coeficiente de difusión efectivo del CO_2 se ha estimado a partir de medidas indirectas, ya sea del coeficiente de difusión del O_2 (Tuutti, 1982) o de parámetros fisicoquímicos (Papadakis et al, 1989), debido a que su reactividad con los compuestos básicos del hormigón dificulta su medida directa. La figura 51 muestra la relación obtenida por Houst y Wittmann, entre los coeficientes de difusión del CO_2 y del O_2 , en ella se comprueba gran similitud para bajas humedades relativas, a las cuales la reacción de carbonatación se haya frenada por falta de agua (Houst y Wittmann, 1986). En el apartado III.4.1. se hablará más extensamente sobre este caso.

Como ya se vio en el apartado III.2.2.3., el oxígeno desempeña un papel favorecedor de la reacción catódica en la corrosión del acero, y su presencia controlará la corrosión del acero.

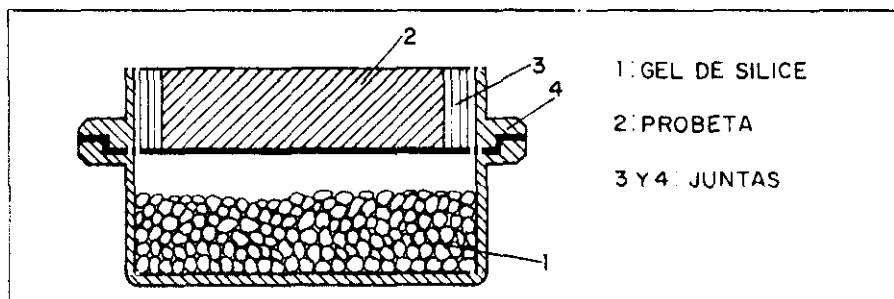


Figura 49

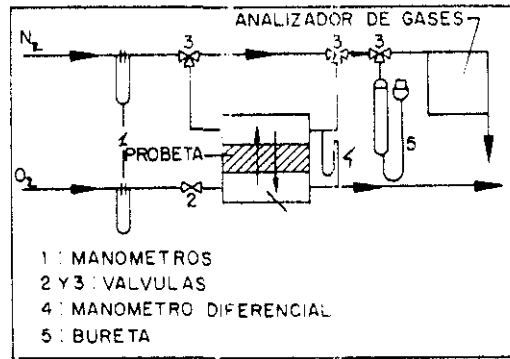


Figura 50

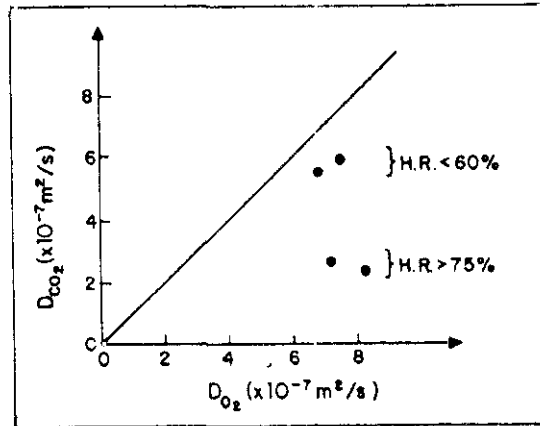


Figura 51

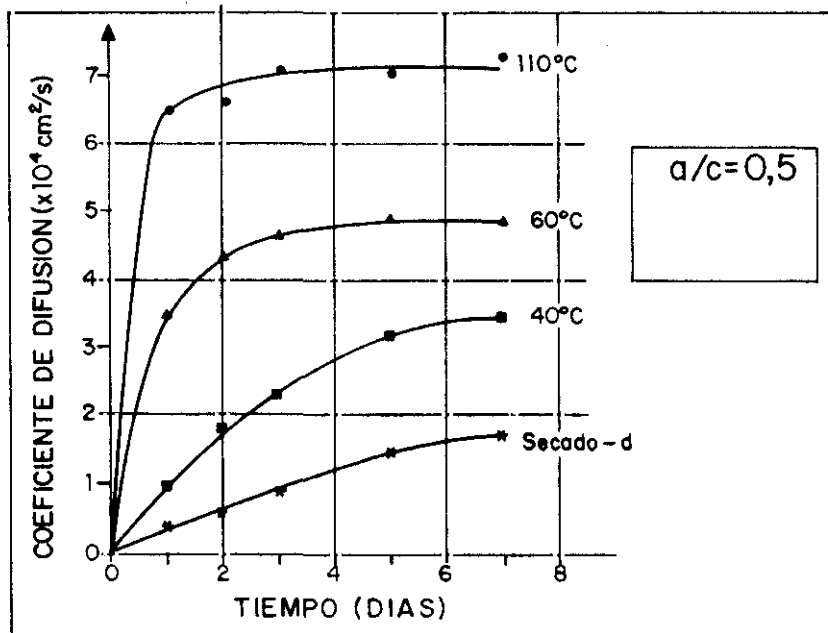


Figura 52

a. El coeficiente de difusión del O_2 .

El coeficiente de difusión del O_2 en hormigón saturado varía entre 10^{-6} cm^2/s y 10^{-9} cm^2/s (Tuutti, 1982; Lawrence, 1984; Gjörv et al, 1986). Las variaciones encontradas se deben a la diferencia entre materiales, a la preparación de muestras, al contenido en humedad de los poros y sobre todo las técnicas de medida (Page y Lambert, 1987; García, 1988).

La figura 52 (Locher y Ludwig, 1987) muestra la influencia de la temperatura de secado en el preacondicionado, en la medida del Do_2 .

Debido a la estrecha conexión entre la relación agua/cemento y la porosidad capilar, ya comentada anteriormente, es de esperar que al aumentar la relación agua/cemento se obtengan coeficientes de difusión del O_2 mayores (figura 53). Asimismo, el contenido de humedad en los poros (figura 54) (Tuutti, 1982) y el tipo de curado (Kobayasi y Schuttch, 1991) afectan significativamente al valor del coeficiente de difusión, Do_2 . En cuanto al contenido de humedad, debido a la mayor difusión de gases en medios gaseosos que en líquidos, y en lo relativo al curado como consecuencia de la enorme influencia de éste en la determinación de la microestructura porosa del hormigón, como ya se ha comentado.

Con adiciones del tipo de las escorias de alto horno y polímeros (Kobayasi y Schuttch, 1991) se ha obtenido reducciones del coeficiente Do_2 de $1/2$ ó $1/10$, respectivamente. La figura 55 muestra la variación de hormigones de cemento portland y con escorias en función de la humedad relativa.

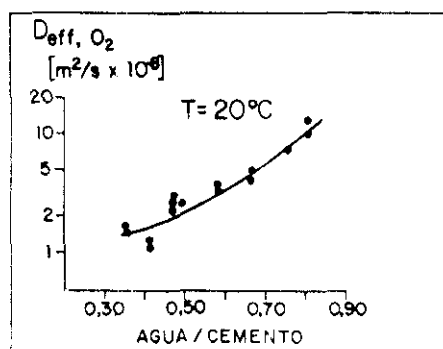


Figura 53

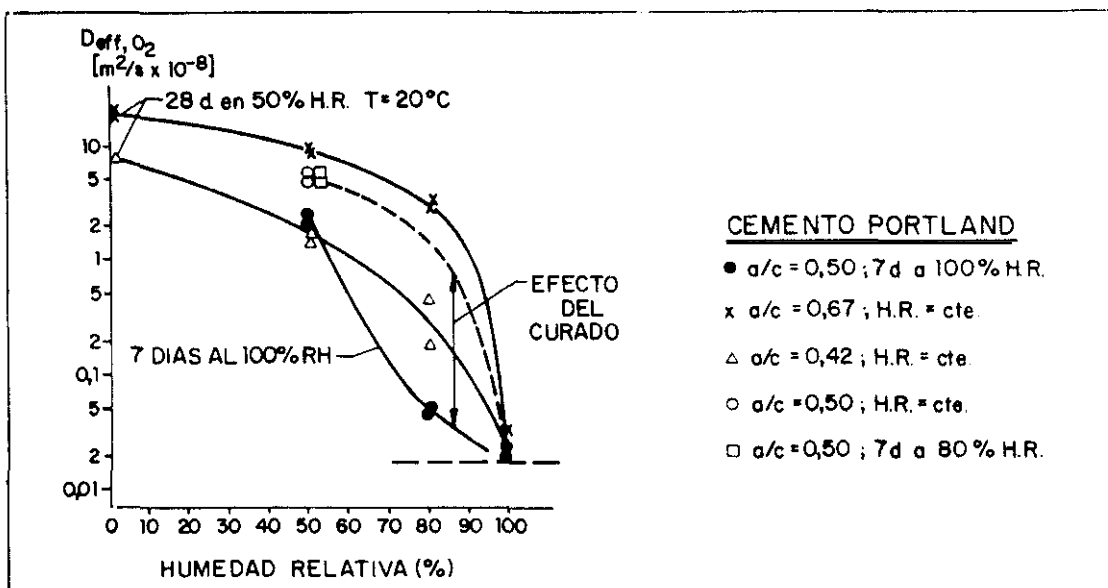


Figura 54

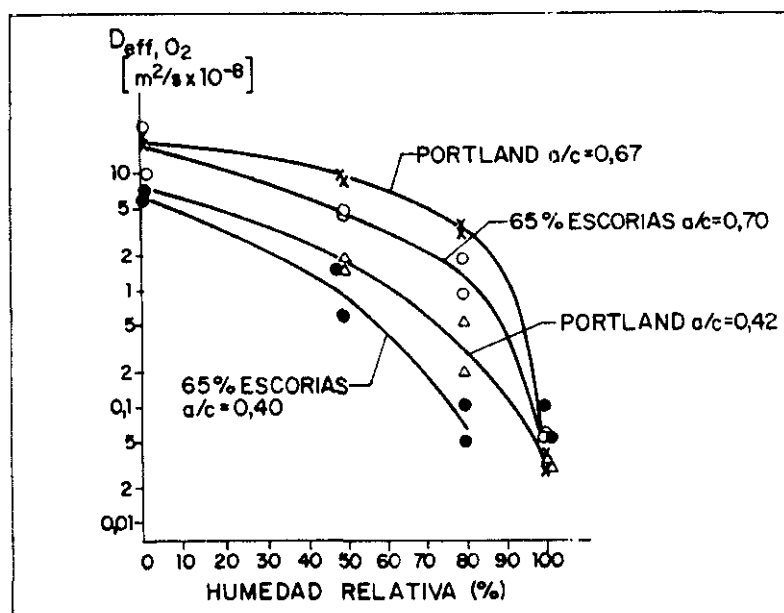
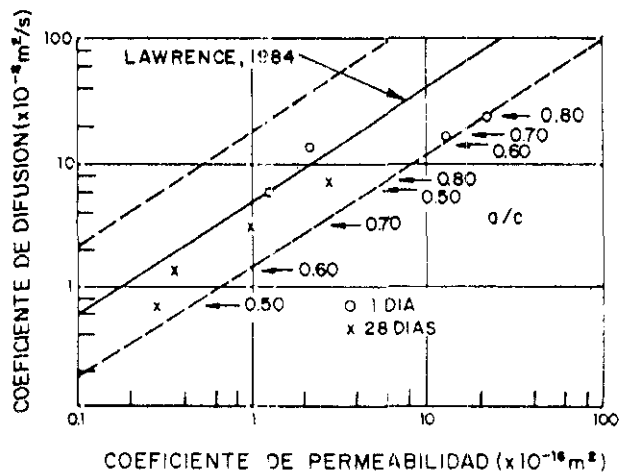
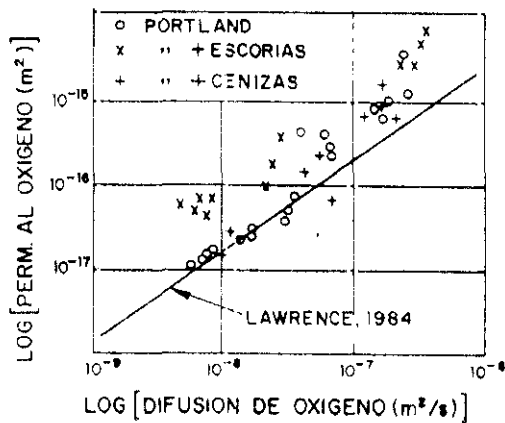


Figura 55

Lawrence ha intentado correlacionar el coeficiente de difusión del O₂ con el coeficiente de permeabilidad al oxígeno (Lawrence, 1984; 1986), obteniendo la gráfica del tipo doble logarítmico que se muestra en las figura 56a. En ella se aprecia que existe una relación logarítmica que es independiente del tiempo de curado, mientras que los cementos con adición de cenizas o escorias presentan valores más elevados de permeabilidad para el mismo coeficiente de difusión.

Gräf y Grube (Gräf y Grube, 1986), encuentran una relación similar y, además, observamos que la influencia de la relación agua/cemento sobre la difusión es más importante en hormigones bien curados, en los que se dan coeficientes de difusión entre 0,6 y 8·10⁻⁸ m²/s para relaciones agua/cemento de 0,5 y 0,8, respectivamente (figura 56b). Sin embargo, para hormigones curados un día, sólo varían entre 6 y 20·10⁻⁸ m²/s para las mismas relaciones agua/cemento. Correlaciones similares son las encontradas por Gaber (Figura 57) (Gaber, 1988) y Chou Chen y Katz para la difusión de metano (Chou Chen y Katz, 1978).



Figuras 56 a, b

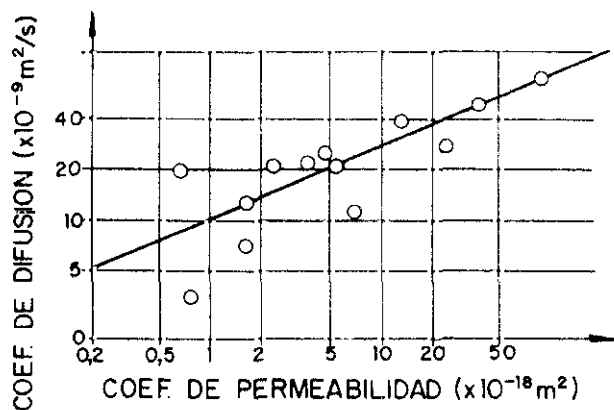


Figura 57

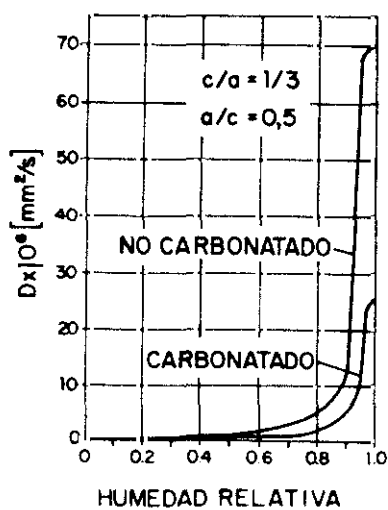


Figura 58

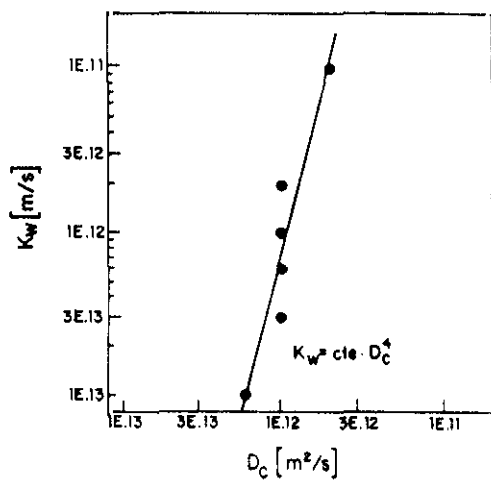


Figura 59

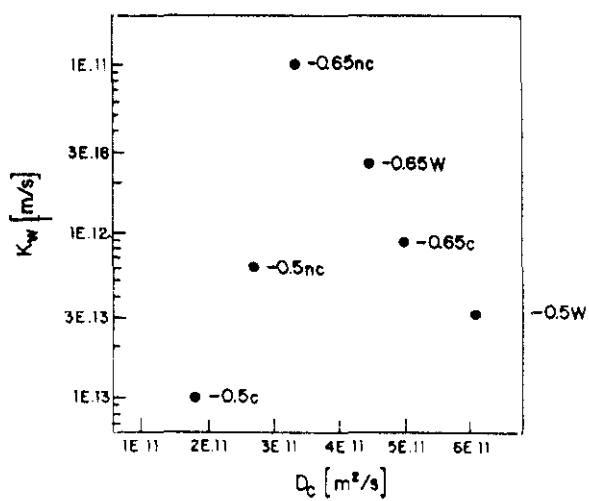


Figura 60

b. Difusión de agua en estado vapor.

Los procesos de absorción capilar, flujo superficial y difusión de vapor de agua se producen simultáneamente, y es muy difícil aislarlos. Sin embargo, si se puede experimentar en unas condiciones tales que un proceso predomine sobre los demás. Además, el comportamiento higroscópico del hormigón lleva a incertidumbres en la evaluación del riesgo de condensación en los poros, dificultando su modelización (Kari et al, 1991).

En el caso de la difusión de vapor de agua en morteros se ha comprobado que los morteros no carbonatados son más permeables que los carbonatados, y que a partir del 60% de humedad relativa, este proceso de penetración de agua va ganando importancia (figura 58) llegando al máximo con el 100% de humedad relativa (Kropp y Hilsdorf, 1983).

Kropp propone una relación potencial entre el coeficiente de permeabilidad K_w y el coeficiente de difusión del vapor de agua D_c (Kropp y Hilsdorf, 1983) del tipo:

$$K = \text{CONSTANTE} * D_c^b \quad \text{Ec. [24]}$$

Como puede comprobarse en la figura 59.

En cambio, la permeabilidad no presenta ninguna relación sencilla con el coeficiente de difusión del vapor a humedad relativa mayor del 90% (Figura 60). Al 100% de humedad relativa el coeficiente D_c debería ser proporcional al coeficiente K_w para una presión de agua en el poro nula. Partiendo de:

$$q = D_c * \frac{\Delta C}{\Delta X} = \frac{K}{\eta} * \rho * \frac{\Delta P_w}{\Delta X} \quad \text{Ec. [25]}$$

para el 100% de humedad relativa obtenemos:

$$K(P_w=0) = D_c(H.R.=100\%) * \frac{\eta}{\rho} * \frac{M_w * C_s(T)}{-\rho * R * T} \quad \text{Ec. [26]}$$

El inconveniente que existe a la hora de comprobar ésta, radica en la dificultad de medir D_c al 100% de humedad relativa.

III.3.4.1.3. Difusión de iones en la fase acuosa del hormigón

Los iones difunden impulsados por un gradiente de concentración. A su vez, este mecanismo de transporte se puede ver favorecido por un flujo del líquido disolvente, por ejemplo, debido a convección y succión capilar.

El coeficiente de difusión de los iones en agua depende de la movilidad iónica y de su estado de valencia (tabla XII). Además, en la fase acuosa del hormigón se ve afectada por la presencia de otros iones, por adsorción en la superficie de poros y posible reacción con las fases aluminicas y ferríticas del cemento (Shigeru et al, 1983).

Gordon (Gordon, 1945) fue el primero que aplicó la primera ley de Fick al estudio del coeficiente de difusión de varios iones en la pasta de cemento hidratada. Unos años más tarde, Ushiyama y Goto (Ushiyama y Goto, 1974) presentaron en el 6º Congreso Internacional de Química del Cemento un extenso trabajo en esta materia.

Posteriormente, diversos autores han desarrollado equipos para obtener el coeficiente de difusión de iones, en especial el de los cloruros. Así, Goto y Roy (Roy et al, 1986) emplean el dispositivo de la figura 61. Otros aparatos son los desarrollados por Page (Page, 1981) y Hansson (Hansson et al, 1985a), presentados en las figuras 62 y 63, respectivamente.

Tabla XII

ION	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
Do (x10 ⁻⁹ m ² /s)	2,03	1,33	1,06
RADIO	1,81	0,95	-

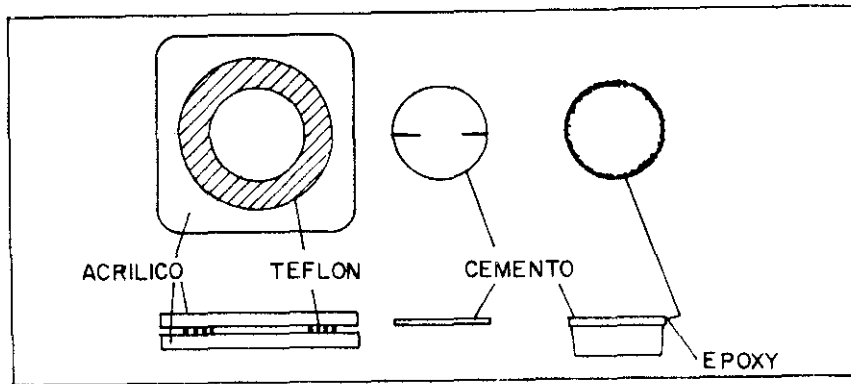


Figura 61

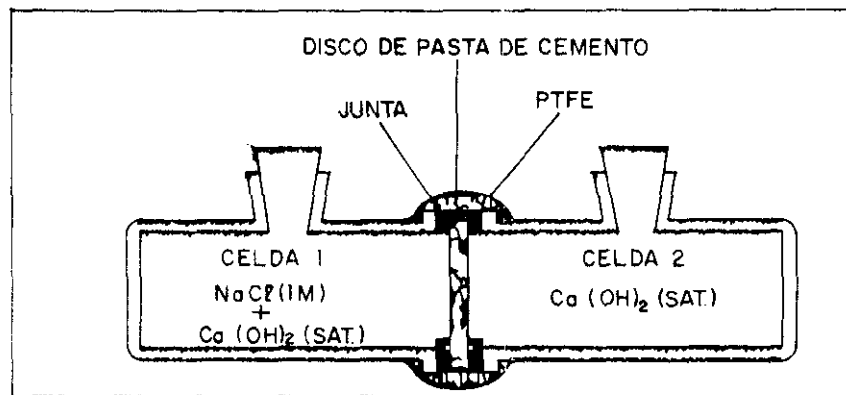


Figura 62

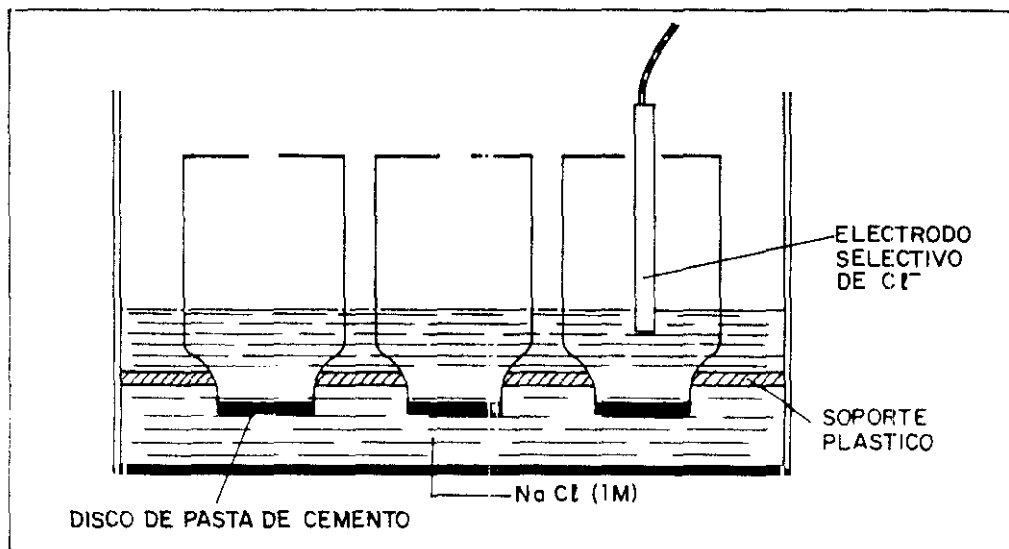


Figura 63

El método aplicado en estado estacionario es considerado por Buenfeld (Buenfeld y Newmann, 1986; 1987) como suficientemente válido para conocer la permeabilidad del hormigón a los iones. Tang y Nilson (Tang y Nilsson, 1992), por otra parte, cuestionan esta supuesta fiabilidad ya que es difícil evaluar la diferencia de concentraciones en la interfase, a la vez que este tipo de ensayo depende excesivamente de factores geométricos como la anchura de la probeta. Por ejemplo, para conseguir el estado estacionario en una probeta de 15 mm se necesitan unas 17 semanas (Jackson y Brookbanks, 1989). Aparte de que para obtener probetas tan delgadas, la estructura porosa puede verse afectada con relativa facilidad. Estos autores resuelven los cálculos aplicando la primera ley de Fick, los valores que obtienen se presentan en el apartado IV.

En los casos en que no se puede asumir el estado estacionario se recurre a la segunda ley de Fick, aplicando para resolverla las condiciones límite más adecuadas para cada situación. En el apartado III.4.2. se mostrarán distintas soluciones propuestas para el caso del ion cloruro.

Actualmente, se está estudiando la relación entre los coeficientes de difusión de los iones cloruro y del oxígeno (Yu y Page, 1991), ya que, ambos agentes intervienen en el proceso de corrosión de la armadura del hormigón.

III.3.4.2. Migración iónica

Whiting (Whiting, 1981a) ha sido el primero en proponer un método acelerado para determinar la permeabilidad del ioncloruro en el hormigón, basado en la aplicación de un campo eléctrico. Este método se ha extendido rápidamente para la evaluación de la resistencia de los hormigones frente a la penetración del ion cloruro (Hansson y Sorensen, 1990; Hansen et al, 1986; Cabrera y Claisse, 1990; Li y Roy, 1986; Geiker et al, 1990; Detwiler et al, 1991; Whiting, 1981b), igualmente ha suscitado una polémica debido a no conocerse claramente su mecanismo de actuación sobre todos los iones de la fase acuosa en general y cloruros en particular (Andrade, 1992; Detwiler et al, 1991). También se han propuesto otros métodos basados en la medida de la resistividad del material (Detwiler et al, 1991; Atkinson y Nickelson, 1984; Buenfeld y Newman, 1984).

Otros métodos electroquímicos han sido propuestos por Rechberger (Rechberger, 1985) y Hansen et al (Hansen et al, 1986), y Dhir et al (Dhir et al, 1990b) sin considerar en sus cálculos la influencia del campo eléctrico en la difusión iónica.

Luping y Nilsson proponen un modelo matemático en el que interviene un mecanismo de difusión acoplado a otro de migración iónica inducido por la existencia de un campo eléctrico (Luping y Nilsson, 1992). En sus cálculos no tiene en cuenta la distancia entre los electrodos; no obstante, el coeficiente efectivo de difusión encontrado se correlaciona bien con los resultados que se obtienen sin aplicar un campo eléctrico.

El método AASHTO (Whiting, 1981a, b, c) consiste en situar una probeta de hormigón de 50 mm de espesor entre dos mallas metálicas (usualmente de cobre) que actúan como electrodos, las cuales están situadas en unas celdas, una de las cuales contiene 0,5M de NaCl y la otra 0,1M de NaOH. El campo aplicado entre ambas celdas es de 60 voltios y se registra la carga eléctrica que durante 6 horas de ensayo se pone en juego.

En este caso las leyes de Fick son insuficientes para modelizar el fenómeno. Este podría ser un método indirecto del cálculo del coeficiente de difusión del ion cloruro, sin embargo, aparentemente, es difícil encontrar relaciones empíricas para distintos tipos de hormigones (Dhir et al, 1991a). Además, la carga total afecta a todas las especies iónicas envueltas en la fase acuosa y no sólo al ion en estudio, por lo que parece imposible poder correlacionar la carga total con la difusión de un ion en particular.

Andrade hace un amplio estudio teórico sobre la validez de este método y otros similares para clasificar un hormigón frente a su resistencia a los iones cloruro (Andrade, 1992). Asimismo, estudia la aplicación de las ecuaciones de Nernst-Einstein y de Nernst-Planck a estos casos y propone dos métodos para el cálculo del coeficiente de difusión de iones cloruro:

- **Nernst-Einstein**

$$D_j = \frac{RT}{nF^2} \Lambda_j = \frac{RT}{nF^2} \left[\frac{i t_j}{\Delta E} \frac{l}{A} \frac{1}{c_j Z} \right] \quad \text{Ec. [27]}$$

$$t_j = \frac{i_j}{i} = \frac{Z_j C_j \lambda_j}{\sum Z C \lambda} = \frac{\lambda_j}{\Lambda}$$

siendo: n = número de moles
 ij = intensidad debida al ion j (Amperios)
 i = intensidad total (Amperios)
 tj = número de transferencia de ion j
 A = área de paso (cm²)
 λj = Movilidad iónica debida al ion j (cm²/ohm)
 Λ = Movilidad iónica total (cm²/ohm)

- **Nernst-Plank**

$$D_a = \frac{JRTl}{ZFC_j \Delta E} \quad \text{Ec. [28]}$$

siendo: Da = Coeficiente de difusión del ion j (cm²/s)
 R = Constante = 1,9872 (cal/mol/Kelvin)
 F = Constante de Faraday = 23063 (cal/volt/eq)
 Z = Carga eléctrica
 J = Flujo de iones (mol/s/cm²)
 T = Temperatura (Kelvin)
 l = espesor de la probeta (cm)
 Cj = Actividad inicial de los iones j (mol/cm³)
 ΔE = Diferencia de potencial aplicada (volt)

III.3.4.3. Permeabilidad a los gases al aplicar un gradiente de presión

Algunos autores pretenden con este ensayo determinar la durabilidad potencial del hormigón (Hilsdorf y Kropp, 1992). Sin embargo, la preparación de las muestras sigue siendo un problema no resuelto.

III.3.4.3.1. Fundamento teórico

El volumen de un gas a través de un medio poroso en estado estacionario se puede calcular con la ecuación [25].

$$K = \frac{P \cdot V}{t} \cdot \frac{L}{A} \cdot \frac{1}{P_c - P_e} \quad \text{Ec. [29]}$$

en donde K = Coeficiente de permeabilidad (m²/s)
 V = Volumen de gas (m³)
 L = Espesor (m)
 A = Area transversal (m²)
 P_c - P_e = Gradiente de presión (mbar)
 t = Duración del ensayo (s)

Esta ecuación es general y no influye en el mecanismo de transporte, el cual en el caso de medios porosos depende del número de Knudsen (Costa et al, 1984), Kn :

$$K = \frac{\lambda}{r} \quad \text{Ec. [30]}$$

en donde λ es el recorrido libre medio de las moléculas de gas y r es el radio del capilar.

Para valores de Kn << 1 , la interacción intermolecular es más significativa que su interacción con las superficies, y se pueden tener flujos laminares o turbulentos en función del número de Reynolds. En el primer caso se aplica la ley de Hagen-Poiseuille:

$$K = \eta \frac{Q L}{T A} \frac{2 P}{(P_1 - P_2)(P_1 + P_2)} \quad \text{Ec. [31]}$$

en donde:

K = Coeficiente de permeabilidad
 η = viscosidad del gas
 Q = volumen del gas que fluye
 l = espesor
 A = área penetrada
 p = presión a la cual se mide el volumen Q
 P₁ = presión de entrada del gas
 P₂ = presión de salida del gas
 t = tiempo

Para valores de $Kn \gg 1$ se obtiene un flujo molecular cuyo coeficiente de permeabilidad es independiente de la presión en el capilar :

$$K = \frac{PV}{t} \frac{l}{A} \frac{1}{P_1 - P_2} = \frac{16r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad \text{Ec. [32]}$$

En donde R = Constante de los gases.

T = Temperatura absoluta.

M = Peso molecular del gas.

Para el hormigón con sus poros pequeños y a bajas presiones, en donde el recorrido libre medio de las moléculas es relativamente alto, se produce una mezcla de flujo laminar y molecular. Por este motivo empleando elevadas presiones es despreciable el flujo molecular frente al laminar (Schölin y Hilsdorf, 1988).

III.3.4.3.2. Medida del coeficiente de permeabilidad a los gases en el hormigón

Para la medida del coeficiente de permeabilidad del hormigón a los gases en el laboratorio, se dispone de un equipo como el de la figura 64. El método experimental está ampliamente descrito en la literatura (Muñoz-Martialay, 1975; 1987; Kollek, 1989a).

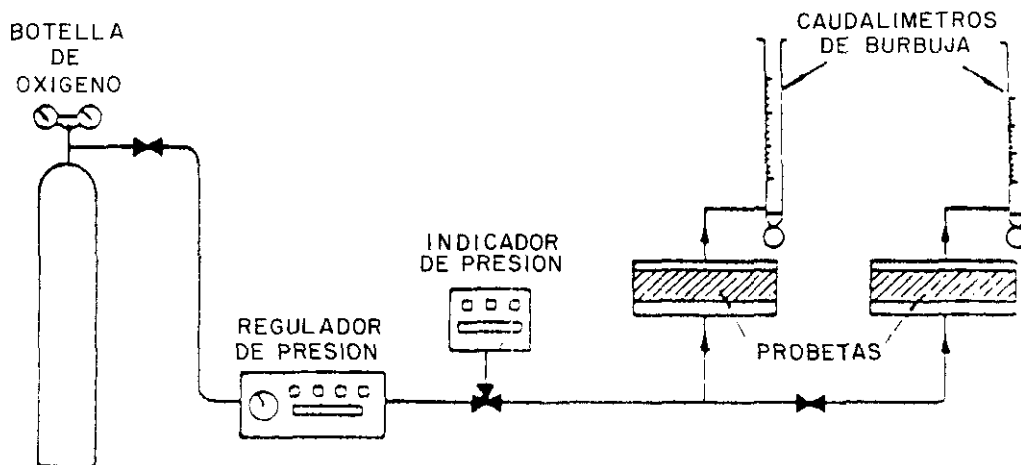


Figura 64

El coeficiente de permeabilidad se calcula a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille, teniendo en cuenta la compresibilidad de los gases; su valor varía entre 10^{-14} m^2 y 10^{-19} m^2 (Kollek, 1989b).

Los métodos para obtener el coeficiente de permeabilidad a los gases en el hormigón "in situ" se pueden clasificar en dos grupos en función de la preparación del hormigón: métodos aplicados a un orificio taladrado en el hormigón y métodos que operan en la superficie.

En los primeros, se taladra un hueco cilíndrico en la superficie del hormigón que es sellado para aplicar posteriormente una sobrepresión (Hong y Parrott, 1989; Reinhardt y Mijnsbergen, 1989) o vacío (Figg, 1973; Kasai et al, 1983a; 1984; 1986; Cather et al, 1984). De este modo se evalúa la permeabilidad en el entorno superficial midiendo la velocidad de recuperación de la presión atmosférica en el la cavidad horadada.

Los inconvenientes de este tipo de ensayos son, en primer lugar, que se puede dañar el hormigón al realizar el taladro, y en segundo lugar que la dirección del flujo de gas es desconocida, por lo que no es posible hallar con certeza el valor real del coeficiente de permeabilidad. Para evitar este segundo inconveniente Hansen et al (Hansen et al, 1984) emplea un dispositivo que sitúa en el interior del hormigón que le permite registrar la evolución del gas presurizado, así puede obtener el coeficiente de permeabilidad en condiciones no estacionarias. Sin embargo, este método requiere un equipo bastante complejo para su aplicación.

En el segundo de los grupos de métodos de ensayo se sitúa una celda fijada sobre la superficie del hormigón, en la cual se crea un nivel de vacío y al cesar el bombeo se mide la recuperación de presión en la cámara (Berissi et al, 1986; Shönlín y Hilsdorf, 1987; Smith, 1990).

Con respecto a las anteriores, estos métodos no son destructivos, no obstante, el flujo de aire sigue siendo desconocido y, en consecuencia, el valor obtenido sigue siendo un parámetro sólo comparable en cada ensayo en particular. Así, Berissi lo denomina tiempo de respuesta, Shönlín índice de permeabilidad, etc ...

Kresse (Kresse, 1990), propone emplear un recubrimiento anular en la zona de medida que permita aislar y determinar el flujo de gas.

En todos estos métodos, hay que tener en cuenta que se está valorando la permeabilidad de la parte externa del hormigón, la cual, como ya se ha visto en el apartado III.3.1.4., es más porosa que la interna. Torrent (Torrent, 1991) en su estudio comparativo entre estas técnicas y el método del Cembureau (Kollek, 1989a) encontró, como era de esperar, que estos métodos sobreestiman la permeabilidad del recubrimiento. Para mejorar estos métodos empleó un sistema de dos cámaras: en la interna se produciría un vacío inicial y luego se mide su evolución en el tiempo; mientras que a la externa se la obliga en todo momento a conservar la misma presión que en la interna, actuando así como un "anillo de guarda" (Figura 65). Torrent con este método ha conseguido resultados del mismo orden de magnitud que los obtenidos con el método Cembureau, con el cual consigue una buena correlación, y a diferencia de los métodos anteriores es más sensible frente a distintas calidades del hormigón. El mayor inconveniente de este método es su larga duración y la necesidad de un equipo sofisticado y caro.

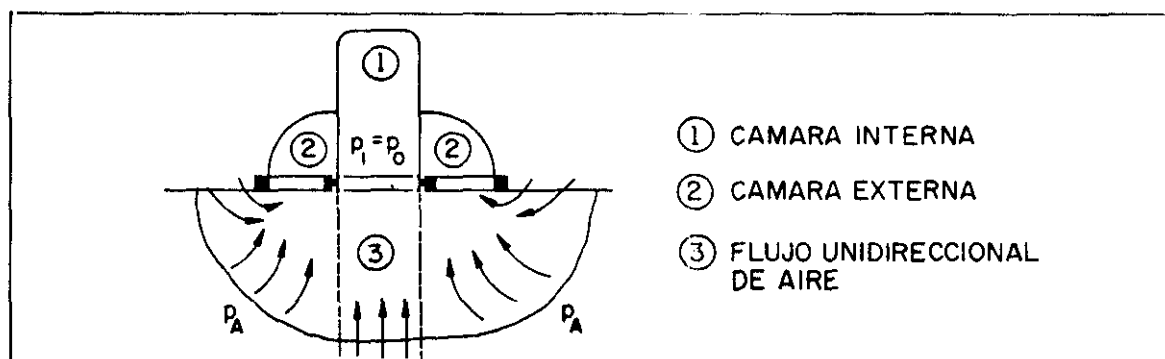


Figura 65

III.3.4.3.3. Variables del hormigón que influyen en la permeabilidad a los gases

Como se puede ver en la figura 66 (Dhir et al, 1989a) la relación agua/cemento y el curado influyen de forma determinante en la permeabilidad a los gases, debido a que ambos parámetros afectan directamente en la porosidad abierta del hormigón. Como se ha comentado anteriormente, la porosidad está estrechamente ligada con la resistencia a compresión y, en consecuencia, un hormigón mal curado y, por lo tanto, más poroso tendrá menor resistencia a compresión y mayor permeabilidad al aire (figura 67) (Parrott, 1990b). Ujike et al (Ujike et al, 1988) realizaron un amplio estudio de permeabilidad al aire en hormigones con relaciones agua/cemento de 0,4 , 0,5 y 0,6 secados antes del ensayo hasta humedades relativas del 35%, 60% y 85% (figura 68).

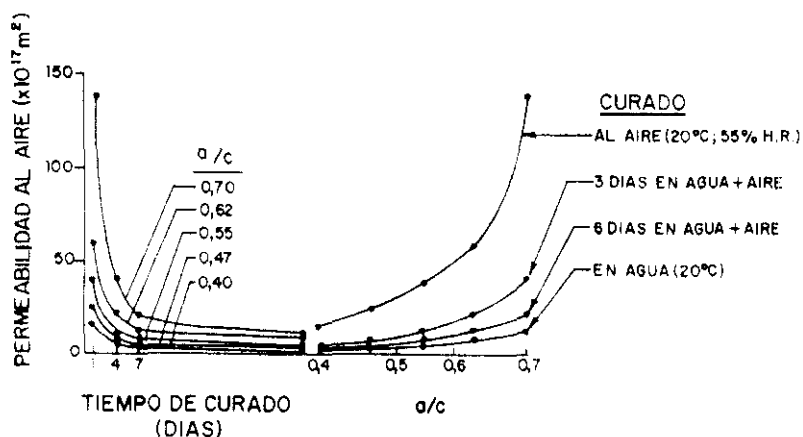


Figura 66

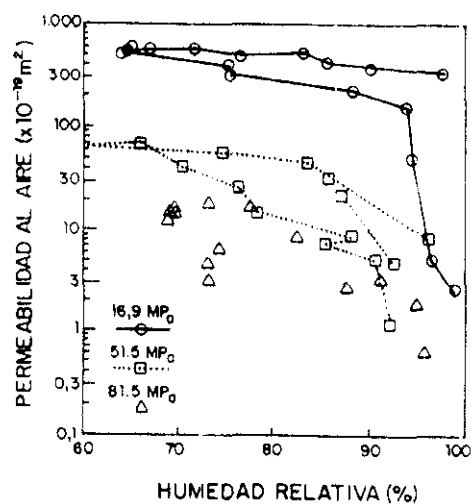


Figura 67

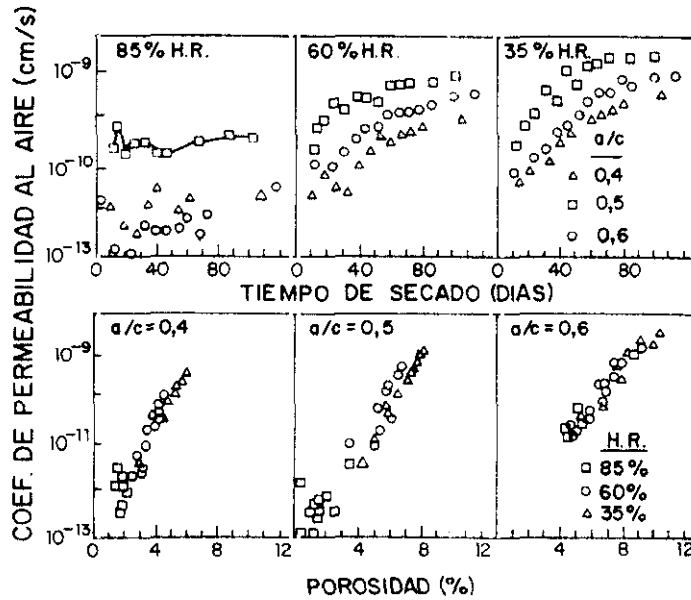


Figura 68

El efecto de la humedad relativa en los ensayos de permeabilidad a los gases, se representa en las figuras 69 y 70 (Thomas y Matthews, 1992; Parrott, 1992), en las que se comprueba que a elevadas humedades, el paso del gas se ve dificultado al estar llenos los poros con un líquido conocido como fase acuosa del hormigón, y por lo tanto, tener que difundirse primero en él. En este caso, el paso de aire viene controlado por la velocidad de disolución y difusión en dicha fase acuosa (Parrott, 1992).

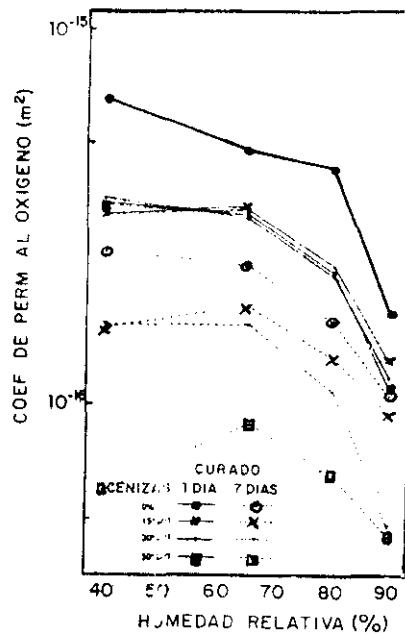


Figura 69

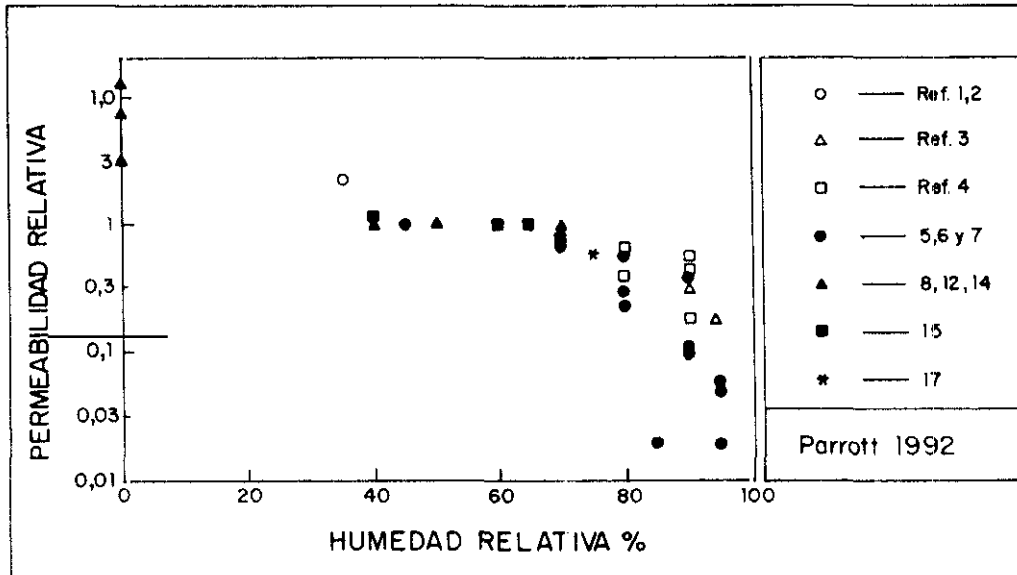


Figura 70

La figura 71 muestra que para relaciones agua/cemento superiores a 0,55 se obtienen hormigones menos permeables cuando estos son más trabajables. En cambio, la mayor o menor trabajabilidad no afecta significativamente a los hormigones más secos (Kasai et al, 1986).

Se han obtenido resultados similares empleando el método de Figg de medida de la permeabilidad al aire y al agua. Así, las figuras 72 y 73 representan el tiempo de permeación, obtenido en el ensayo de Figg, frente a la relación agua/cemento y la humedad relativa, respectivamente (Kasai et al, 1986; Jonis y Molin, 1988). Ambas variables se estudian conjuntamente en la figura 74 (Hudd, 1989).

La figura 75 muestra que en el rango de temperaturas entre 20 y 50 °C, los resultados de permeabilidad al aire se ven poco afectados (Millard, 1989).

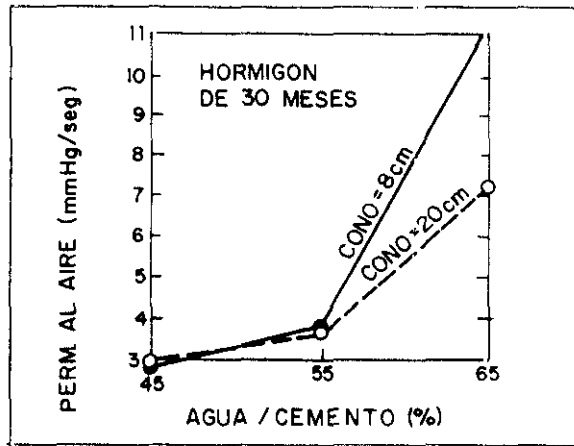


Figura 71

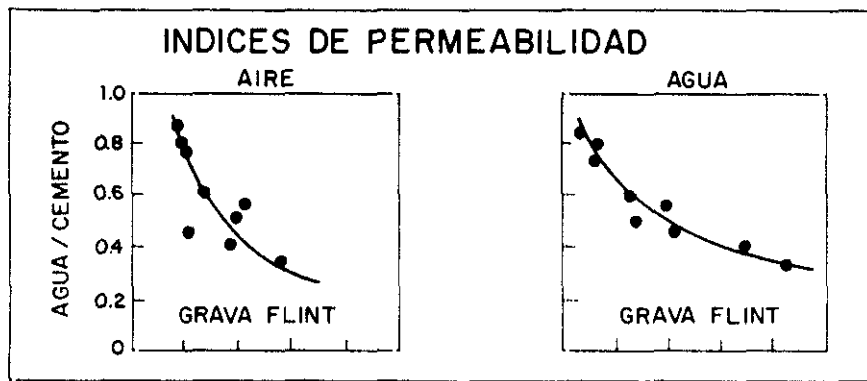


Figura 72

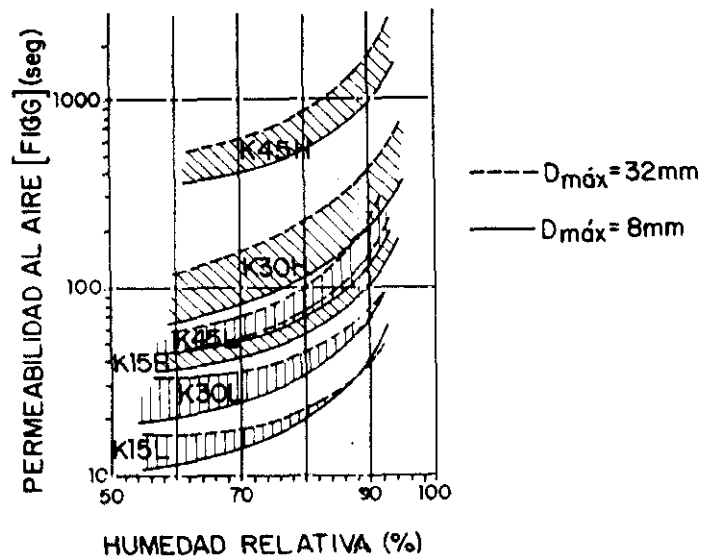


Figura 73

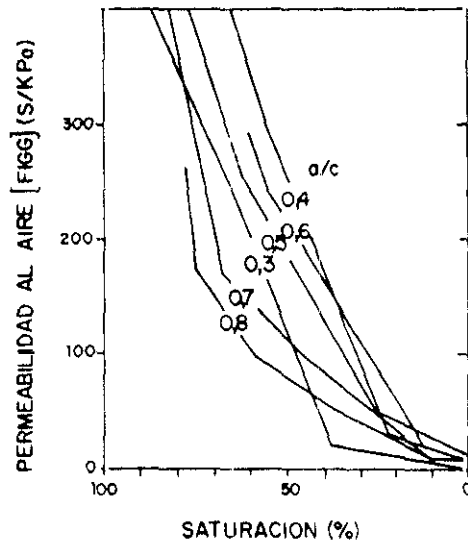


Figura 74

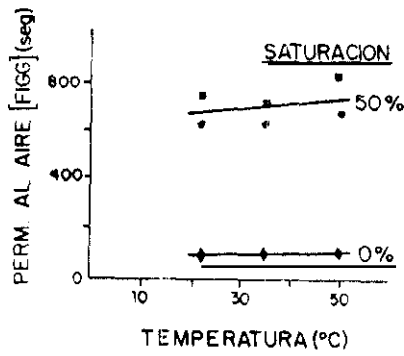


Figura 75

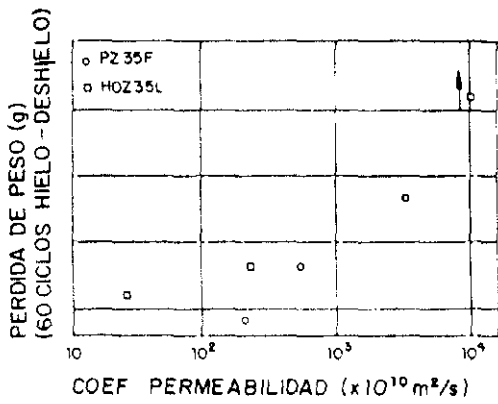


Figura 76

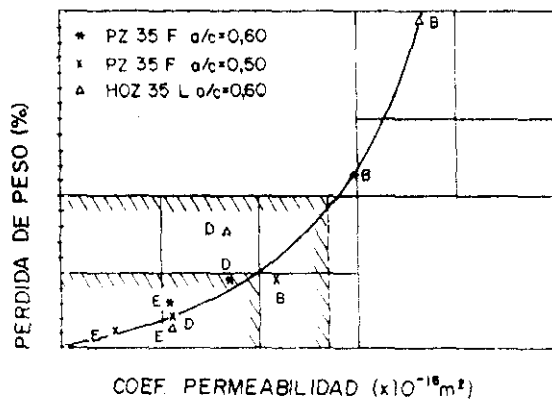


Figura 77

La permeabilidad del hormigón al aire está directamente relacionada con otras propiedades que afectan, de forma muy importante, a la durabilidad del hormigón, como son la resistencia a ciclos hielo-deshielo (figuras 76 y 77) (Hilsdorf et al, 1991) (Gräf y Bonzel, 1990) y permeabilidad al dióxido de carbono (figuras 78 , 79, 80 y 81) (Paulmann y Rostasy, 1990) (Hilsdorf et al, 1991; Hardt, 1988) (Dhir et al, 1989b). En ambos casos una mayor permeabilidad al aire implica menor resistencia frente al hielo-deshielo y a la carbonatación . Esto es lógico si tenemos en cuenta que las tres propiedades dependen de la estructura porosa del material.

Asimismo, la velocidad de difusión del oxígeno es similar a la del CO_2 en el hormigón (figura 82) (Houst y Wittmann, 1986), y puesto que en el primer caso se obvia la reacción química que se produce en el segundo, se utiliza el coeficiente de difusión del oxígeno para predecir la penetración del CO_2 a un tiempo dado en el hormigón (Tuutti, 1982). La figura 83 da la profundidad de carbonatación a tres años en función del coeficiente de permeabilidad. Se observa que, en el caso de cementos de adición, se obtienen líneas rectas en la gráfica semilogarítmica (Gräf y Bonzel, 1990).

Torrent (Torrent y Jornet, 1991) ha obtenido una relación exponencial entre el coeficiente de permeabilidad al oxígeno y la resistencia a compresión del hormigón a 28 días (figura 84). No hay que olvidar que ambas propiedades están directamente relacionadas con la porosidad del material. Sin embargo, Dhir recomienda que no se utilice la resistencia a compresión del material para estimar la permeabilidad potencial del hormigón debido a la variación de parámetros que, como la calidad del curado, afectan con distinta intensidad a la resistencia y a la microestructura del hormigón (Dhir et al, 1989b; Parrott, 1990a).

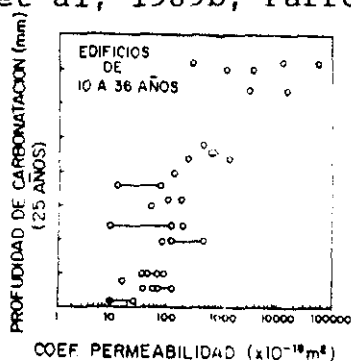


Figura 78

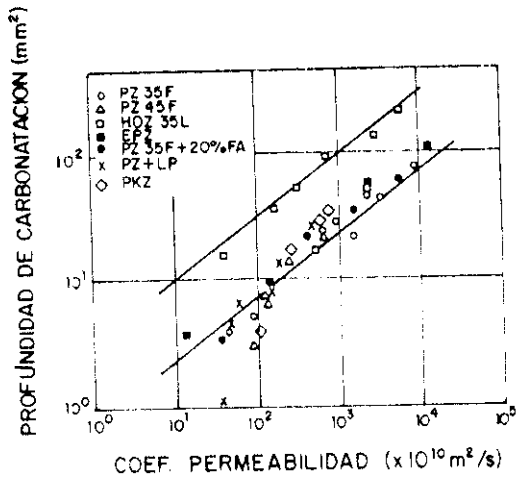


Figura 79

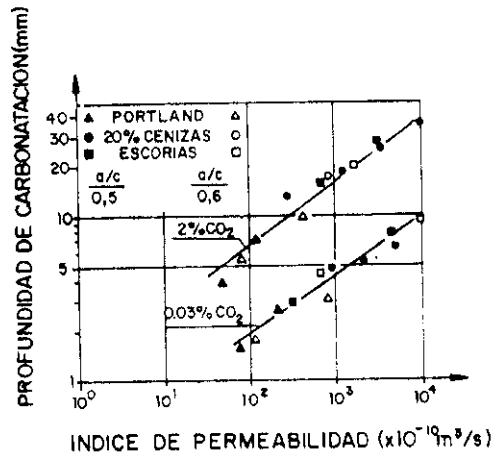


Figura 80

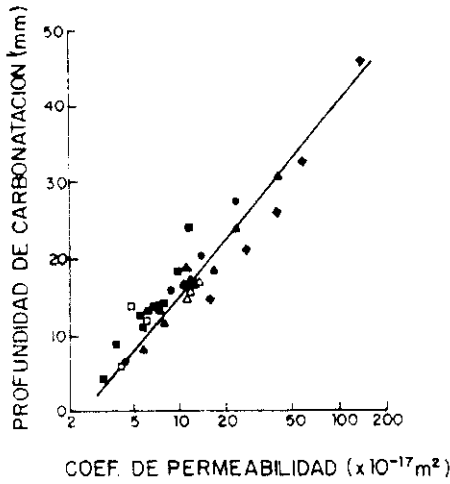


Figura 81

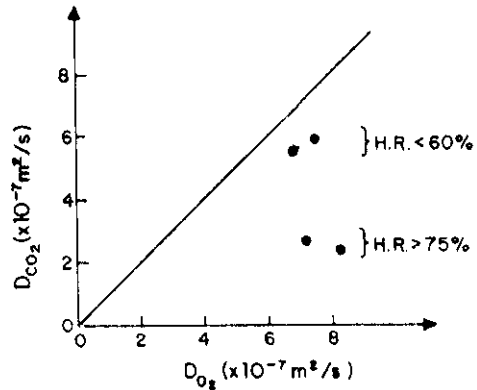


Figura 82

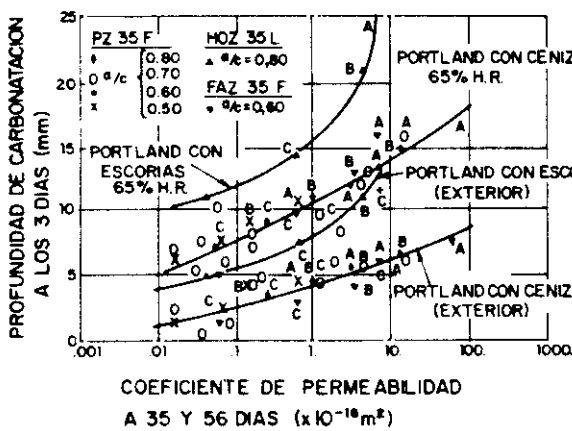


Figura 83

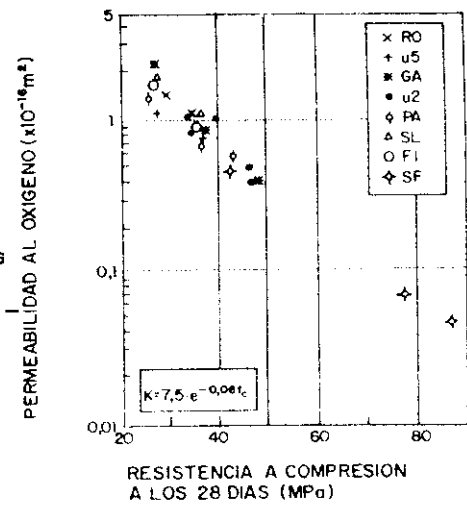


Figura 84

III.3.4.3.4. Acondicionado de muestras

El coeficiente de permeabilidad o de difusión de gases depende enormemente de la humedad de la probeta en el momento del ensayo, como se aprecia en la figura 85 (Day et al, 1985) . En consecuencia, debe someterse a las probetas a un pre-acondicionado para conseguir una humedad constante antes del ensayo. El tiempo y la temperatura de secado difiere según los autores. En cualquier caso se deben evitar temperaturas elevadas ($>110^{\circ}\text{C}$), para no producir modificaciones de la microestructura y evitar la fisuración. En algunos casos se utilizan disolventes o se somete a un período de congelación como técnica de secado (Roy et al, 1986). No obstante, se encuentran grandes diferencias, frente a la permeabilidad, entre las probetas en función del tipo de acondicionado seguido (Nagataki et al, 1986b).

En la figura 52 ya se comentó la influencia que tienen en el resultado el tipo de acondicionado antes de realizar el ensayo de permeabilidad al oxígeno (Locher y Ludwig, 1987). Lógicamente, los secados más intensos en cuanto a duración y temperatura conducen a un mayor coeficiente de difusión.

El concepto de continuidad ha sido empleado para explicar la mayor permeabilidad de las pastas de cemento secadas antes del ensayo; ya que el secado produce una fisuración interna de la pasta, que contribuye a la continuidad del sistema de poros. Aún así, con una porosidad capilar del 30%, se tiene una conexión de poros tan tortuosa que si se reduce la porosidad, el coeficiente de permeabilidad apenas se altera y la situación es irreversible (Mehta, 1986).

La temperatura de curado no influye significativamente en la permeabilidad hasta los $40-50^{\circ}\text{C}$, a partir de aquí hasta los 160°C la permeabilidad aumenta, estabilizándose posteriormente. Esto se debe a cambios estructurales del material que genera más y mayores poros interconectados.

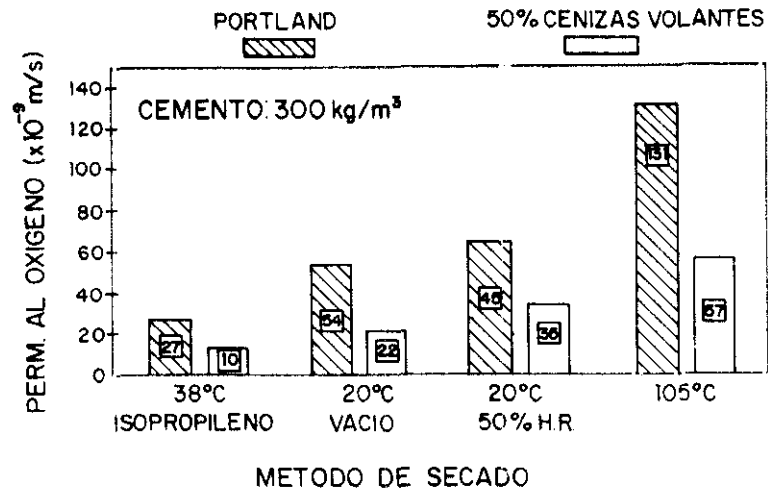


Figura 85

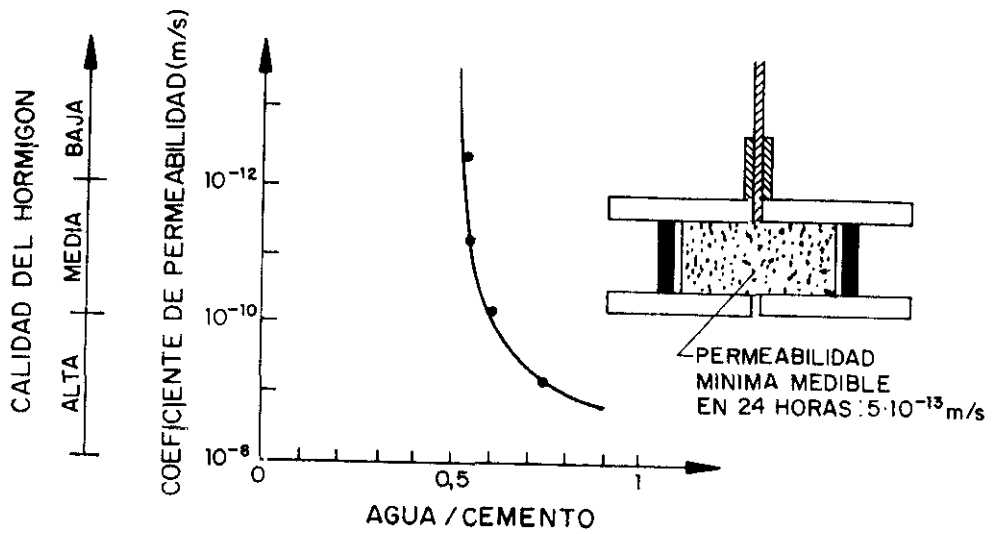


Figura 86

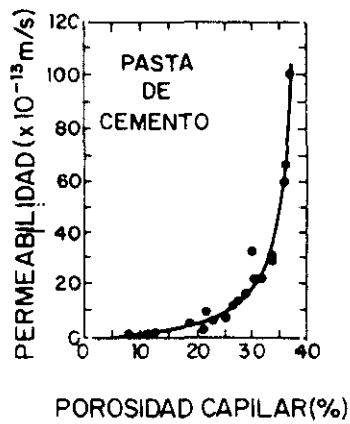


Figura 87

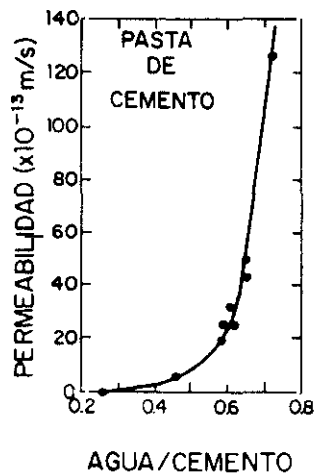


Figura 88

III.3.4.4. Permeabilidad al agua por aplicación de un gradiente de presión

Desde 1920 se han realizado numerosos estudios de permeabilidad al agua de hormigones (Pearson y Smith, 1919; Mc Millan, 1929). Sin embargo, La mayoría de los resultados han sido obtenidos en hormigones con relaciones agua/cemento y contenido de cemento bajos. Actualmente, siguen existiendo problemas ya que, en hormigones de buena calidad, con constantes de permeabilidad inferiores a 10^{-15} m/s, no se registran flujos (Hooton, 1986). En la figura 86 se observa que en 24 horas mínima permeabilidad medible esta alrededor de $5 \cdot 10^{-13}$ m/s (Baker, 1985).

En los ensayos de permeabilidad al agua debido a un gradiente de presión, el coeficiente de permeabilidad que se obtiene depende de la presión externa aplicada y de la fuerza de succión capilar. En ausencia de esta última, la permeabilidad al agua se estudia habitualmente aplicando la ley de D'Arcy en una dimensión (D'Arcy, 1856), aunque algunos autores han abordado el problema en las tres dimensiones del espacio (Hooton y Wakeley, 1988).

$$\frac{dQ}{dt} = K * \mu * \frac{H * A}{L} \quad \text{Ec. [33]}$$

siendo:

dQ/dt	=	Flujo del fluido
k	=	Coficiente de permeabilidad
μ	=	Viscosidad del fluido
H	=	Gradiente de presión
A	=	Area transversal de paso
L	=	Espesor de la probeta

Como ya se ha comentado, la permeabilidad depende fundamentalmente del tamaño del poro, su distribución y de la interconexión entre ellos. Según Powers (Powers, 1958a), el coeficiente de permeabilidad del gel es de $7 \cdot 10^{-15}$ m/s, es decir, despreciable; por lo que la permeabilidad de la pasta será función de la porosidad capilar (figura 87). Por lo tanto, para un grado de hidratación determinado, va a ser la relación agua/cemento la que va a fijar la permeabilidad de la pasta (figura 88) (Powers, 1954).

Así como, en la zona de valores agua/cemento bajos, los poros capilares son discontinuos, el valor de la relación agua/cemento es igual o menor a 0,5, se sitúa de forma práctica la diferenciación de hormigones densos e impermeables.

La incorporación de adiciones contribuye a la disminución del coeficiente de permeabilidad a valores del orden de 10^{-14} m/s. La permeabilidad de la pasta y, en particular, los poros capilares influyen decisivamente en la permeabilidad final del hormigón (Neville, 1977). La influencia de la interfase pasta-árido no está clara, de este modo algunos autores (Wakeley y Roy, 1982; Skalny y Mindess, 1985) opinan que no afecta a la permeabilidad del hormigón, mientras que otros han encontrado una gran influencia (Valenta, 1961). El origen de estos resultados contradictorios se encuentra en la amplia dispersión de resultados (Robson, 1964; Verbeck, 1978), de la gran influencia del acondicionamiento de las muestras, ya comentado, y a que es necesario varios días para que se alcancen condiciones de equilibrio en el flujo de agua (Bamforth, 1987). Banthia y Mindess (Banthia y Mindess, 1989) han intentado subsanar este inconveniente empleando una celda de permeabilidad triaxial con la cual logran un flujo en condiciones de equilibrio en corto espacio de tiempo.

Los materiales de construcción no suelen estar saturados en condiciones de servicio real, por lo que la permeabilidad al agua es un parámetro erróneo a la hora de modelizar el flujo de agua global en estructuras de edificación. Esto se debe a que sólo en condiciones de saturación, la succión ejercida por el material se reduce a cero y, en consecuencia, la permeabilidad medida a saturación, no informa en absoluto sobre el efecto de la succión capilar ni sobre el transporte de iones.

Históricamente, la permeabilidad del hormigón se ha tratado como una propiedad asociada al paso de agua. Sin embargo, en la actualidad, el estudio de la absorción de agua en el hormigón y las propiedades asociadas a la succión capilar, se está incrementando.

III.3.4.4.1. Medida de la permeabilidad al agua

En la mayoría de los ensayos de permeabilidad al agua bajo un gradiente de presión se sitúa una probeta saturada entre dos celdas (Mills, 1985) en las que se mantienen dos presiones diferentes: agua a presión en un lado y aire a presión atmosférica en el otro (figura 89). Con lo que además del gradiente de presión aplicado, actuará "la presión hidrostática" (figura 90).

Las medidas se pueden realizar en estado estacionario (Hearn y Mills, 1991; Janssen, 1988; Ludirdja et al, 1989) midiendo la entrada y/o la salida del líquido; o en estado transitorio (ISO/DIS 7031, 1983; ISO/DIS 7032, 1983; DIN 1.048, 1978; RILEM CPC 13.2, 1979), en los que se mide la profundidad de penetración o la cantidad de agua absorbida. En este último caso se emplean tratamientos matemáticos diferentes a la ley de D'Arcy (Valenta, 1970).

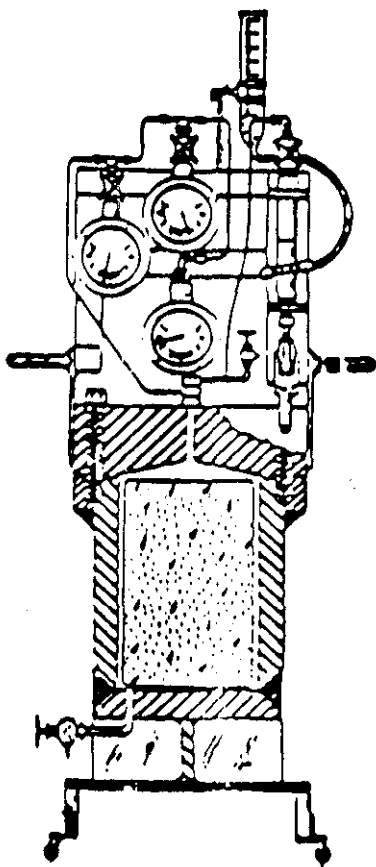


Figura 89

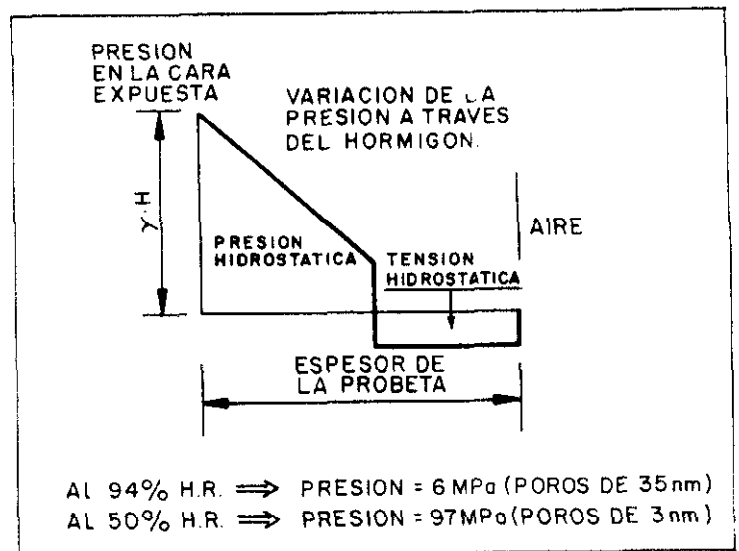


Figura 90

III.3.4.4.2. Variables del hormigón que influyen en la permeabilidad al agua

La permeabilidad está íntimamente relacionada con la estructura porosa del material en cuestión y, en particular, con los poros capilares. Como ya se ha visto anteriormente, la porosidad capilar decrece con el tiempo y por lo tanto, la permeabilidad.

Con respecto a la disminución de la permeabilidad de la pasta de cemento, con la hidratación, Uchikawa cree que la posición en donde se forma el gel es la que realmente influye en este hecho y no la cantidad de gel formada (Uchikawa, 1988).

En la figura 91 (Concrete Manual. U.S. Bureau of Reclamation, 1975) se observa la influencia de los áridos, en función de su tamaño máximo, en la permeabilidad al agua.

Se puede considerar a nivel práctico que el árido es impermeable debido a su baja permeabilidad (10^{-8} - 10^{-12} cm/s), y en consecuencia, la mayor permeabilidad de morteros y hormigones frente a la pasta de cemento se debe a la interfase pasta-árido. Cuanto mayor sea la proporción de árido se obtendrá un coeficiente de permeabilidad mayor (figura 92) (Nyame, 1985).

Sin embargo, en contra de lo que se pudiera suponer en principio, al aumentar la porosidad se puede obtener un hormigón poco permeable (figura 93). Esto se explica por la formación de poros de aire aislados que no actúan de forma permeable.

Un factor determinante de la permeabilidad de cualquier hormigón es el tipo de curado, ya que, a su vez según sea éste se obtendrá una estructura más o menos porosa. La figura 94 (Gräf y Grube, 1984) muestra como los curados más intensos, es decir, efectuados durante más tiempo en un contenido mayor de humedad son los que menor permeabilidad presentan. A la hora de estudiar la permeabilidad del hormigón no debemos olvidar que la composición química del cemento empleado también afectará de forma decisiva en su estructura.

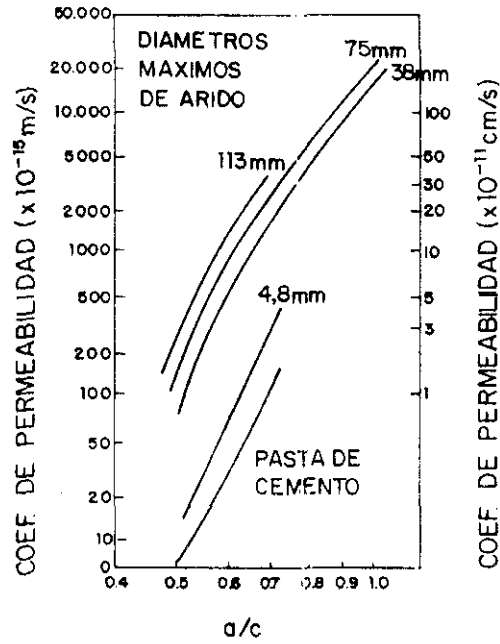


Figura 91

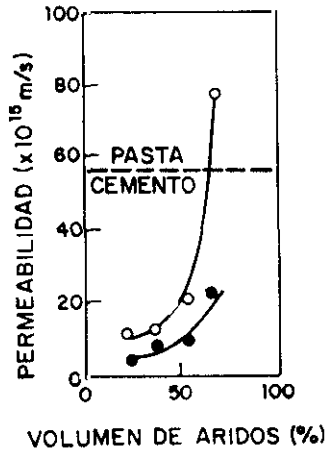


Figura 92

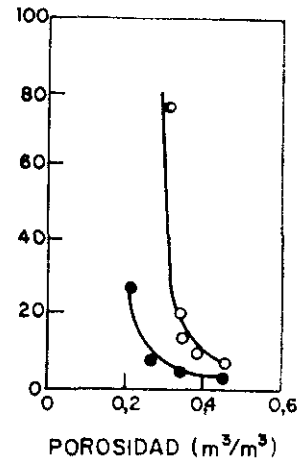
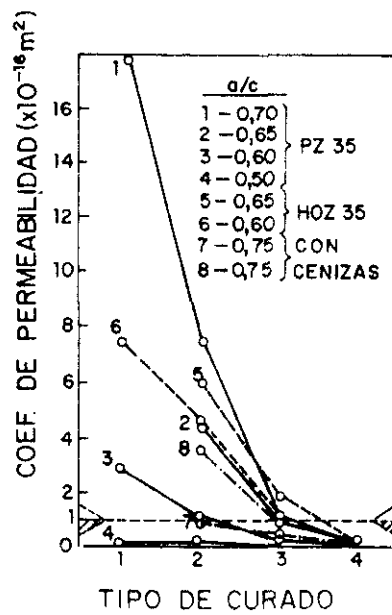


Figura 93



TIPOS DE CURADOS	
1	1 DIA AL AIRE Y 33DIAS A 65% H.R.
2	41 DIAS A 65% H.R.
3	2 DIAS CUBIERTO CON UN PLASTICO Y 46 DIAS A 65% H.R.
4	28 DIAS CUBIERTO CON UN PLASTICO Y 27 DIAS A 65% H.R.

Figura 94

Como se vio en el apartado III.1.1. las adiciones modificarán las reacciones de hidratación tanto en su cinética como en sus productos de formación. Por ejemplo, la adición de escorias en un hormigón no carbonatado parece no afectar a su permeabilidad al agua (figura 95) (Bier, 1988), en cambio, en un hormigón carbonatado la incrementa considerablemente.

Finalmente, la figura 96 (Lawrence, 1985) recoge el margen de valores de permeabilidad al agua en función de la relación agua/cemento, obtenido por varios autores. Se observa que para valores agua/cemento mayores la dispersión del coeficiente de permeabilidad es mayor. Para relaciones agua/cemento entre 0,5 y 0,7 el coeficiente de permeabilidad está entorno a 10^{-11} m/s.

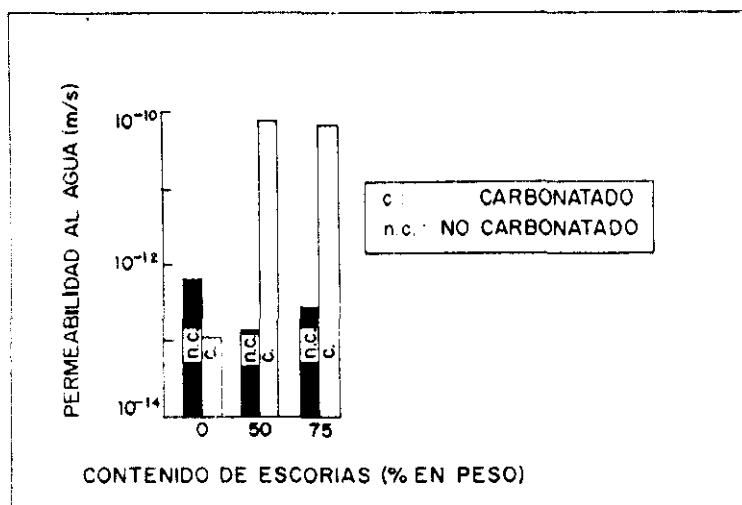


Figura 95

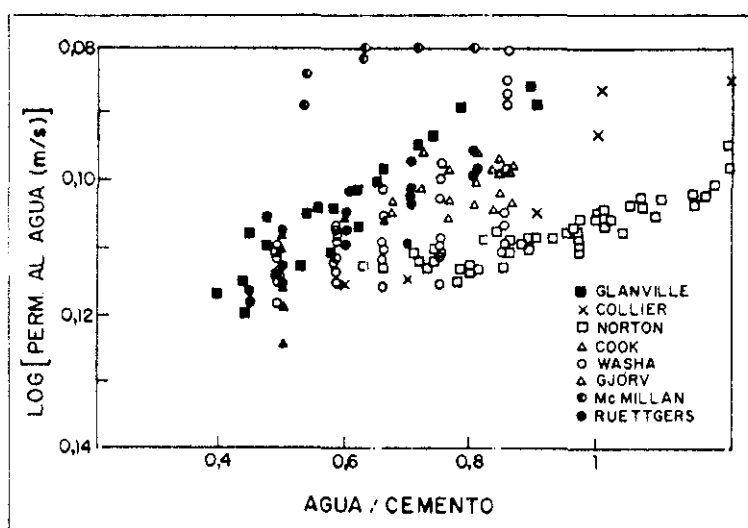


Figura 96

III.3.4.5. Absorción capilar

III.3.4.5.1. Fundamentos de la absorción capilar

Cuando en un capilar la presión de vapor sobre el líquido es menor que la de saturación, se produce la evaporación de moléculas de éste. En los poros capilares, la presión de vapor sobre el menisco es diferente que sobre una superficie plana, ya que las fuerzas de atracción que actúan sobre las moléculas son mayores en una superficie cóncava; por lo que, para que en este caso se produzca una evaporación, la presión de vapor debe ser menor que en el caso de una superficie plana. El radio de curvatura del menisco, r_c , y la presión de vapor están relacionadas por la ley de Kelvin:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{2 \sigma}{RT \rho r_c} \quad \text{Ec. [34]}$$

siendo p_0 la presión de saturación sobre una superficie plana, σ la tensión superficial del líquido, R la constante de los gases, T la temperatura en Kelvin, y ρ la densidad del líquido.

Cuando se está al 100% de humedad relativa, la superficie del agua en el capilar es plana ($r=\infty$) y no se produce evaporación. Al disminuir la presión de vapor, comienza la evaporación y la formación del menisco hasta un radio de menisco, r_c , nunca inferior al radio del poro, r_p . En la pasta de cemento primero se vacían los poros grandes (poros capilares) y luego los poros pequeños (poros de gel). Como consecuencia de este fenómeno, el agua capilar está sometida a tensiones de tracción que deben ser compensadas por tensiones de compresión en la pasta de cemento, lo que genera la retracción del material.

Se conoce como succión capilar en sólidos porosos al transporte de líquidos debido a la tensión superficial que actúa en los poros capilares. Como se verá más adelante, depende de las propiedades características del líquido (viscosidad, densidad, tensión superficial) y del sólido (microestructura porosa). La fuerza producida por la tensión superficial sobre el menisco ($2 \cdot \pi \cdot r_p \cdot \sigma$) hace que el líquido se eleve en el poro capilar.

En condiciones de equilibrio se cumple la siguiente igualdad:

$$\pi r_p^2 \rho g h = 2 \pi r_p \sigma \cos \alpha \quad \text{Ec. [35]}$$

de donde:

$$h = \frac{2 \sigma \cos \alpha}{\rho g r_p} \quad \text{Ec. [36]}$$

siendo: h = Altura de succión.
 r_p = Radio del poro capilar.
 α = Angulo de mojado.

En condiciones ideales la velocidad de absorción capilar en un poro cilíndrico, v , viene dada por (figura 97):

$$V = \frac{1}{8\eta} * (r * \frac{2\sigma \cos\phi}{x} - g\rho r^2) \quad \text{Ec. [37]}$$

en donde:

v	= Velocidad de succión capilar.	(m/s)
η	= Viscosidad del fluido.	(N·s/m ²)
σ	= Tensión superficial del fluido.	(N/m)
ρ	= Densidad del fluido.	(kg/m ³)
g	= Aceleración de la gravedad.	(m/s ²)
r	= Radio del capilar.	(m)
ϕ	= Angulo de mojado.	(°)
x	= Altura.	(m)

Debido a irregularidades de la estructura porosa de los materiales, esta fórmula no se cumple siempre rigurosamente, y es necesario ajustarla empíricamente.

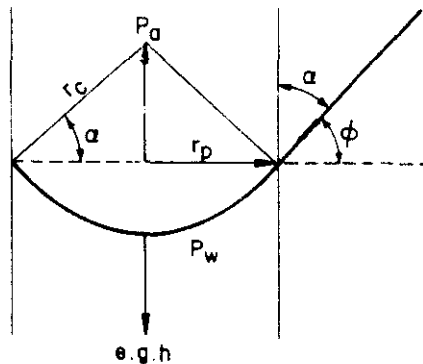


Figura 97

Se pueden presentar situaciones en estado estacionario, como por ejemplo cuando una parte está en contacto con la disolución mientras que la otra está expuesta a evaporación. Este flujo estacionario, F , vendría dado por la primera ley de Fick :

$$F = - \frac{K_p}{\eta} * \frac{dP_w}{dx} \quad \text{Ec. [38]}$$

siendo dP_w/dx el gradiente de presión de agua en el poro y K_p el coeficiente de permeabilidad (Kg/m). A su vez la relación entre la presión de agua, P_w , y la presión de la atmósfera, P_a , viene dada por :

$$P_a - P_w = \frac{2 \sigma}{r_{menisco}} \quad \text{Ec. [39]}$$

Cuando únicamente están llenos de agua los poros pequeños, por ejemplo como consecuencia de un secado continuo, la presión P_w es muy pequeña ($P_w \ll 0$), lo que producen un flujo continuo de líquido. La presión P_w también puede obtenerse de la presión de vapor a saturación del agua, P_s , y de la humedad relativa en el poro, φ :

$$P_w = P_s + \frac{R T \rho}{M} \ln \varphi \quad \text{Ec. [40]}$$

siendo: R = Constante de los gases perfectos.

T = Temperatura.

M = Masa molecular.

A valores de humedad relativa inferiores al 100% ($\varphi < 1$) se produce un valor de P_w negativo. En el caso de mantenerse constante se producirá un flujo capilar desde las zonas más húmedas.

En poros de gran tamaño hay que considerar el efecto de la gravedad ($\rho * g * h(x)$). En estos casos el flujo capilar será :

$$F = K_p \frac{d}{dx} [P_w + \rho g h(x)] \quad \text{Ec. [41]}$$

siendo $h(x)$ la proyección vertical del poro. En consecuencia, para poros verticales $x = h$.

La figura 98 muestra tres casos en los que la fuerza impulsora capilar actúa:

- a) Disposición horizontal sin efecto gravitacional.
- b) Infiltración con efecto gravitacional positivo.
- c) Succión capilar vertical con efecto gravitacional opuesto.

En este último caso se obtiene un equilibrio final (Fagerlund, 1982). En la práctica, en la velocidad de absorción del agua no se diferencian los efectos gravitacionales ya que el efecto capilar es el dominante.

El estudio de esta propiedad en el hormigón se realiza situando una probeta preacondicionada del material que será estudiado en contacto con la disolución que tiene que absorber y, posteriormente, se pesa a lo largo del tiempo, y los datos se ajustan a la función :

$$i = B + S\sqrt{t} = \frac{\Delta W}{A\rho} \quad \text{Ec. [42]}$$

en donde , B , es una constante que se debe al llenado de la porosidad abierta superficial, i , la cantidad de agua absorbida por unidad de área, w , la ganancia de peso, A , el área transversal y ρ la densidad de la disolución absorbida.

Si la función $i = f(\sqrt{t})$ muestra una curvatura sistemática, no se debe únicamente a un mecanismo de absorción simple. En este caso se emplean ecuaciones del tipo :

$$i = B + S\sqrt{t} - c * t \quad \text{Ec. [43]}$$

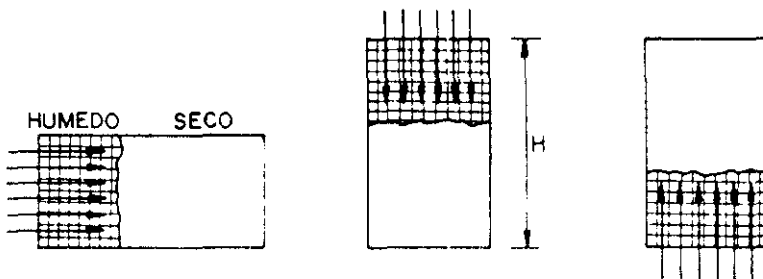


Figura 98

Esto suele suceder en hormigones con poros muy grandes, es decir, mal compactados (Hall y Kam Min Tse, 1986; Hall y Yau, 1987). Se explica en estos casos debido a que los gradientes de capilaridad son tan bajos como los gradientes de gravedad (figura 99) (Hall, 1989).

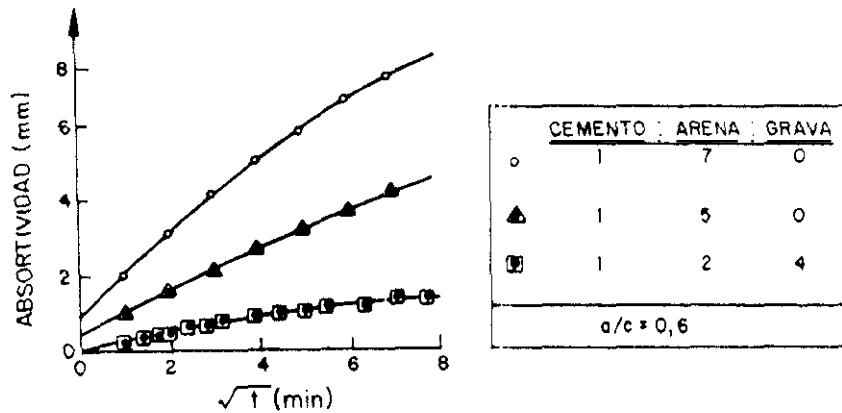


Figura 99

III.3.4.5.2. Métodos para calcular el coeficiente de absorción

El estudio de la absorción de agua en el hormigón se realiza en probetas llevadas al laboratorio o "in situ". En el primer caso, las probetas se someten a los períodos de secado prefijado, y tras ser expuestas al agua, se determina la absorción efectuada empleando técnicas de observación directa sobre probetas seccionadas (Ho y Lewis, 1984), resonancia magnética nuclear (Hall et al, 1979) o por gravimetría (Kelham, 1988). El comité TC-14-CPC de la RILEM recomienda que se registren las medidas de ganancia de peso y profundidad de penetración (RILEM TC-14-CPC, 1974).

En las medidas "in situ", es difícil conseguir relaciones lineales entre la cantidad de agua absorbida y la raíz cuadrada del tiempo como consecuencia de no poder determinar claramente ni la geometría, ni el volumen sobre los que actúa, ni la cantidad de agua necesaria para saturar la zona de la estructura estudiada.

a) En la figura 100 (norma sueca) se representa la cantidad de agua absorbida, w_a , en función del tiempo, t :

$$W_a = K\sqrt{t} \quad \text{Ec. [44]}$$

a su vez :

$$W_a = \rho \epsilon_e H \quad \text{Ec. [45]}$$

en donde: ρ = Densidad.
 ϵ_e = Porosidad efectiva.
 H = Profundidad de absorción.

y puesto que existe la siguiente relación entre el tiempo de penetración, t , y altura, H :

$$t = m * H^2 \quad \text{Ec. [46]}$$

siendo m la resistencia a la penetración. Se llega de las ecuaciones [37], [38] y [39] a :

$$W_a = \frac{\rho \epsilon_e}{\sqrt{m}} \sqrt{t} = K\sqrt{t} \quad \text{Ec. [47]}$$

Derivando la ecuación [40] llegamos a:

$$\frac{dW_a}{dt} = q_a = \frac{K}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{Ec. [48]}$$

siendo K :

$$K = \frac{1000 \epsilon_e}{\sqrt{m}} \quad \text{Ec. [49]}$$

en donde: ϵ_e = Porosidad efectiva.
 m = Constante de proporcionalidad entre el frente de avance z y el tiempo t :

$$t = m * z^2 \quad \text{Ec. [50]}$$

Los parámetros m , K , y ϵ_e se obtienen de la figura 100 (Fagerlund, 1977; 1982).

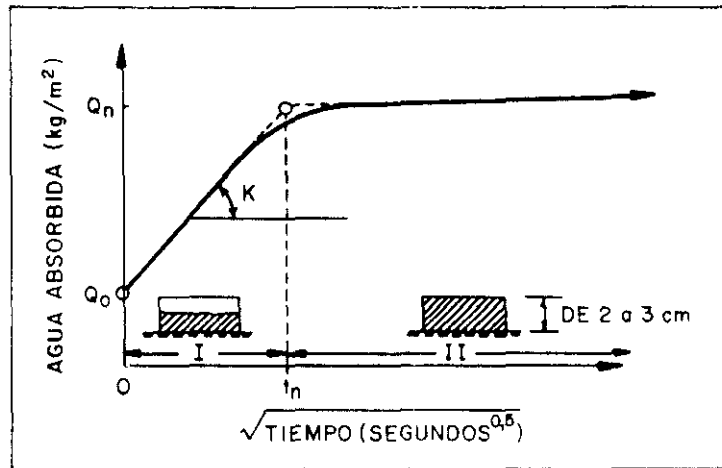


Figura 100

b) La norma suiza SIA 162/1 considera dos coeficientes de absorción, a las 3 horas y a los 15 días, a_3 y a_{15} , respectivamente, en probetas cilíndricas presecadas de dimensiones $\phi 50 \times 50$ mm, según la fórmula (Torrent y Jornet, 1991):

$$a_i = \frac{w_i}{A \sqrt{t}} \quad \text{Ec. [51]}$$

Siendo: $i = 3$ horas (a_3) o 15 días (a_{15})
 $t =$ Tiempo (segundos)
 $p =$ Peso (gramos)
 $A =$ Area de absorción (m^2)

Posteriormente, a los 15 días, se sumergen completamente en agua durante dos días y finalmente se secan a $105^\circ C$ para determinar la porosidad capilar.

$$E = \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P_3} * 100 \quad \text{Ec. [52]}$$

siendo: $E =$ Porosidad (%)
 $P_1 =$ Peso de la probeta seca (kg)
 $P_2 =$ Peso de la probeta saturada (kg)
 $P_3 =$ Peso hidrostático (kg)

c) La norma francesa NF B 10, de forma similar, da un coeficiente de absorción obtenido de la pendiente de la función peso= $f(\sqrt{t})$ entre 10 y 90 minutos.

III.3.4.5.3. Factores que influyen en la absorción capilar

i) Estructura porosa del material.

Lógicamente, la absorción va a estar muy ligada a los factores que determinan la distribución de tamaño de poros. Esta propiedad, como se ha comentado anteriormente, varía con el tipo de mezcla y el grado de compactación, siendo esta propiedad muy sensible a este último factor. La absorción aumenta con la relación agua/cemento (Torrent y Jornet, 1991; Sadegzadeh y Kettle, 1986; Dhir et al, 1987) y disminuye en materiales bien curados (Ho et al, 1984; Dhir et al, 1987). El límite inferior de esta propiedad está entorno a $0,1 \text{ mm}/\text{min}^{0,5}$ en hormigones y morteros.

ii) Contenido inicial de agua.

En la práctica, ninguna estructura de hormigón está completamente seca, por lo que el extrapolar los datos de laboratorio a situaciones reales puede ser bastante complejo.

El contenido de agua que inicialmente exista en la probeta debe estar uniformemente repartido para que se cumpla la relación con la raíz cuadrada del tiempo (Hall et al, 1983a).

Millard (Millard, 1989), estudió la influencia del secado a distintas humedades y temperaturas en la absorción de agua medida con el método ISAT (Levitt, 1971). Como se comprueba en la figura 101, es evidente la influencia de ambos factores en la absorción.

Hud (Hud, 1989) obtuvo resultados similares, además observó un máximo de absorción en hormigones con relaciones de agua/cemento entre 0,3 y 0,6 , con una humedad relativa entre el 10% y el 30% , y no para hormigones completamente secos como se podría esperar en los que, de hecho, se produce con relaciones agua/cemento de 0,7 y 0,8 (figura 102). Además, no existe ninguna relación lógica entre la relación agua/cemento y la absorción capilar.

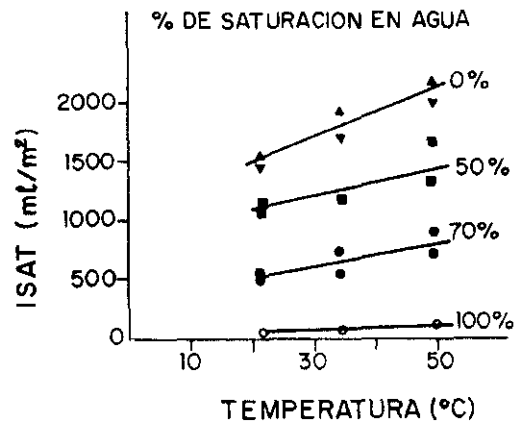


Figura 101

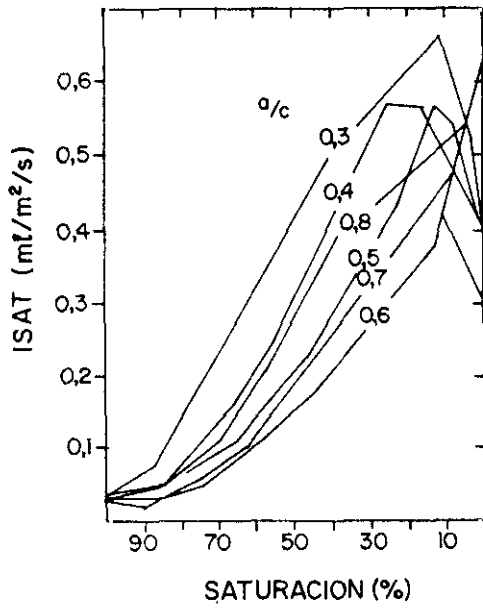


Figura 102

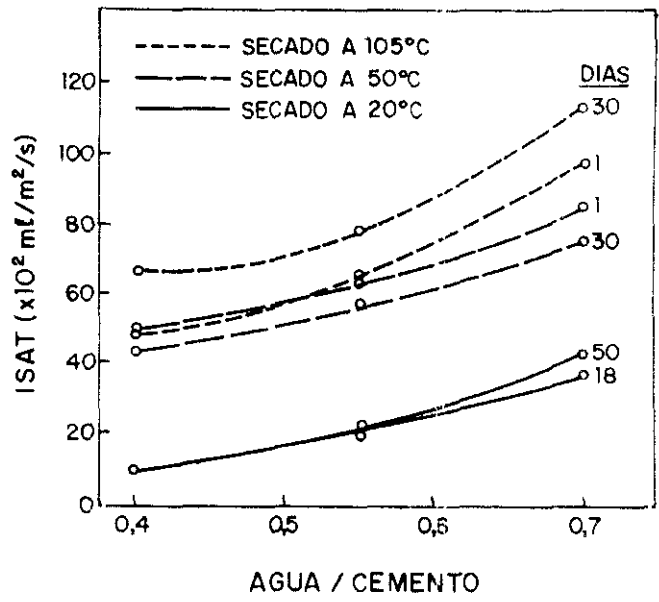


Figura 103

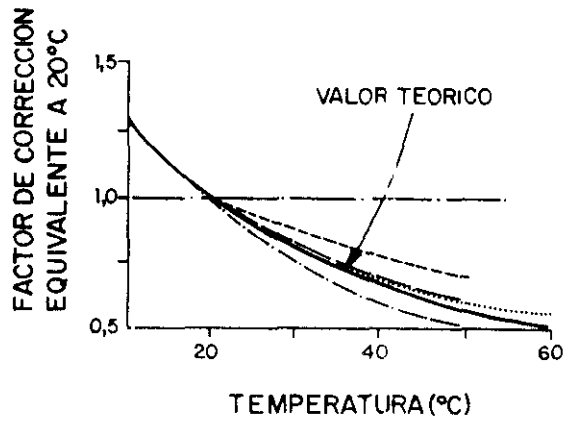


Figura 104

En los estudios que realizaron Dhir et al (Dhir et al, 1987), sobre preacondicionado de probetas para el ensayo de ISAT, concluyó recomendando el secado en estufa a 105°C. La figura 103, muestra los resultados que obtuvo.

iii) Temperatura.

La absorción capilar es proporcional a $(\sigma/\eta)^{0.5}$, siendo σ la tensión superficial y η la viscosidad del fluido absorbido. Este valor se duplica si pasamos de 5 °C a 35 °C, por lo que la absorción se incrementa con la temperatura, aunque muy despacio (Hall, 1989). La figura 104 muestra la corrección propuesta por Millard (Millard, 1989) cuando se estudia la absorción (ISAT) de hormigones a distintas temperaturas.

iv) Fluido absorbido.

La absorptividad varía con el tipo de fluido según la relación $(\sigma/\eta)^{0.5}$. Añadiendo sales al agua se observa una ligera variación en cuanto a la velocidad de absorción (Macinnes y Nathawad, 1980), posiblemente debido a los pequeños cambios de viscosidad y tensión superficial con el agua pura (Hall y Yau, 1987).

Las disoluciones que más afectan a la durabilidad del hormigón han sido tratados en un apartado anterior. En general, cualquier sal disuelta puede difundirse a través de los poros hacia el interior pudiendo recristalizar y producir tensiones y fisuración. En cuanto a la corrosión, es el ion cloruro el que más importa.

III.3.4.5.4. Absorción capilar de agua en el hormigón

El estudio de la absorción de agua en materiales de construcción comenzó en la década de los años 70 (Hall, 1977), siguiendo las directrices marcadas por los estudios de física del suelo (Philip, 1957). De este modo, la teoría de flujo insaturado, en la cual la absorción desempeña un papel importante, se comenzó a aplicar al hormigón y morteros (Gummerson et al, 1979; 1980a,b). Actualmente, se ha encontrado que los ensayos de absorción capilar son reproducibles y que se obtienen resultados coherentes con la composición y la historia del curado (Ho y Lewis, 1984; 1987a).

Las investigaciones que en la actualidad estudian la absorción de agua en hormigón difieren a la hora de presentar sus resultados. Por ejemplo, Fagerlund (Fagerlund, 1982) trabaja pesando pequeñas probetas de hormigón, en contacto con esponjas húmedas hasta la saturación. Ho y Lewis (Ho y Lewis, 1983; 1987a; 1987b) vaporizan agua sobre las probetas y miden la profundidad de penetración de forma visual, Kelham (Kelham, 1988), Hall (Hall, 1977; 1981), Bamforth (Bamforth et al, 1985), Valenta (Valenta, 1970), etc ..., hacen estudios similares.

Estos autores coinciden en que el proceso de absorción sigue una función de la raíz cuadrada del tiempo a cortas edades. Es decir:

$$W = \text{CONSTANTE} * \sqrt{t} \quad \text{Ec. [53]}$$

$$H = \text{CONSTANTE} * \sqrt{t} \quad \text{Ec. [54]}$$

$$\frac{V}{A} = \text{CONSTANTE} * \sqrt{t} \quad \text{Ec. [55]}$$

$$V = \text{CONSTANTE} * \sqrt{t} \quad \text{Ec. [56]}$$

siendo:

- w = Peso.
- H = Altura.
- V = Volumen.
- A = Area.

La constante de proporcionalidad es conocida como *coeficiente de absorción capilar*, en todos los casos, lo cual provoca confusión al llamar de la misma manera a constantes diferentes en cuanto a magnitud y unidades.

Algunos autores hablan de *absorptividad* cuando registran longitud de penetración frente al tiempo (Ho y Lewis, 1984; Kelham, 1988), mientras que si miden volúmenes o peso prefieren hablar de velocidad de absorción.

Las diferentes ecuaciones que algunos autores emplean para el cálculo de los coeficientes de absorción se presenta en la tabla XIII.

Algunas de estas ecuaciones han sido deducidas de la ley de D'Arcy para condiciones insaturadas, mientras que otras provienen de teorías capilares.

Al aplicar este tratamiento al hormigón se supone que el material es homogéneo y que la porosidad no varía ni con el contenido de humedad, ni con el tiempo ni con el método de preacondicionado, lo cual está lejos de la realidad (Kreijer, 1990; Senbetta, 1981; Ballin y Alexander, 1990; Senbetta y Sholer, 1984; Hall, 1989; Parrott, 1987).

En general, la mayor dificultad de estas medidas es la determinación del contenido de humedad en el hormigón. No hay que olvidar, como ya se ha comentado, que la humedad inicial influye considerablemente en el coeficiente de absorción. Este problema se trata de subsanar sometiendo a las probetas a un pre-acondicionado hasta llegar a una humedad constante. Este punto se ha tratado en el apartado III.3.3.2.

Hay que tener presente que el método de secado condicionará decisivamente la cantidad de agua absorbida (Dhir et al, 1987), por lo que en este ensayo no sólo es función de la porosidad si no también el contenido inicial de agua (Hall, 1989).

Además, como ya hemos visto, la parte externa del hormigón presenta una porosidad capilar mayor que en el interior, si bien es verdad que al carbonatarse antes, se reduce, y el efecto final queda compensado (Kropp y Hilsdorf, 1983).

Tabla III

AUTOR	ECUACION	PARAMETROS
FAGERLUND (Fagerlund, 1982)	$t = m * z^2$	t = tiempo m = resistencia a la penetración de agua z = profundidad de penetración
HO y LEWIS (Ho y Lewis, 1983)	$i_1 = S * \sqrt{t}$	s = coeficiente de absorción (absorptividad) i ₁ = volumen de agua absorbida por unidad de área.
HALL (Hall, 1977)	$i_2 = S * \sqrt{t}$	i ₂ = absorción acumulada
BAMFORTH (Bamforth, 1985)	$X = \frac{r}{2} \sqrt{\frac{P_0 t}{\eta}}$ $K = \frac{r^2 \nu \rho g}{8 \eta}$ $X = \sqrt{\frac{2 K_1 T (P_1 - P_2)}{\nu \rho g}}$	x = profundidad de penetración r = radio medio del poro P ₀ = fuerza impulsora η = viscosidad del líquido ρ = densidad ν = porosidad k ₁ = permeabilidad g = aceleración de la gravedad P ₁ - P ₂ = diferencia de presión
VUORINEN (Vuorinen, 1985)	$X = \sqrt{2 K_2 h t}$	k ₂ = coeficiente de permeabilidad h = carga hidráulica

La absorción de agua tiene una especial importancia en propiedades que afectan a la durabilidad del hormigón tales como: resistencia hielo-deshielo, sulfatos, árido-álcali, y penetración de iones cloruro, dióxido de carbono y sulfatos. En los estudios de la resistencia al hielo-deshielo se define como resistencia potencial al hielo-deshielo, F (Fagerlund, 1977) a la diferencia:

$$F = S_{CR} - S_{CAP} \quad \text{Ec. [64]}$$

Siendo S_r , el grado crítico de saturación obtenido mediante ciclos de hielo-deshielo y, S_{cap} , el grado de saturación capilar obtenido a partir de la inflexión de la figura 105. A su vez estos grados de saturación se definen como la relación entre el volumen de agua evaporable a 105 °C y la porosidad abierta total.

Mientras que S_{cr} se supone independiente de las condiciones ambientales, y por lo tanto, es característico de cada material, S_{cap} depende del entorno y de factores constructivos (Fagerlund, 1977). La figura 105 muestra la buena correlación entre estas dos propiedades.

Hay que tener en cuenta que la absorción capilar de un material es variable a lo largo de su vida útil. Aparte de los cambios microestructurales de la hidratación del cemento, ya comentados anteriormente, existen agentes agresivos químicos que pueden determinar y, por lo tanto, modificar la estructura del hormigón. Este es el caso del ion sulfato cuando forma etringita expansiva. La correlación observada entre absorción capilar y cambio de peso debido a un ataque por sulfatos se muestra en la figura 106.

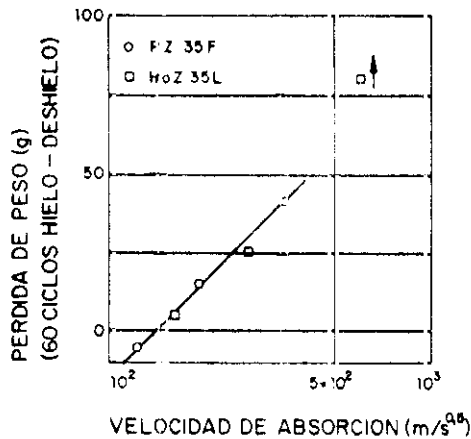


Figura 105

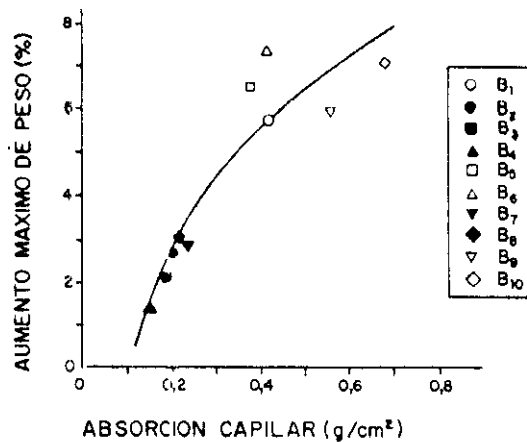


Figura 106

Se observa que para hormigones pocos porosos la correlación entre estas propiedades es prácticamente lineal. Sin embargo, existe una gran dispersión para valores mayores.

Otro agente que modifica la estructura porosa del hormigón es el dióxido de carbono. A su vez, la profundidad de penetración del CO₂ ha sido correlacionada por distintos autores con la absorción capilar (Rostasy y Bunte, 1988; 1989; Levitt, 1971). Así, Hilsdorf et al (Hilsdorf et al, 1991) encuentra una relación directa en hormigones con agentes aireantes y con alto contenido de escorias (figura 107).

Parrott (Parrott, 1992), por su parte, correlaciona resultados de carbonatación de probetas conservadas en el laboratorio y en exposición natural durante 0,5 y 1,5 años, con absorción capilar de probetas humedecidas durante 4 horas antes del ensayo (figura 108). No obstante, Kikuchi y Mukai (Kikuchi y Mukai, 1988) encuentran peores correlaciones entre estas dos propiedades.

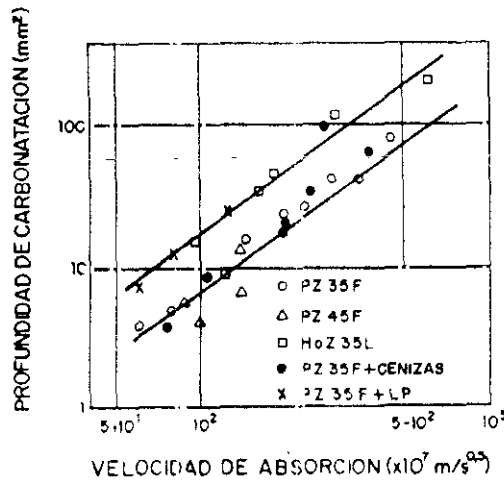


Figura 107

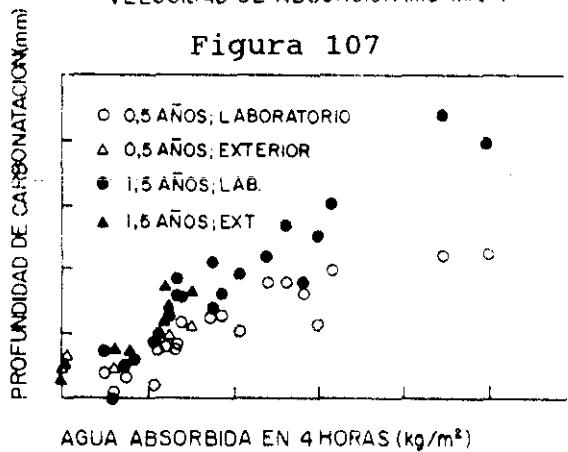


Figura 108

III.4. Factores desencadenantes de la corrosión de la armadura

La pasividad natural de las armaduras embebidas en el hormigón se puede perder, fundamentalmente, por una disminución del pH de su fase acuosa o por la presencia en su masa de ciertos iones, como los cloruros, capaces de destruir localmente la capa pasiva.

La cantidad de Ca(OH)_2 disponible para atenuar la reacción de neutralización decrece con el uso de adiciones, como ya se ha visto anteriormente. Por este motivo, los cementos de adición podrían proteger menos al acero de la corrosión. Sin embargo, los productos de hidratación de este tipo de cementos rellenan los poros, obteniéndose un hormigón menos permeable (Bakker, 1983).

Además, la reacción puzolánica incrementa la resistividad eléctrica y disminuye la movilidad de los iones agresivos reduciendo el riesgo de corrosión (Preece et al, 1983).

Ciertos iones, como los halogenuros, tienen la capacidad de destruir localmente la capa pasiva de los metales y aleaciones que, en su ausencia, muestran una pasividad perfecta. En el hormigón armado, la corrosión por picaduras de las armaduras esencialmente se debe a la presencia de iones cloruro, que pueden provenir de los áridos, del agua de amasado o de los aditivos empleados; o porque se hayan difundido desde el exterior al hallarse en medios marinos, o de las sales de deshielo empleadas en las carreteras.

Únicamente consideramos como período de iniciación el segundo caso, ya que en el primero la corrosión puede haber sido activada desde el mismo momento de la puesta en obra.

III.4.1 Neutralización del hormigón

El descenso del pH del hormigón es una de las causas principales para la despasivación de la armadura embebida en él, iniciándose una corrosión generalizada, cuyos óxidos expansivos crean tensiones internas y fisuran al hormigón, lo que facilita la nueva entrada de agua y de oxígeno.

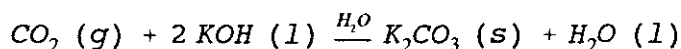
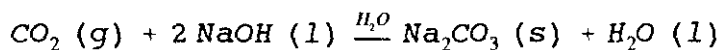
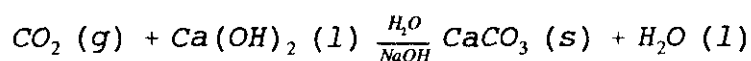
Este proceso consiste en la reacción de los constituyentes ácidos del medio con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido cálcico del hormigón, y con los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase líquida.

Los principales responsables de este fenómeno, que se encuentran en la atmósfera, son los óxidos de azufre y el dióxido de carbono (6-10 mg SO₃/l en lluvia; 600-1000 mg CO₂/m³ en aire), desempeñando este último el papel más importante, por lo que al proceso de neutralización del hormigón habitualmente se le conoce como carbonatación. También la neutralización puede deberse a las aguas ácidas conteniendo H₂CO₃ provenientes de fermentaciones anaeróbicas en aguas estancadas, o provenir de oxidaciones.

La carbonatación afecta a las propiedades físico-químicas de la pasta conglomerante, provocando una modificación lenta de su estructura, variando así la resistencia mecánica y química, originando retracciones, y reduciendo la porosidad en hormigones de cemento portland.

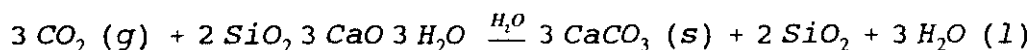
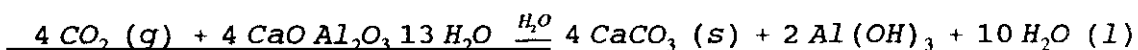
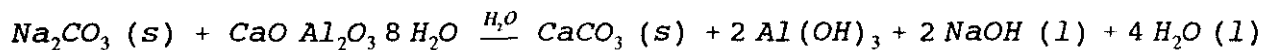
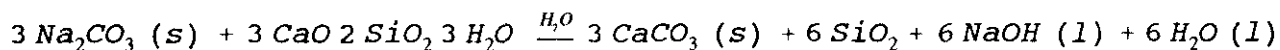
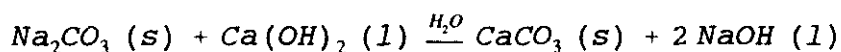
Las reacciones fundamentales del dióxido de carbono con los constituyentes del hormigón son:

- En fase acuosa:



Ec. [67]

- En fase sólida:



En el proceso de carbonatación se pueden distinguir las siguientes etapas (Schiessl et al, 1988):

1. Difusión del dióxido de carbono a través del hormigón ya carbonatado hasta el frente de penetración del dióxido de carbono.

2. Reacción del dióxido de carbono con el hidróxido cálcico de la fase acuosa del hormigón, y/o con los componentes hidratados del mismo, según las reacciones ya mencionadas.

3. Difusión del agua formada en la reacción química.

La segunda etapa es muy rápida, por lo que son la primera y la tercera las que controlan la velocidad de avance de la carbonatación.

III.4.1.1. Medida de la profundidad de carbonatación

Entre otros muchos métodos, el más extendido es el empleo de fenolftaleína en disolución alcohólica al 1%. Este indicador hace visible el frente carbonatado que delimita dos zonas de pH muy diferentes ($\text{pH} < 9$ y $\text{pH} > 12$) (RILEM 12-CRC, 1976). La disolución tiene una coloración magenta o rojo-púrpura en la parte alcalina del hormigón e incolora en la zona carbonatada.

Este es un buen método práctico para detectar la carbonatación en hormigones exentos de cloruros y de otros agentes agresivos (Currie, 1986). Más aún, los errores que se pudieran derivar del gradiente de pH entre la zona carbonatada y la no carbonatada tienen un efecto menor que los que se pudieran cometer en situar el frente de avance de forma visual (Theophilus, 1984).

III.4.1.2. Factores que afectan a la velocidad de carbonatación

Los factores que influyen en la velocidad de carbonatación con el tiempo son:

a) La cantidad de productos hidratados alcalinos por unidad de volumen, lo cual depende de la composición y contenido de cemento (kg/m^3).

b) La calidad e impermeabilidad del hormigón (composición, compactación y condiciones de curado del hormigón).

c) Las condiciones ambientales (nivel de dióxido de carbono, humedad y temperatura).

El contenido de humedad es el parámetro determinante de la velocidad de carbonatación. La tabla XIV muestra los factores que influyen en la carbonatación de acuerdo con diversos autores.

La profundidad de carbonatación es proporcional a la inversa de la resistencia a compresión, ambos parámetros medidos a la misma edad (Smolczyk, 1968).

Currie (Currie, 1986) también encuentra una estrecha correlación entre estos dos parámetros y sugiere que un contenido de cemento del 15% es suficiente para producir un hormigón de buena calidad. Además cree que la resistencia a compresión podría ser un buen indicador de la resistencia a la carbonatación. Lo cual tiene sentido si tenemos en cuenta la estrecha relación de este parámetro con la permeabilidad.

Ho y Lewis (Ho y Lewis, 1983b) encontraron que el parámetro más adecuado para definir el avance de la carbonatación en hormigones con adiciones es la relación agua/(cemento+adición) en vez de agua/cemento.

Tabla XIV

PARAMETROS	AUTORES
RELACION AGUA/CEMENTO	Lewis y Ho, 1983; Kasai et al, 1983b; Scholz y Wiering, 1984; Kurz, 1984; Grube, 1985; Le Sage de Fontenay, 1985; Hamada, 1968...
RELACION AGUA/(CEMENTO+ADICION)	Meyer, 1968; Schubert y Berg, 1979; Fattuhi, 1986; Kokubu y Nagataki, 1969...
RELACION AGUA/CEMENTO	Walsh, 1986; Skjolsvold, 1986...
COMPACTACION Y EXUDACION	Smolczyk, 1976...
CONTENIDO DE CaO	Scholz y Wiering, 1984; Smolczyk, 1968...
ARIDOS PERMEABLES	Roberts, 1981; Collins, 1986...
CURADO	Nagataki, 1986; Tsukayama et al, 1980; Kasai et al, 1983; Kurz, 1984; Meyer, 1968; Skjolsvold, 1986...
NIVEL DE CO ₂	Nischer, 1986; Smolczyk, 1968; Verbeck, 1958; Daimon et al, 1971...
CONDICIONES DE HUMEDAD	Sereda, 1958; Verbeck, 1958; Wiering, 1984; Ding et al, 1984; Kroone et al, 1959...
ACABADO	Yoda, 1982; Hamada, 1968; Weber, 1983...

III.4.1.2.1. Composición y contenido de cemento

La capacidad de reacción del dióxido de carbono es proporcional a la cantidad de componentes alcalinos de la mezcla, y por tanto, de la cantidad y tipo de cemento (Currie, 1986). Este efecto se muestra en la figura 109.

La cantidad aproximada de óxido cálcico y de óxidos alcalinos en un cemento portland sin adición es del 65% y 1,5%, respectivamente. En cementos de adición el contenido de óxido cálcico es mucho menor, dependiendo del tipo y cantidad de la adición (Lea, 1970).

- Carbonatación de hormigones con adiciones

La poca capacidad de reacción de los cementos de adición se ve contrarrestada por su baja permeabilidad, si está bien curado (Bakker, 1980), ya que hay que tener en cuenta que debido a esta menor velocidad de hidratación son más sensibles frente a un mal curado (Weigler, 1983).

Sin embargo, existen resultados contradictorios debido, principalmente, a las diferentes condiciones de ensayo empleadas. Byfors no encuentra diferencias apreciables en la velocidad de carbonatación para una misma relación agua/(cemento + adición) con adiciones de humo de sílice (Byfors, 1987). En el caso de usar cenizas volantes, esta última y Ho (Ho y Lewis, 1987b) encuentran, en hormigones de igual resistencia a compresión, un incremento de la velocidad de carbonatación.

Igualmente, Lin (Lin, 1987) encuentra mayores velocidades de carbonatación y lo atribuye a la naturaleza poco alcalina de estos hormigones y a su mayor retracción.

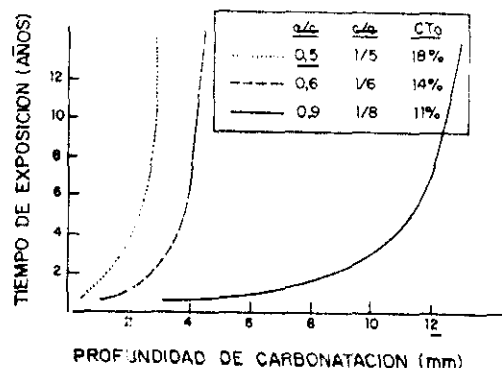


Figura 109

Aunque muchos autores coinciden en señalar que los hormigones con cenizas volantes son más carbonatables (Ho y Lewis, 1983b; Roper et al, 1986; Newman et al, 1983). Matthews y Samarin et al (Matthews, 1984; Samarin et al, 1983) señalan que no encuentran diferencias entre hormigones portland y hormigones de cemento con cenizas volantes después de 10 años de exposición. Matthews enfatiza que es más importante la influencia de un buen curado que la cantidad de cenizas volantes.

Resulta pues arriesgado comparar todos estos resultados debido a las condiciones de ensayo tan diferentes y, en general, cualquier tipo de cemento puede producir un hormigón muy o poco carbonatable, lo cual dependerá de la calidad conseguida en el recubrimiento de la armadura para un ambiente dado.

En el caso de cementos de adición si se quiere un hormigón menos carbonatable hay que asegurar períodos de curado más prolongados y mayor cantidad de clínquer.

III.4.1.2.2. Composición, elaboración y curado del hormigón

Estos factores determinan la calidad del hormigón debido a la influencia esencial que tienen sobre la estructura porosa y la permeabilidad, sin olvidar que la relación agua/cemento juega un papel primordial.

Como ya se mencionó, una baja relación agua/cemento permite que el hormigón sea menos permeable debido a la formación de poros pequeños y no interconectados. Igualmente, como ya se comentó, una mala compactación o mal curado producen una elevada porosidad, especialmente en la superficie externa del hormigón (Ho y Lewis, 1983b). La estructura porosa del hormigón, estrechamente relacionada con su permeabilidad, depende del grado de hidratación para una composición y temperatura dadas (Powers et al, 1959).

Así, un incremento de temperatura acelera la velocidad de hidratación y, como consecuencia, se observa que la permeabilidad del hormigón con cemento portland aumenta y con adiciones disminuye (Bakker, 1983).

El carbonato cálcico precipitado que se forma como producto de reacción, puede ayudar a que el hormigón sea más o menos permeable, según actúe rompiendo aluminatos y silicatos de calcio con pérdida de agua fijada, (retracción por carbonatación) o precipite bloqueando los poros.

III.4.1.2.3. Condiciones ambientales

Las condiciones climáticas determinan el contenido de humedad del recubrimiento del hormigón y, por lo tanto, la permeabilidad del hormigón al dióxido de carbono. Como ya se ha mencionado, la mayor velocidad de carbonatación se consigue entre un 50%-70% de humedad relativa (Verbeck, 1958), en tales circunstancias una capa de unas pocas micras sobre la pared de los poros permite la reacción química, pero sin detener la difusión hacia el interior del hormigón.

En los poros secos el dióxido de carbono se difunde fácilmente hacia el interior del hormigón, pero no reacciona por ausencia de agua. En cambio, en los poros totalmente llenos de agua (figura 110) la velocidad de difusión es 10^4 veces menor. Por este motivo en una situación intermedia se encuentra el óptimo (Figura 111).

En condiciones de exposición en ambientes externos, la penetración del dióxido de carbono en el hormigón depende enormemente de los ciclos y períodos de humectación-secado.

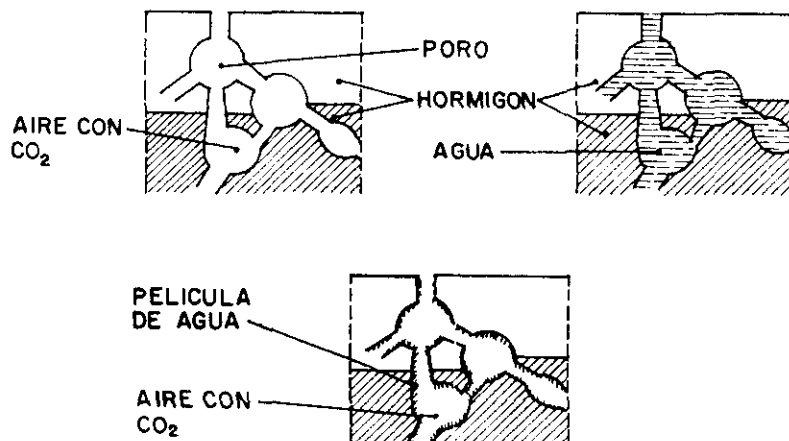


Figura 110

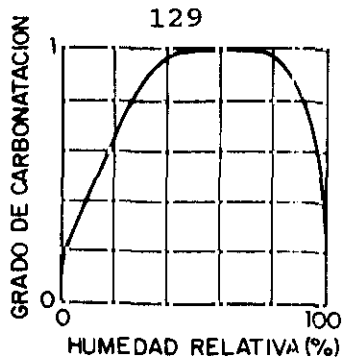


Figura 111

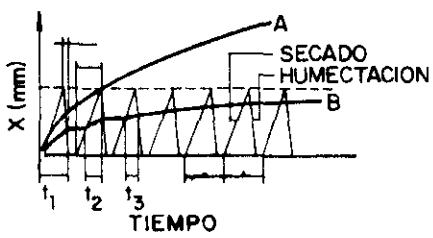


Figura 112

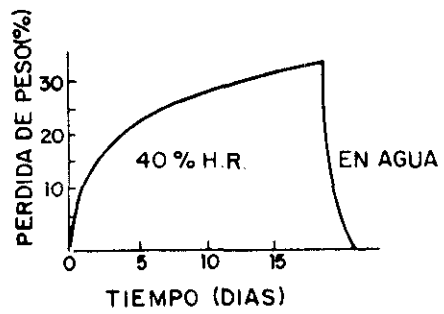


Figura 113

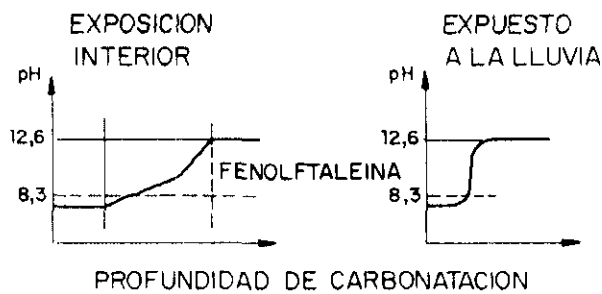


Figura 114

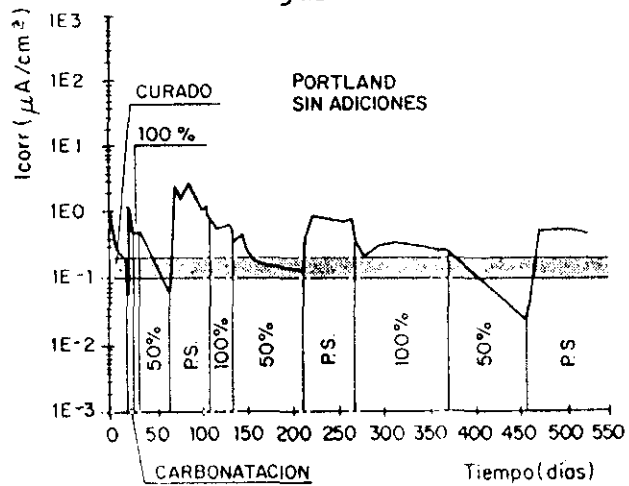


Figura 115

En la figura 112 (Bakker, 1988) se representan una curva A característica de ciclos de elevada humedad y otra curva B para condiciones ambientales medias, esta última tiene un límite debido a que la absorción es más rápida que el secado (figura 113) (Bakker, 1988).

En la figura 114 se aprecia que el frente de carbonatación estará más o menos definido según la humedad del hormigón sea mayor o menor, respectivamente (Tuutti, 1982). La temperatura, como en todo proceso de difusión, favorece la penetración del dióxido de carbono.

La figura 115 muestra la influencia de diferentes tipos de entornos de conservación sobre la corrosión de la armadura de probetas carbonatadas de forma acelerada (Alonso, 1986).

III.4.1.3. Modelos de penetración del dióxido de carbono en el hormigón

Considerando que la reacción de neutralización del hormigón en la que el reactivo queda inmovilizado, es muy rápida en comparación con el proceso de difusión, se puede asumir que existe un equilibrio entre la forma libre e inmovilizada.

En el caso más simple, la concentración de la sustancia inmovilizada, S, será:

$$S = R * C \quad \text{Ec. [73]}$$

donde R es una constante y C es la concentración.

Cuando la difusión viene acompañada por la reacción química de la sustancia que difunde, la ecuación monodimensional tiene la forma:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} - \frac{\delta S}{\delta t} \quad \text{Ec. [74]}$$

Suponiendo que el coeficiente de difusión, D , es constante, y sustituyendo [73] en [74] obtenemos:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{D}{R+1} \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad \text{Ec. [75]}$$

Si la relación entre S y C no es lineal, por ejemplo:

$$S = R * C^n \quad \text{Ec. [76]}$$

siendo R y n constantes.

La solución a este problema sólo puede obtenerse por métodos de integración numérica (Crank, 1975).

En la práctica, se emplean aproximaciones que simplifican enormemente el cálculo de la predicción del frente de avance del dióxido de carbono. A continuación se presentan algunos de estos modelos.

Modelos semi-empíricos

El frente de carbonatación es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo debido a que, fundamentalmente, es un fenómeno difusional. Por lo que la ecuación que usualmente se encuentra en la literatura para predecir la profundidad de carbonatación es:

$$X_{CO_2} = A \sqrt{t} \quad \text{Ec. [77]}$$

$$X_{CO_2} = A \sqrt{t} + X_0 \quad \text{Ec. [78]}$$

en donde: X_{CO_2} = longitud de penetración del CO_2 (mm).
 X_0 = longitud inicial de penetración del CO_2 (mm).
 t = tiempo (años).
 A = constante de carbonatación (mm/ $\sqrt{\text{año}}$).

Siendo (Schubert, 1976):

$A = 1$ para probetas curadas al aire.
 $A > 8$ para probetas curadas con CO_2 .

Una parte del objeto de esta Tesis es cuantificar el valor de A para cada situación en particular (calidad del hormigón y condiciones ambientales).

Según Smolczyk (Smolczyk, 1968) esta ecuación da muy poca divergencia entre los datos experimentales y las estimaciones teóricas en el rango de 5 a 30 años. Sin embargo, esta simple relación no da buenos resultados en situaciones en las que influyen otros factores, variables con el tiempo, que no se hayan tenido en cuenta, tales como la variación de la porosidad con el grado de hidratación y el contenido de humedad.

Para solucionar este inconveniente se han propuesto variaciones a la ecuación básica [77], como por ejemplo:

$$X_{CO_2} = A \sqrt[n]{t} \quad \text{Ec. [79]}$$

siendo n una variable mayor de 1, que se encuentra tabulada en la bibliografía (Smolczyk, 1968).

Por el contrario algunos autores han propuesto distintos valores de A de la ecuación [77] para la estimación de la profundidad de penetración (tabla XV).

Otros autores han correlacionado el valor de la resistencia a compresión a 28 días y la profundidad de carbonatación (tabla XVI).

Finalmente, la tabla XVII presenta otras relaciones en las que se tienen en cuenta otros parámetros tales como la relación agua/cemento, la temperatura, la concentración de dióxido de carbono, etc...

Tabla XV

ECUACION GENERAL	$X_{CO_2} = A \sqrt{t}$ Ec. [80]	
AUTOR	COEFICIENTE A DE LA ECUACION [80]	OBSERVACIONES
KISHSTANI	γ	
KASAMI ET AL, 1986	$\alpha \cdot \beta \cdot \gamma$	VER TABLAS XVIII, XIX Y XX
HAMADA, 1968	$\frac{R}{\sqrt{K}}$ $R = r_c \cdot r_a \cdot r_s$ $K = \frac{0,3 (1,15 + 3 \frac{a}{c})}{(\frac{a}{c} - 0,25)^2}$	VER TABLAS XXI Y XXII
NAGATAKI ET AL, 1986	$A * B * (\frac{a}{c} * \alpha - \beta)$	VER TABLA XXIII A = f(CURADO) B y C = f(% CENIZAS)
VESIKARI, 1985	$2,6 (\frac{a}{c} - 0,3)^2 + 0,16$ $(\frac{a}{c} - 0,3)^2 + 0,07$	PROTEGIDO DE LA LLUVIA EXPUESTO A LA LLUVIA
SMOLCZYCK, 1968	$a (\frac{1}{\sqrt{B}} - \frac{1}{\sqrt{B_G}})$	B = RESISTENCIA A COMPRESION A 28 DIAS B _G = RESISTENCIA LIMITE DE CARBONATACION (CTE.)
SMOLCZYK, 1976	$a (\frac{a/c}{\sqrt{N_t}} - b)$	N _t = Resistencia a compresión a t días EXTERIOR INTERIOR a: 250 180 b: 625 780

Tabla XVI

AUTOR	ECUACION	OBSERVACIONES
NISCHER, 1984	$X_{CO_2} = 10,3 e^{-0,123 * R_{28}} \text{ Ec. [87]}$ $X_{CO_2} = 3,4 e^{-0,034 * R_{28}} \text{ Ec. [88]}$	PROTEGIDO DE LA LLUVIA EXPUESTO A LA LLUVIA
LE SAGE DE FONTENAY, 1985	$X_{CO_2} = 680 (R_{28} + 25)^{-1,5} - 0,6$	A LOS DOS AÑOS
SCHOLZ Y WIERING, 1984	$X_{CO_2} = A + \frac{B}{\sqrt{R_{28}}} + \frac{C}{\sqrt{CaO - 46}}$	A UN AÑO
SCHUBERT Y BERG, 1979	$X_{CO_2} = \left(\frac{0,508}{\sqrt{R_{35}}} - 0,047 \right) \sqrt{365 t}$	
SMOLCZYK, 1976	$X_{CO_2} = 0,846 \left(10 \frac{a}{R_7^{10}} - 0,193 - 0,076 a/c \right) \sqrt{12 t} + 0,095$	

MATTHEWS, 1984	$X_{CO_2} = 73,74 - 1,69 R_{28} \quad \text{Ec. [93]}$ $X_{CO_2} = 63,00 - 1,30 R_{28} \quad \text{Ec. [94]}$ $X_{CO_2} = 13,94 - 0,30 R_{28} \quad \text{Ec. [95]}$ $X_{CO_2} = 11,00 - 0,2523 R_{28} \quad \text{Ec. [96]}$ $X_{CO_2} = 65,14 - 1,2384 R_{28} \quad \text{Ec. [97]}$ $X_{CO_2} = 61,0972 - 1,1140 R_{28}$ $X_{CO_2} (5 - 8 \text{ AÑOS}) = 50,00 - 0,8865 R_{28}$ $X_{CO_2} (5 - 8 \text{ AÑOS}) = 46,2995 - 0,8686 R_{28}$ $X_{CO_2} (5 - 8 \text{ AÑOS}) = 15,30 - 0,1972 R_{28}$ $X_{CO_2} (5 - 8 \text{ AÑOS}) = 7,7993 - 0,12092 R_{28}$	
MOPU, 1985	$X_{CO_2} (mm) = 16,98 - 0,0399 R_{28}$ $X_{CO_2} (mm) = 24,73 - 0,0546 R_{28}$	A UN AÑO A DOS AÑOS

Tabla XVII

AUTOR	ECUACION	OBSERVACIONES
LE SAGE DE FONTENAY, 1985	$X_{CO_2} = 0,43 \left(\frac{a}{c} - 0,4 \right) \sqrt{12 (t - 1) + 0,1}$ $X_{CO_2} = 0,53 \left(\frac{a}{c} - 0,2 \right) \sqrt{12 t + 0,2}$	CURADO 28 DIAS NO CURADO
DAIMON ET AL, 1971	$X_{CO_2} = A \sqrt{(t - t_i) T^{0.75} \frac{C_1}{C_2}}$	t_i = TIEMPO DE INDUCCION T = TEMPERATURA (K) C_1 = [CO ₂] EN EL AIRE C_2 = [CO ₂] ENLAZADO EN EL HORMIGON
VENUAT, 1969	$X_{CO_2} = 15 \sqrt{t} + 2 \text{ Ec. [108]}$ $X_{CO_2} = 12 \sqrt{t} + 2 \text{ Ec. [109]}$ $X_{CO_2} = 5 \sqrt{t} + 2 \text{ Ec. [110]}$ $X_{CO_2} = 5 \sqrt{t} \text{ Ec. [111]}$ $X_{CO_2} = 5 \sqrt{t} - 2 \text{ Ec. [112]}$	

BOB, 1990	$X_{CO_2} = \frac{150 CK d}{f_c} \sqrt{t}$ <p style="text-align: center;">.</p> <p style="text-align: center;">.</p> <p>$K = 1,0$ (INTERIOR) $K = 0,7$ (EXTERIOR PROTEGIDO) $K = 0,5$ (EXTERIOR) $K = 0,3$ (HUMEDAD) $d = 1,0$ (0,03 % CO₂) $d = 2,0$ (0,1 % CO₂)</p>	
BETONTECHNISCHE BERICHTE, 1972	$X = 7 \left(\frac{10 a/C}{\sqrt{N_T}} - 0,175 \right) \sqrt{t - 0,50}$ $T = 5 + 0,003 \frac{N_s - 100}{10 a/C} t \quad \text{Ec. [115]}$ $X = (84,62 \frac{a/C}{\sqrt{N_T}} - 0,64 \frac{a}{c} - 1,63) \sqrt{t} + 0,95$ <p>Ec. [116]</p>	
PARROTT, 1991	$d = 1875 \frac{K^{0.4}}{C} t^n \quad \text{Ec. [117]}$ <p>en donde:</p> $n = 0,0491 r - 0,000374 r^2 - 1,01$	<p>d = profundidad de carbonatación (mm) K = Permeabilidad al aire (10⁻¹⁶ m²) r = Humedad relativa (%) C = Contenido de cemento (Kg/m³)</p>

Tabla XVIII

Ambiente	Interior	Exterior
α	1,7	1
Desviación estándar	0,61	-

Tabla XIX

	INTERIOR							EXTERIOR			
	TIPO DE ACABADO										
	1	2	3	4	5	6	7	1	4	7	6
β	1,0	0,79	0,41	0,29	0,15	0,12	0,57	1,0	0,28	0,80	0,07
σ	-	0,15	0,23	0,23	0,11	0,14	0,24	-	0,23	-	0,01
TIPOS DE ACABADO											
1. NINGUNO											
2. YESO											
3. MORTERO Y YESO											
4. MORTERO											
5. MORTERO Y PINTURA											
6. ALICATADO											
7. PINTURA											

Tabla XX

AGUA/CEMENTO > 0,60	AGUA/CEMENTO < 0,60
$\gamma = \frac{R (A/C - 0,25)}{(0,31(1,15+3 A/C))^{1/2}}$	$\gamma = 0,37 R (4,6 A/C - 1)$
R= Coeficiente dependiente del tipo de árido y de cemento.	

Tabla XXI

TIPO DE CEMENTO	CEMENTO PORTLAND		CEMENTO CON ESCORIAS		CEMENTO PUZOLANICO	CEMENTO CON CENIZAS
	Resistencia Inicial		Escorias			
	Normal	Alta	30-40%	60%		20%
(r _c)	1	0,0	1,4	2,2	1,7	1,9
TIPO DE ARIDOS	Aridos de río		Arena de río Grava:Pumici -ta		Aridos: Pumicita	Cinder (fino grueso)
(r _s)	1		1,2		2,9	3,3
ADITIVOS	SIN ADITIVOS		AEA		AGENTE DISPERSANTE	
(r _s)	1		0,6		0,4	

Tabla XXII
Coeficiente R

CEMENTO	ARIDOS	ARENA Y GRAVA			ARENA Y GRAVA LIGERA			ARENA Y GRAVA LIGERAS		
	ADITIVOS	N	AEA	DA	N	AEA	DA	N	AEA	DA
CEMENTO PORTLAND		1	0,6	0,4	1,2	0,8	0,5	2,0	1,8	1,1
C.P. DE RAPIDO ENDURECIMIENTO		0,6	0,4	0,3	0,7	0,4	0,3	1,8	1,0	0,7
CEMENTO CON ESCORIAS DE ALTO HORNO ESCORIAS:30-40%		1,4	0,8	0,6	1,7	1,0	0,7	4,1	2,4	1,6
ESCORIAS: = 60%		2,2	1,3	0,9	2,6	1,6	1,1	6,4	3,8	2,6
CEMENTO CON SILICE		1,7	1,0	0,7	2,0	1,3	0,8	4,9	3,0	2,0
CEMENTO CON CENIZAS (CENIZAS:20%)		1,9	1,1	0,8	3,3	1,4	0,9	5,5	3,3	2,2

N : SIN ADITIVOS
 AEA : AGENTE AIREANTE
 DA : AGENTE DISPERSANTE

Tabla XXIII

CONDICION DE EXPOSICION	F/(C+F) (%)	A	B (* Curado inicial en agua)	α	β	γ
EXTERIOR	0	0,55	1	4,211	1,831	0,25
	30	0,77		3,311	1,777	
INTERIOR	0	1,50	1,00 (durante 7 días*)	1,656	0,622	0,5
	30	1,61	0,78 (durante 91 días*)	1,445	0,619	

Modelo de Schiessl

La cantidad de dióxido de carbono que atraviesa una sección de hormigón viene dada por la ecuación [111]:

$$d_q = D_c F \frac{c_1 - c_2}{X} dt \quad \text{Ec. [118]}$$

en donde: d_q = Cantidad de CO_2 difundida (Kg)
 D_c = Constante de difusión a los 90 días (m^2/s)
 F = Sección transversal (m^2)
 $c_1 - c_2$ = Diferencia de concentraciones de CO_2 entre el aire y el frente de carbonatación (Kg/m^3)
 x = Profundidad de penetración (m)
 t = Tiempo (s)

A su vez, la cantidad necesaria de dióxido de carbono para neutralizar los componentes básicos del hormigón es [118]:

$$d_q = a dV \quad \text{Ec. [119]}$$

siendo: a = Cantidad de componentes alcalinos (Kg/m^3)
 dV = Volumen de hormigón (m^3)

Sustituyendo [118] en [117] obtenemos:

$$D_c F \frac{c_1 - c_2}{X} dt = a dV = a F dx \quad \text{Ec. [120]}$$

Suponiendo que D_c y el gradiente de concentración es constante se llega a una relación lineal de la profundidad de penetración del dióxido de carbono con la raíz cuadrada del tiempo ($X = f(\sqrt{t})$). Sin embargo, normalmente D_c no es independiente del tiempo ni de la profundidad.

Schiessl introdujo un factor, f , que describe la disminución del valor D con la profundidad; y un factor de retardo de la carbonatación, b , determinado por la cantidad de compuestos alcalinos que se difunden desde el interior hasta el frente de carbonatación (Schiessl, 1976).

De este modo, a partir del coeficiente de difusión obtenido entorno a 90 días, D_{90} , se tiene :

$$\begin{aligned} d_q &= D_{90} (1 - f * x) F_D \frac{c_1 - c_2}{x} dt \\ d_{q_a} &= a F_D dx \\ d_{q_b} &= b F_D dt \end{aligned} \quad \text{Ec. [121]}$$

Finalmente, integrando se obtiene:

$$x = \frac{D_{90} (c_1 - c_2)}{b + f D_{90} (c_1 - c_2)} \quad \text{Ec. [122]}$$

El coeficiente D a cortas edades es mayor que a edades avanzadas. Este efecto se puede englobar implícitamente en el factor, f , que Schiessl relaciona con la profundidad.

Schiessl considera que el factor de retardo de la carbonatación, b , es el dominante. Opinión que Bakker (Bakker, 1988) rechaza ya que, aunque la difusión de sustancias alcalinas sea despreciable, no sucede así con el efecto del gradiente de humedad representado en el factor, f .

Modelo de Rijnen

En este modelo se tiene en cuenta la dependencia del coeficiente D con la profundidad, el tiempo y la influencia de la humedad (Rijnen, 1985).

Rijnen, en su modelo, desprecia la carbonatación cuando el hormigón está húmedo, por lo cual, el hormigón primero tendrá que secarse para posteriormente carbonatarse. Así, el frente de evaporación limitará al frente de carbonatación.

La profundidad del frente de evaporación la calcula de forma similar a cualquier otro proceso de difusión, llegando a que la profundidad de secado, y , a un tiempo, t , será:

$$y = B \sqrt{t} \quad \text{Ec. [123]}$$

siendo:

$$B = \sqrt{\frac{2 D_v}{b} (C_3 - C_4)} \quad \text{Ec. [124]}$$

en donde:

D_v = Coeficiente de difusión del vapor de agua.

b = Cantidad de agua evaporada del hormigón.

C_3 = Humedad del frente de evaporación.

C_4 = Humedad del aire.

La ecuación global que refleja la velocidad de carbonatación en ciclos de humedad-secado es la siguiente:

$$X_{CO_2} = A\sqrt{t_1} + A\sqrt{t_2 - \left(\frac{X_1}{B}\right)^2} + \dots + A\sqrt{t_n - \left(\frac{X_{n-1}}{B}\right)^2}$$

Siendo: Ec. [125]

$$A = \frac{2 D_c}{a} (C_1 - C_2)$$

$$B = \frac{2 D_v}{b} (C_3 - C_4)$$

en donde:

X = Profundidad de carbonatación a un tiempo t .

X_n = Profundidad de carbonatación a un tiempo t_n .

D_c = Coeficiente de difusión del CO_2 .

a = Cantidad de compuestos alcalinos en el hormigón.

C_1 = Concentración de CO_2 en el aire.

C_2 = Concentración de CO_2 en el frente de carbonatación.

Este modelo se reduce a la fórmula $X = A\sqrt{t}$ cuando no existe ningún período de humectación. En el caso en el que exista humectación, el período controlante será el de secado más extenso llegando a ser la carbonatación límite, X_{lim} , igual a:

$$X_{lim} = B\sqrt{Z_n} \quad \text{Ec. [126]}$$

En este método el frente de la profundidad de carbonatación viene establecido por el coeficiente de difusión del agua, a diferencia del modelo de Schiessl en el que el control lo ejercía el coeficiente de difusión del dióxido de carbono.

Modelo de Tuutti

Tuutti resolvió el problema de la carbonatación del hormigón recurriendo a un proceso de límites móviles (Tuutti, 1982), en este caso, frente de carbonatación variable con el tiempo. Tomando las ecuaciones resueltas por Crank, y simplificando para el caso del hormigón se llega a :

$$\frac{C_x - C_1}{g\left(\frac{K}{2}\sqrt{D}\right)} + C_x - C_2 = 0 \quad \text{Ec. [127]}$$

siendo:

$$g\left(\frac{K}{2}\sqrt{D}\right) = \sqrt{\pi} \frac{K}{2\sqrt{D}} e^{\frac{K^2}{4D}} \operatorname{erf} \frac{K}{2\sqrt{D}} \quad \text{Ec. [128]}$$

- en donde:
- C_x = Concentración de CO_2 que ha reaccionado con el hormigón.
 - C_1 = Concentración de CO_2 que ha reaccionado con el hormigón más la concentración de CO_2 en el aire.
 - C_2 = Concentración de CO_2 en el aire.
 - K = Constante.
 - D = Coeficiente de difusión del CO_2 .

Para aplicar este modelo, Tuutti utiliza el coeficiente de difusión efectivo de difusión del oxígeno debido a que es similar al del dióxido de carbono cuando no existe reacción química, y es más fácil de calcular. Asimismo, hay que conocer el contenido de cemento, la cantidad de óxido cálcico y el grado de hidratación del hormigón que se quiere estudiar.

Modelo de Papadakis

Papadakis et al, partiendo de consideraciones fisicoquímicas, es decir, teniendo en cuenta la termodinámica y la cinética de las reacciones de hidratación y de carbonatación que se producen, modelizan la reacción del CO_2 con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gel C-S-H, C_3S y C_2S (Papadakis et al, 1989; 1990). Sin embargo, se olvida de la carbonatación de los compuestos alcalinos, los cuales tienen un papel importante en la determinación del pH de la fase acuosa del hormigón.

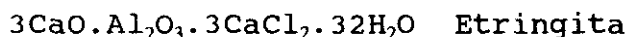
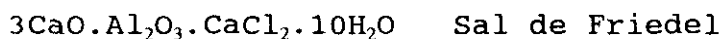
Finalmente, llega a la ecuación [129] en la que la constante de proporcionalidad se calcula en función de los compuestos citados anteriormente. En el caso de un cemento totalmente hidratado $[\text{C}_3\text{S}]$ y $[\text{C}_2\text{S}]$ son iguales a cero.

$$X_C = \sqrt{\frac{2 [\text{CO}_2] D_{a,\text{CO}_2}}{[\text{Ca}(\text{OH})_2 (s)] + 3 [\text{C}_3\text{S}] + 2 [\text{C}_2\text{S}]}} \sqrt{t} \quad \text{Ec. [129]}$$

III.4.2. Penetración del ion cloro (I)

Los iones cloruro provenientes del entorno del hormigón pueden tener su origen sales de deshielo, agua de mar, vapores de cloruro de hidrógeno provenientes de combustiones de polímeros sintéticos, etc...

En una primera etapa, los iones cloro (I) que penetran en el hormigón pueden ser absorbidos físicamente por el líquido de la superficie de los productos de hidratación, o reaccionar químicamente con ellos, formando cloroaluminatos (Dros y Brivot, 1989; Beaudoin et al, 1990; Tang y Nilsson, 1991), principalmente:



La cantidad de iones cloruro que pueden ser fijados químicamente depende del tipo de cemento, en cuanto a la presencia de otros aniones como $\text{SO}_4^{=}$, $\text{CO}_3^{=}$, y tipo de catión como Ca^+ , K^+ , Na^+ ; de la temperatura y del pH. La capacidad de retención de cloruros por el cemento viene dada por la relación $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, la penetración del ion cloruro depende más intensamente de la permeabilidad y resistividad del hormigón que de la capacidad de retención del sistema poroso (Hansson et al, 1985a).

Al contrario que en el caso de la carbonatación, la difusión de iones cloruro está favorecida cuando los poros están llenos de líquido, llegando a ser el paso de cloruros en los poros secos casi imposible.

III.4.2.1. Medida de la velocidad de penetración del ion cloro (I)

Los métodos empleados en el laboratorio para evaluar el coeficiente de difusión del ion cloruro en hormigón se pueden clasificar en tres grupos: ensayos en estado estacionario, ensayos en estado transitorio y ensayos acelerados aplicando un campo eléctrico. Estos métodos han sido descritos en el apartado III.3.4.

Las medidas "in situ" consisten en obtener un perfil de concentraciones de iones cloruro en el hormigón y aplicar un modelo de penetración en estado no estacionario. Las muestras que serán analizadas, se obtienen taladrando y recogiendo el polvo de hormigón a cada distancia de la superficie, o realizando una trepanación para obtener un testigo que será cortado en secciones y molido.

El análisis cuantitativo del ion cloruro en las muestras suele realizarse por vía química empleando métodos como el conocido con el nombre de Volhard (Burriel et al, 1983) o por fluorescencia de Rayos X, entre otros.

Otros métodos cualitativos que se emplean en hormigón son similares al de la fenolftaleína en el dióxido de carbono. Así, Collepari (UNI 7928, 1978) propone un método colorimétrico basado en la reacción del AgNO_3 con el ion cloruro. En otros métodos se emplea CrO_4^- u otros iones que permitan formar compuestos coloreados fácilmente identificables. Contrariamente al caso del dióxido de carbono, estos métodos colorimétricos se emplean con menor éxito aplicados al ion cloruro.

III.4.2.2. Factores que influyen en la velocidad de penetración del ion cloro (I)

La cantidad de ion cloruro que puede difundir por unidad de tiempo depende principalmente de la permeabilidad, y por tanto, de la composición, compactación y curado del hormigón y de las condiciones ambientales.

La cantidad de ion cloruro necesario para alcanzar un cierto valor en la fase acuosa del hormigón a una profundidad dada depende también de la capacidad de retener cloruros por parte del hormigón, y esto depende a su vez de la composición y cantidad de cemento por unidad de volumen.

Como era de esperar son los mismos parámetros que controlan la difusión del dióxido de carbono, pero influyen de forma distinta.

III.4.2.2.1. Composición y cantidad de cemento

Page encontró en sus resultados experimentales (Page et al, 1981a,b) que el contenido de cemento tiene un efecto pequeño en la velocidad de difusión de iones cloruro en comparación con el tipo de cemento empleado. Así, cenizas volantes o escorias de alto horno añadidas al cemento portland reducen esta velocidad de penetración.

Los productos de reacción del ion cloruro son la sal de Friedel y el oxiclорuro de calcio: $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, por lo tanto la capacidad de enlazar el ion cloruro dependerá del contenido de C_3A en el clínquer y de aluminatos en las adiciones, y en consecuencia, de la cantidad de cemento por metro cúbico de hormigón.

III.4.2.2.2. Composición, compactación y curado del hormigón

La calidad potencial del hormigón y, en consecuencia, la obtención de una baja permeabilidad, viene dada fundamentalmente por la relación agua/cemento y el tipo de cemento. El que se pueda alcanzar esta calidad potencial depende, al igual que en el caso del dióxido de carbono, de la compactación y del tipo de curado.

La velocidad de difusión del ion cloruro en la pasta de cemento se incrementa cuatro veces al pasar de relaciones agua/cemento iguales a 0,4 a 0,6, y más de seis veces aumentando la temperatura de 7 °C a 44 °C (Page et al, 1981).

El hormigón es más permeable a los iones cloruro que la pasta de cemento (Colleparidi, 1972). Ost (Ost y Monfore, 1972) atribuye este resultado a que existe una difusión más veloz de cloruros en los áridos. En cambio, Maso (Maso, 1980) sugiere que los áridos interfieren la difusión de agentes agresivos, en contra de la opinión de Raharinaivo (Raharinaivo et al, 1986). Sin embargo, es la interfase pasta-árido la que provoca esta mayor velocidad de penetración de ion cloruro en el hormigón.

Los hormigones con adiciones bien curados son, en general, menos permeables a los iones cloruro (apartado VI.2.1.1.). Por otra parte, los sulfatoresistentes, con bajo contenido en C₃A, son los menos resistentes.

Las adiciones pueden modificar la permeabilidad global del hormigón y, en consecuencia, la penetración de cloruros. En primer lugar, modifican la granulometría de la mezcla aumentando los finos y dando una mezcla más trabajable y compactable. En segundo lugar, los productos de hidratación pueden bloquear los poros. El curado afecta de igual modo que en el caso del dióxido de carbono.

III.4.2.2.3. Condiciones ambientales

El transporte de iones cloruro, al contrario que en el dióxido de carbono, sólo se da en disolución, y puede penetrar siguiendo mecanismos de difusión o succión capilar, de una disolución que le contiene por un hormigón seco. Este último proceso predomina en zonas expuestas a ciclos de humedad-secado aunque, debido al efecto higroscópico de las sales, la posibilidad de secar al hormigón decrece al aumentar el contenido de iones cloruro en la masa.

La difusión del ion cloruro en la pasta de cemento se incrementa siguiendo el orden: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ (Colleparidi, 1972). Más aún, la concentración de iones cloruro en fase acuosa sigue el mismo orden: $\text{NaCl} < \text{KCl} < \text{CaCl}_2$ (Hansson et al, 1985b).

En las estructuras sometidas a carga se encuentra que la difusión de cloruros es superior en la zona de tracción que en la zona de compresión (François y Maso, 1988). Esto es lógico si pensamos que el hormigón es mucho más resistente a compresión que a tracción, por lo que fisurará más en esta última zona, facilitando así el paso de agentes agresivos externos.

Finalmente, mencionar la influencia que la temperatura tiene sobre el fenómeno de difusión del ion cloruro y sobre el secado del hormigón. Ambos efectos son contrarios.

III.4.2.3. Modelos de difusión del ion cloro (I) en el hormigón

Partiendo de la ecuación fundamental de conservación de la materia de una sustancia, i , en forma diferencial y en unidades molares:

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} + \nabla(C_i v^*) = D_{AB} \nabla^2 C_i + R_i \quad \text{Ec. [130]}$$

y suponiendo despreciable la reacción química de i ($R_i=0$), y que el fluido no se mueve ($\nabla v = 0$), la ecuación se transforma en la siguiente:

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = D_{AB} \nabla^2 C_i \quad \text{Ec. [131]}$$

Esta ecuación diferencial en coordenadas rectangulares y particularizando para un flujo mono-direccional, se llega a la segunda ley de Fick:

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = D_{AB} \frac{\delta^2 C_i}{\delta X^2} \quad \text{Ec. [132]}$$

Diferentes autores han intentado resolver esta ecuación con distintas condiciones límite para aplicarlas a la difusión del ion cloruro en el hormigón; las más significativas se comentan en los apartados siguientes. Algunos investigadores han intentado abordar el problema considerando un flujo multidireccional de los iones cloruro, en tales casos la solución se ha obtenido empleando métodos numéricos y suponiendo una serie de constantes y coeficientes difíciles de fijar en la práctica. Este es el caso del modelo bidimensional de Schiessl, en el que se establece una difusión primaria en la dirección hacia la armadura y una difusión secundaria normal a ésta. Igualmente, tiene en cuenta la influencia de la difusión de agua en el hormigón sobre la difusión de los iones cloruro (Schiessl, 1983). En definitiva, estos modelos hasta el momento, no han mejorado significativamente los resultados que se obtienen con los modelos monodimensionales y, en cambio, ha aumentado la complejidad de su utilización.

a) Coeficiente de difusión y contenido de cloruros en la superficie del hormigón constantes.

Este es el caso en el que se encuentran los hormigones sumergidos en agua de mar.

Cuando se aplican las siguientes condiciones límite a la ecuación [131]:

Condición inicial $\forall x, t = 0, C(x, t) = C_0$

Condición de entorno $x = 0, \forall t, C(0, t) = C_s = \text{cte}$

se obtiene:

$$C(X, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

en donde:

$$\operatorname{erf} \left[\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]^2} d \left[\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

Ec. [133]

Si se define X_p como la distancia desde la superficie del hormigón hasta un plano imaginario, en el cual la concentración del ion es el 1% de la concentración de la superficie, es decir, que $(C - C_0) / (C_s - C_0) = 0,01$ o lo que es lo mismo $(C_s - C) / (C_s - C_0) = 0,99$, entonces llegamos a la fórmula:

$$X = 3,64 \sqrt{t}$$

Ec. [134]

Sin embargo, X_p no siempre se puede determinar con la suficiente fiabilidad, y probablemente, no tenga una utilidad real en la práctica (Smolczyk, 1984).

Las figuras 116 y 117 representan métodos gráficos basado en esta ecuación para calcular la longitud de penetración del ion cloruro a una edad dada partiendo de una concentración inicial y un coeficiente de difusión conocidos (Browne, 1982) (Dhir et al, 1991b).

El coeficiente de difusión aparente del ion cloro (I) varía entre $0,1 \cdot 10^{-8}$ y $15 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s . Esta ecuación se ajusta muy bien a los resultados experimentales (Tuutti, 1982; Dhir et al, 1991a; Browne, 1980; Byfors, 1990).

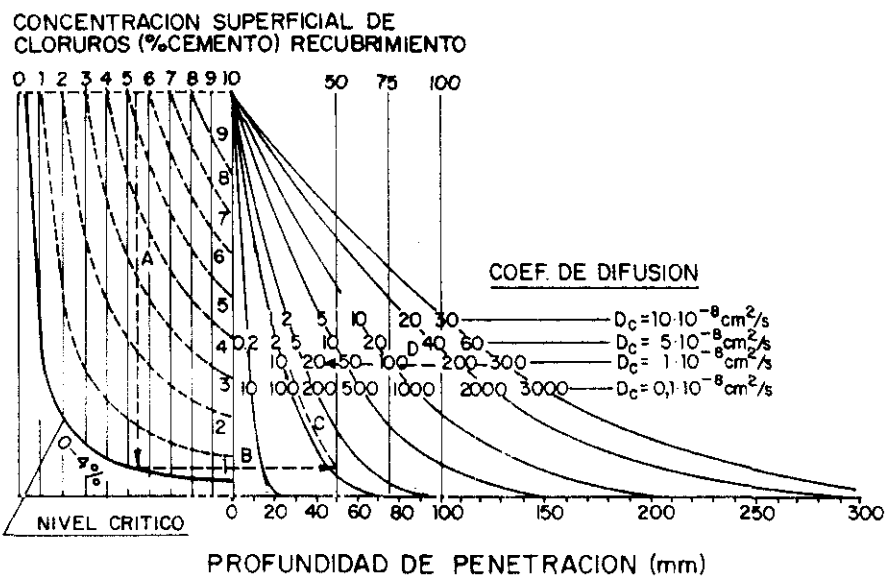


Figura 116

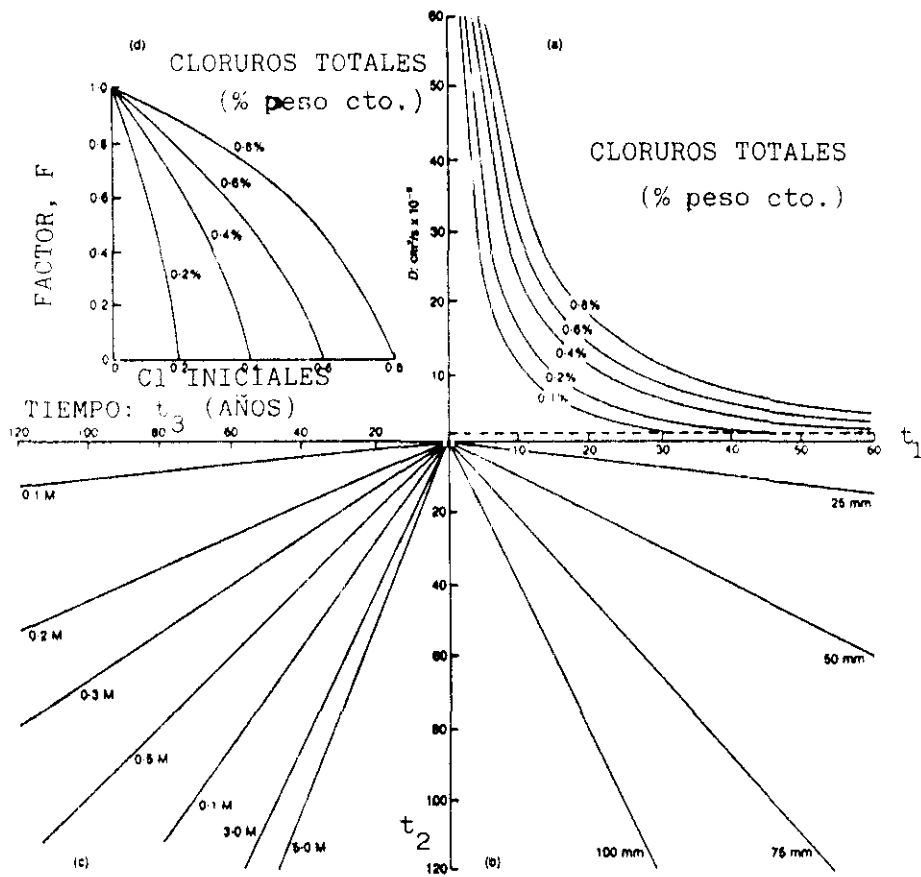


Figura 117

b) Contenido de cloruros en la superficie variable con el tiempo.

Este es el caso en el que las condiciones del entorno no se pueden considerar constantes, tal como sucede en atmósferas marinas con niebla salina, en hormigones que soportan sales de deshielo, la lixiviación de iones por agua de lluvia, etc ... Este es el motivo por el que la concentración superficial, C_s , es función del tiempo.

Uji et al (Uji et al, 1990) suponen que C_s es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo en servicio como se expresa en la ecuación:

$$C_s = C(0, t) = S\sqrt{t} \quad \text{Ec. [135]}$$

llegando a:

$$C_s = S\sqrt{t} \left[e^{-\frac{X^2}{4Dt}} - \frac{X\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Dt}} \operatorname{erfc} \frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{Ec. [136]}$$

Masuda (Masuda, 1986) hace depender la concentración del ion cloruro en la superficie del hormigón de los períodos de lluvia (deslavado) y exposición en atmósfera salina (incorporación de iones), teniendo en cuenta las siguientes condiciones límite:

$$\begin{aligned} \forall X \quad t = 0 \quad C &= C_0 \\ X = 0 \quad \forall t \quad C &= \Psi(t) \\ X = K \quad \forall t \quad C &= C_0 \end{aligned} \quad \text{Ec. [137]}$$

y siendo la concentración de iones cloruro en la superficie igual a:

$$X = 0 : \frac{\delta C}{\delta t} = \alpha C_F - K C \quad \text{Ec. [138]}$$

en donde: α = Coeficiente de absorción de iones.

K = Coeficiente de deslavado.

Sustituyendo la ecuación [137] en la ecuación [136], se obtiene la condición de contorno, y resolviendo la ecuación [131] se llega a:

$$C = \frac{\alpha C_F}{K} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(C_0 - \frac{C_F \alpha}{K} \right) \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-U^2} dU + \text{Ec. [139]}$$

$$e^{-\kappa t} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \frac{1}{U^2} e^{\left(-\frac{1}{U^2} + \frac{\kappa X^2}{4D} U^2 \right)} dU$$

Otras soluciones similares han sido propuestas por Nagano y Naito (Nagano y Naito, 1986).

c) Contenido de cloruros y coeficiente de difusión variable con el tiempo.

Lin resuelve la segunda ley de Fick de la difusión para el caso en el que tanto el coeficiente de difusión como la concentración superficial son dependientes del tiempo (Lin, 1990). De este modo resuelve la siguiente ecuación:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D(t) \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \quad \text{Ec. [140]}$$

con las condiciones límite siguientes:

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad C = 0 \\ X = 0 & \quad C = C_s(t) \\ X = L & \quad \frac{\delta C}{\delta X} = 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. [141]}$$

Para resolver este modelo, Lin asume, basándose en datos experimentales, que la variación del coeficiente de difusión, $D(t)$, y de la concentración superficial, $C_s(t)$, con el tiempo son del tipo:

$$\begin{aligned} D(t) &= D_0 f(t) \\ C_s(t) &= C_0 (1 - e^{-at}) \end{aligned} \quad \text{Ec. [142]}$$

La solución numérica de este método viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \exp(-a'T) \frac{\cos[(L-X) \sqrt{\frac{a'}{D_0}}]}{\cos[L \sqrt{\frac{a'}{D_0}}]} - \frac{16 a'L^2}{\pi} \frac{(-1)^n \exp\left[\frac{-d_0(2n+1)^2\pi^2 T}{4L^2}\right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi(L-x)}{2L}\right]}{(2n+1) (4a'L^2 - d_0\pi^2(2n+1)^2)}$$

Se puede entender fácilmente la enorme dificultad de aislar y fijar experimentalmente los valores de las constantes, C_0 , a , D_0 en cada tipo de hormigón que se diseñe. Asumir algún tipo de simplificación podría contribuir a que este modelo fuera más práctico y sin incrementar el error del método, ya que las constantes que resulten englobarían los términos despreciados.

d) Difusión de cloruros asociado al proceso de adsorción en la superficie del hormigón.

Tuutti considera en su modelo una difusión acoplada a la adsorción del ion cloruro, lo cual conduce a la expresión [143] (Crank, 1975).

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} - \frac{\delta S}{\delta t} \quad \text{Ec. [144]}$$

y puesto que la inmovilización del ion cloruro es mucho más rápida que el proceso de difusión, se puede suponer que existe un equilibrio local entre la concentración de los iones cloruro inmovilizados, S , y la concentración de los iones cloruro libres, C :

$$S = R * C \quad \text{Ec. [145]}$$

en donde R , es la constante de proporcionalidad.

De las expresiones [143] y [144] se tiene:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{D}{R+1} \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} = D_e \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \quad \text{Ec. [146]}$$

Este modelo se reduce al explicado en el apartado III.3.4.1., con la variante de ser, ahora, D_e , un coeficiente de difusión efectivo que engloba el proceso de adsorción y la posible reacción química del ion cloruro.

Pereira y Hegedus proponen un modelo en el que se combinan el proceso de difusión de Fick con el equilibrio de adsorción que se establece entre el ion cloruro y el hormigón (Pereira y Hegedus, 1984). Apoyándose en estudios de Kreijer (Kreijer, 1977; 1984), suponen que la estructura porosa del hormigón no varía con la penetración del ion cloruro. Esta suposición está en contra de los resultados de Hannain (Hannain, 1988), que encuentra una disminución en la porosidad de morteros sometidos a la difusión de iones cloruro.

Además, como ya se ha comentado, la estructura porosa del hormigón evoluciona con el grado de hidratación, y por tanto con el tiempo. En conclusión, es lógico pensar que la difusividad de los iones cloruro varíe con el tiempo. Este hecho ha sido observado por Page et al (Page et al, 1986; Raharinaivo, 1986).

A. Inmersión continua.

Las ecuaciones diferenciales que representan este modelo son las siguientes:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\delta l}{\delta t} &= D_e \frac{\delta^2 l}{\delta X^2} - \frac{\delta s}{\delta t} \\ \frac{\delta s}{\delta t} &= k_l (S_{sat} - s) - \frac{k_s}{K} \\ l(t, 0) &= l_0 \\ \frac{\delta l}{\delta X}(t, L) &= 0 \\ s(0, x) &= 0 \\ l(0, x) &= 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. [147]}$$

en donde:

D_e = Coeficiente de difusión del ion cloruro (cm^2/s).

k = Constante de adsorción de primer orden ($\text{cm}^2/\text{g}/\text{s}$).

K = Constante de adsorción del ion cloruro (cm^3/g).

L = Espesor del hormigón (cm).

l = Concentración de cloruros en la fase líquida (g/cm^3).

s = Concentración de cloruros en la fase sólida (g/cm^3).

s_{sat} = Concentración de cloruros en condiciones de saturación en la fase sólida (g/cm^3).

ϵ = Porosidad.

x = Distancia (cm).

t = Tiempo (s).

Pereira comprobó experimentalmente que la velocidad de adsorción es suficientemente rápida con respecto a la velocidad de difusión para poder asumir un equilibrio de adsorción local. En consecuencia, se puede simplificar el modelo insertando en la ecuación [147] la siguiente relación:

$$S_{\infty} = \frac{S_{sat} K l_{\infty}}{1 + K l_{\infty}} \quad \text{Ec. [148]}$$

en donde:

S_{∞} = Concentración de equilibrio en la fase sólida (g/cm^3).

S_{sat} = Concentración de saturación en la fase sólida (g/cm^3).

l_{∞} = Concentración de equilibrio en la fase líquida (g/cm^3).

A partir de datos de isotermas de adsorción de iones cloruro en polvo de hormigón y perfiles de cloruros en probetas, calcula el coeficiente de difusión efectivo empleando este modelo. El perfil característico obtenido se halla en la figura 118.

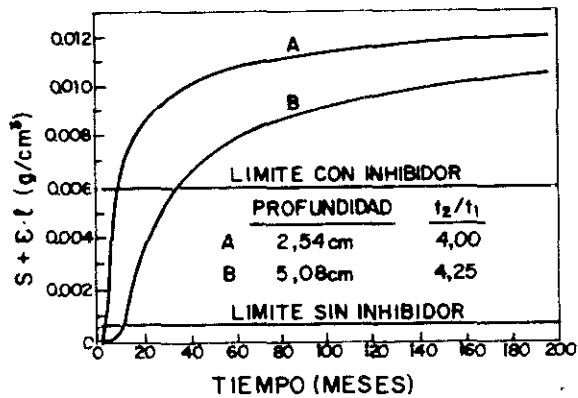


Figura 118

B. Interrupción del período de contacto con la disolución de sal.

Cuando a un tiempo t^* se interrumpe el contacto con una disolución salina, las condiciones de entorno son:

$$\begin{aligned}
 l(t \leq t^*, 0) &= 0 \\
 \frac{\delta l}{\delta x}(t > t^*, 0) &= 0 \\
 \frac{\delta l}{\delta x}(t, L) &= 0 \\
 s(0, x) &= 0 \\
 s(t^*, x) &= s_1(x) \\
 l(0, x) &= 0 \\
 l(t^*, x) &= l_1(x)
 \end{aligned}
 \qquad \text{Ec. [149]}$$

La figura 119 muestra el perfil-solución en este caso.

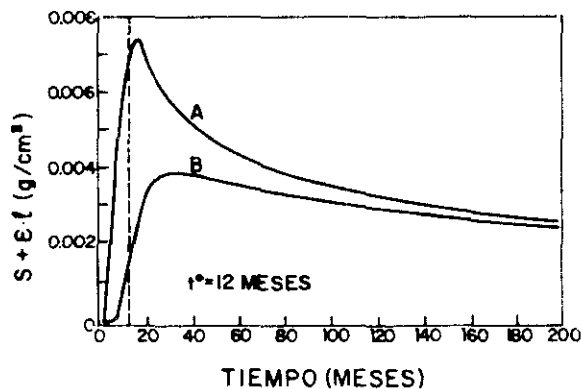


Figura 119

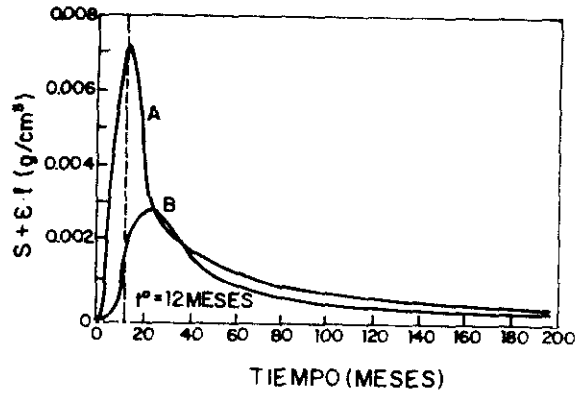


Figura 120

C. Sustitución de la disolución salina por agua sin cloruros.

En este caso las condiciones de entorno son:

$$\begin{aligned}
 l(t \leq t^*, 0) &= 0 \\
 l(t > t^*, 0) &= 0 \\
 \frac{\delta l}{\delta x}(t, L) &= 0 \\
 s(0, x) &= 0 \\
 s(t^*, x) &= s_2(x) \\
 l(0, x) &= 0 \\
 l(t^*, x) &= l_2(x)
 \end{aligned}
 \qquad \text{Ec. [150]}$$

Este modelo sólo es aplicable en situaciones en las que el hormigón siempre está húmedo, es decir, no tiene en cuenta los efectos capilares que se producen cuando existen períodos de humectación-secado.

E. Difusión de cloruros en estado estacionario.

Algunos investigadores (Page et al, 1981; Collepardi et al, 1979; Goto y Roy, 1981; Buenfeld y Newman, 1987; Atkinson y Nickelson, 1984) emplean la primera ley de Fick suponiendo un estado cuasi-estacionario en la difusión de cloruros a través de pasta de cemento, mortero u hormigón en ensayos de laboratorio sobre probetas con un espesor, l , muy reducido (figura 62).

Esta suposición implica que el flujo, J (moles·cm²·s⁻¹), del ion cloruro es constante. Por lo que:

$$J = \frac{V}{A} \frac{\delta C_2}{\delta t} = \frac{D}{l} (C_1 - C_2) \quad \text{Ec. [151]}$$

de donde:

$$\ln \left[1 + \frac{C_2}{C_1 - C_2} \right] = \frac{D A}{V l} (t - t_0) \quad \text{Ec. [152]}$$

Asimismo, la cantidad del ion cloruro que llega al compartimento C_2 vendrá dada por:

$$C_2 = \frac{D A}{V l} C_1 (t - t_0) \quad \text{Ec. [153]}$$

III.4.2.4. Coeficiente de difusión del ion cloro (I) en pasta de cemento, mortero y hormigón

Las siguientes tablas recogen los valores del coeficiente de difusión del ion cloro (I), en pasta (Tablas XXVIII y XXX), mortero (Tabla XXX) y hormigón (Tabla XXXI); en ellas se puede comprobar que dicho coeficiente en estos materiales es varios órdenes de magnitud inferior al del ion cloruro en agua ($2,03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$). Los valores de la última tabla han sido el resultado de ajustar los valores experimentales encontrados en la bibliografía.

Asimismo, la tabla XXIX recoge una comparación porcentual entre los coeficientes de difusión en pasta de cemento que aparecen en la tabla XXVIII.

La tabla XXXII compara los coeficientes de difusión del Cl en hormigón en función del tipo de exposición. No hay que olvidar que en exposiciones a nieblas salinas y zonas de marea, además de fenómenos de difusión se produce una absorción global del líquido. También es importante tener en cuenta que una misma estructura de hormigón puede presentar un coeficiente que en una zona sea el doble que en otra según esté sometido a esfuerzos de tracción o compresión, respectivamente (tabla XXXIII).

Para tomar un coeficiente de difusión efectivo realista es conveniente esperar varios años. Sin embargo, sería emplear un criterio excesivamente conservador considerar un D_{Cl} en un hormigón de un año en el caso de hormigones curados 3 días o menos, caso frecuente en la construcción. Como puede comprobarse en la tabla XXXIV el coeficiente de difusión llega a ser tres veces inferior el segundo año.

En hormigones relativamente bien curados (7 días), la influencia de la relación agua/cemento en la variación del D_{Cl} con el tiempo es decisiva. Así, hormigones de mejor calidad, es decir, con menor relación a/c, la reducción del D_{Cl} del primer al segundo año es del 75%, en cambio, en hormigones porosos ($a/c > 0,6$) esta variación es inferior al 20%.

La tabla XXXV muestra la clara influencia de la relación a/c en el D_{Cl} . En hormigones curados durante 1 día esta influencia se mantiene invariable el segundo año. En el caso de hormigones mejor curados (3 y 7 días), la relación a/c afecta de forma más considerable.

El tiempo de curado es un factor importante a la hora de obtener un hormigón de buena calidad, de forma inexplicable se han obtenido coeficientes de difusión mayores en los hormigones mejor curados y con relaciones a/c inferiores (tabla XXXVI). De igual manera que las tablas anteriores, las tablas XXXVII y XXXVIII comparan el efecto de la adición de escorias y de microsílíce, respectivamente. En hormigones con elevadas relaciones a/c (0,66 y 0,56) el efecto sobre la difusión de Cl^- es muy marcado. Con adiciones del 40% se reduce el coeficiente de difusión más de cuatro veces; cantidades mayores de escorias producen reducciones similares. Utilizando hormigones con bajas relaciones a/c sigue afectando positivamente la adición de escorias pero de manera menos importante. En el caso de la adición de $Ca(NO_2)_2$ (tabla XXXVIII), sólo se aprecia un efecto beneficioso en hormigones con relaciones a/c más elevadas (a/c=0,48), con relaciones de 0,38 parece no influir en absoluto. En cambio, la adición del 15% de microsílíce reduce en todos los casos el coeficiente de difusión más de 6 veces.

Finalmente, la tabla XXXIX muestra que con el vibrado del hormigón se puede reducir el coeficiente de difusión a la mitad.

Tabla XXVIII

Difusión de iones cloruro a través de probetas
de pasta de cemento

Autor	Baller (1)	Page (2)	Brodersen (3)	Bentur (4)
a/c	0,50	0,60	0,60	0,4;0,5;0,6
espesor de probeta	3mm	3mm	10mm	
Test	103 días	60 días	28 días	
	húmeda	"	"	"
Disolución	NaCl	NaCl	NaCl	
Temperatura (°C)	ambiente	25	21	
Coeficiente de difusión $D_G \cdot 10^9 \text{ cm}^2/\text{s}$				
Portland sin C_3A	4,44	10,00	10,50	
Portland normal	2,96	4,47	6,21	3,0/8,7/14,1
30% cenizas		1,47		
40% escorias			1,52	
60% "			0,23	
65% "	0,41			
75% "	0,04			
80% "			0,06	
0,5% polímero				3,10
2% "				1,28
5% "				0,74
10% "				0,15/0,64/-

Tabla XXIX

Relación entre coeficientes de difusión en pasta de cemento portland de la tabla XXVIII

a/c (OPC) porcentaje	0,60 100%	0,50 45%	0,40 20%
Curado (días) (OPC) Porcentaje	7 100%	14 55%	28 45%
Escorias (%) (a/c = 0,60) porcentaje	0 100%	40 25	60 80 5 1

Tabla XXX

Coefficientes de difusión en mortero y pasta

Autor	Bentur			Bentur		
a/c	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
c/a	1:2	1:2	1:2,5	1:0	1:0	1:0
Rcomp(MPa)	50,4	37,1	24,7	47,4	34,3	24,4
Porosidad total (H ₂ O) (% Vol)	24,3	33,8	42,7	41,4	48,8	63,5
Coeficiente de difusión, D x 10 ⁻⁸ cm ² /s						
Húmedo	2,8	5,5	8,0	3,0	8,7	14,1
Pre-secado	4,2	10,6	16,0	3,0	8,7	14,1
10% polímero (húmedo)	0,26	1,10	-			
10% polímero (seco)	0,38	2,0	-			
* El presecado no afecta a la pasta						

Tabla XXXI

Coeficiente de Difusión en hormigón

Autor	Coefficiente D_{ct} $\times 10^{-8}$ cm^2/s	OBSERVACIONES
SORENSEN	2,1 - 8,1	
COLLEPARDI	1,65 3,24 1,05 2,26	Portland vibrado * no vibrado Puzolánico vibrado * no vibrado
KONDO	7	
BEATON	2	
Inst. TNO	0,5 - 1	
BENTUR DIAB.	1,3 - 8,9	
UJI	0,221 1,856 1,895	Puentes de 25 años
COLLEPARDI	$0,625 \frac{d^2}{t(s)}$ $D = \frac{0,625 d^2}{t(s)} \text{ cm}^2/\text{s}$	Zona atmosférica (58 años) Zona salpicaduras (32 años) Zona de mareas (7,6 años)
NAGANO	0,5 - 2,2	
KOBAYASHI	4,99	
SORENSEN	$4 \cdot 10^{-8}$ $P(\%) = 1 \cdot 10^{-4} + \frac{D}{14,3}$	
MASO	$4,26 \cdot 10^{-7}$ $2,39 \cdot 10^{-7} - 4,73 \cdot 10^{-8}$	

Autor	Coeficiente $D_{Ca} \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$	OBS.
MASUDA	0,558	200 m 8 años
	0,972	10 m 9 años
	0,298	600 m 15 años
	0,851	50 m 21 años
		1 AÑO INMERSION NaCl 3M
SMOLZCYK	25,7	a/c = 0,66
	11,4	0,56 Portland
	6,43	0,50
	4,47	40% escorias a/c = 0,60
	2,86	60% "
	8,75	15% " a/c = 0,50
	2,86	55-70% "
		25% " a/c = 0,50 70% "
WIEBENGA	0,82-0,616	49 años 300kg/m ³
	0,233-0,2	26 años 340kg/m ³
BERKE	11 6 0,7 0,5 0,8 2 2 0,3 0,3	<u>a/c Ca(NO₃)₂ % Microsilice</u>
		0,48 0 0
		0,48 20(4l/m ³) 0
		0,48 0 15
		0,48 20 15
		0,43 10 7,5
		0,38 0 0
		0,38 20 0
		0,38 0 15
0,38 20 15		
RAHARINAIVO	21 - 139	$t^{0,5} \cdot \ln C = \ln A - \frac{C^2}{4 \cdot D \cdot t}$
GAUTEFALL	5,3	Portland a/c = 0,5
	9,3	" a/c = 0,7
	19	" a/c = 0,9
	3,2	10% cenizas volantes a/c = 0,5
	6,5	" a/c = 0,7
	10,0	" a/c = 0,9

Autor	Coeficiente D_{Cl} $\times 10^4$ cm^2/s		OBSERVACIONES																									
JAEGERMANN	1 año	2 años	<p>CURADO 1 DIA</p> <p>$a/c = 0,75$</p> <p>0,60</p> <p>0,50</p> <p>0,40</p> <p>CURADO 3 DIAS</p> <p>$a/c = 0,75$</p> <p>0,60</p> <p>0,50</p> <p>0,40</p> <p>CURADO 7 DIAS</p> <p>$a/c = 0,75$</p> <p>0,60</p> <p>0,50</p> <p>0,40</p>																									
CLEAR (1986)	$t_c = \frac{129 X_C^{1,22}}{\frac{a}{c} [Cl^-]^{0,42}}$		Resultados experimentales en sales de deshielo																									
LUPING Y NILSSON	<p>20,5</p> <p>17,5</p> <p>5,4</p> <p>3,3</p> <p>2,4</p>		<p>Pasta de cemento (50 mm de espesor)</p> <p>Campo eléctrico de 30 voltios (8 y 24h)</p> <p>CTO. ESCOR. CENIZA A/B $Al_2O_3 + Fe_2O_3$</p> <table border="1" data-bbox="1052 1173 1357 1308"> <tr> <td>100</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0,6</td> <td>8,1</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0,6</td> <td>8,1</td> </tr> <tr> <td>70</td> <td>30</td> <td>0</td> <td>0,6</td> <td>8,79</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>50</td> <td>0</td> <td>0,6</td> <td>9,07</td> </tr> <tr> <td>70</td> <td>0</td> <td>30</td> <td>0,6</td> <td>15,57</td> </tr> </table>	100	0	0	0,6	8,1	100	0	0	0,6	8,1	70	30	0	0,6	8,79	50	50	0	0,6	9,07	70	0	30	0,6	15,57
100	0	0	0,6	8,1																								
100	0	0	0,6	8,1																								
70	30	0	0,6	8,79																								
50	50	0	0,6	9,07																								
70	0	30	0,6	15,57																								
COCHET Y JESUS	<p>1,14</p> <p>1,48</p> <p>1,55</p> <p>1,77</p> <p>1,50</p> <p>2,05</p> <p>3,05</p> <p>3,00</p>		<p>MORTEROS DE 28 DIAS ($a/c = 0,5$)</p> <p>RESISTENCIA A COMPRESION (MPa)</p> <p>POROSIDAD(mm^3/g)</p> <table border="1" data-bbox="1052 1473 1310 1693"> <tr> <td>76,2</td> <td>28,2</td> </tr> <tr> <td>67,8</td> <td>31,5</td> </tr> <tr> <td>54,6</td> <td>43,2</td> </tr> <tr> <td>56,8</td> <td>44,9</td> </tr> <tr> <td>60,6</td> <td>41,3</td> </tr> <tr> <td>47,7</td> <td>48,6</td> </tr> <tr> <td>48,0</td> <td>53,4</td> </tr> <tr> <td>51,4</td> <td>51,2</td> </tr> </table>	76,2	28,2	67,8	31,5	54,6	43,2	56,8	44,9	60,6	41,3	47,7	48,6	48,0	53,4	51,4	51,2									
76,2	28,2																											
67,8	31,5																											
54,6	43,2																											
56,8	44,9																											
60,6	41,3																											
47,7	48,6																											
48,0	53,4																											
51,4	51,2																											

Tabla XXXII

	ZONAS		
Datos de la Tabla XXXI	Marea	Salpicaduras	Atmosférica
Porcentajes D_{cl}	100%	98%	12%

Tabla XXXIII

	ZONAS	
Datos de Masó	Tracción	Compresión
Porcentajes	100%	56%

Tabla XXXIV

*Coefficiente del D_{cl} a los 2 años tomando el 100% a 1 año
(Datos Tabla XXXI)*

Curado (Días)	1	3	7
Agua/cemt.	0,75 0,6 0,5 0,4	0,75 0,6 0,5 0,4	0,75 0,6 0,5 0,4
Porcentaje	33 42 33 33	66 33 33 33	90 82 45 33

Tabla XXXV

*Coefficiente de difusión relativo considerando el 100% al
obtenido con $a/c= 0,75$*

Curado (Días)	1	3	7
Agua/cemento	0,75 0,6 0,5 0,4	0,75 0,6 0,5 0,4	0,75 0,6 0,5 0,4
1 año	100 64 36 9	100 88 68 17	100 92 68 47
2 años	100 81 36 9	100 45 34 9	100 84 34 17

Tabla XXXVI
Influencia del tiempo de curado en relación al curado durante 1 día (%)

	1 año				2 años			
	0,75	0,6	0,5	0,4	0,75	0,6	0,5	0,4
1 día	100	100	100	100	100	100	100	100
3 días	72	100	136	136	144	79	136	136
7 días	53	77	100	277	144	149	136	278

Tabla XXXVII
Influencia de la relación a/c en hormigones con escorias (%)

A/C	0,66	0,56	0,50
Escorias (%)	0 40 60	0 15 55-70	0 25 70
Porcentajes	100 17 11	44 34 11	25 8,5 11

Tabla XXXVIII
Influencia de la adición de nitrato cálcico y microsílíce en la difusión de iones cloruro (%)

A/C	0,48				0,38			
	0		20		0		20	
Ca(NO ₃) ₂	0	15	0	15	0	15	0	15
Microsílíce	0	15	0	15	0	15	0	15
%	100	7	15	4,5	18	3	18	3

Tabla XXXIX
Influencia del vibrado del hormigón en el coeficiente de difusión D_{cl} (%)

Hormigón	Vibrado	No vibrado
Portland	100	49
Puzolánico	100	54

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Diseño de la mezcla

Para la comprobación de los modelos propuestos se han elaborado varias series de probetas de mortero y hormigón de diferentes calidades (Tabla XL).

La serie I, hormigones A y B, se ha empleado para seleccionar el método de ensayo más adecuado para calcular los parámetros de los modelos propuestos.

La serie II, hormigones M, O, CS, CF, H y CS+H, han servido para la comprobación de los modelos propuestos.

La serie III la constituyen los morteros utilizados en los ensayos de penetración de iones cloruro en probetas prefisuradas y en probetas afectadas por la reacción árido-álcali (apartados IV.2.8. y IV.2.9.).

A continuación se especifica, el tipo de materiales utilizados el procedimiento de elaboración y se detalla el procedimiento experimental seguido. En general, se tuvo en cuenta la prenorma europea ENV 206 para la ejecución de los hormigones. (CEB - ENV 206, 1990).

Tabla XL: Dosificación de los hormigones empleados (Kg/m³)

HORMIGÓN	A	B	M	O	CS	CF	H	CS+H
CEMENTO CPA 55	-	-	300	395	296	296	356	296
CEMENTO I/ 45A	250	350	-	-	-	-	-	-
HUMO DE SÍLICE	-	-	-	-	-	-	40	40
CENIZAS VOLANTES (Soto de Ribera)	-	-	-	-	99	-	-	99
CENIZA VOLANTE (Gardonne)	-	-	-	-	-	99	-	-
ARENA (0-6mm)	880	840	910	885	885	885	885	885
GRAVA (6-12mm)	1110	1110	1060	1010	1010	1010	1010	1010
AGUA	172	172	130	130	130	130	130	130
PLASTIFICANTE POZZOLITH 300-N	-	-	1,276	1,276	1,276	1,276	1,276	1,276
SUPERPLASTIFICANTE RHEOBUILD 1000	-	-	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9
CONO DE ABRAMS (cm)	1	2,5	3,5	3	1	2	1	1

IV.1.2. Materiales

IV.1.2.1. Cemento

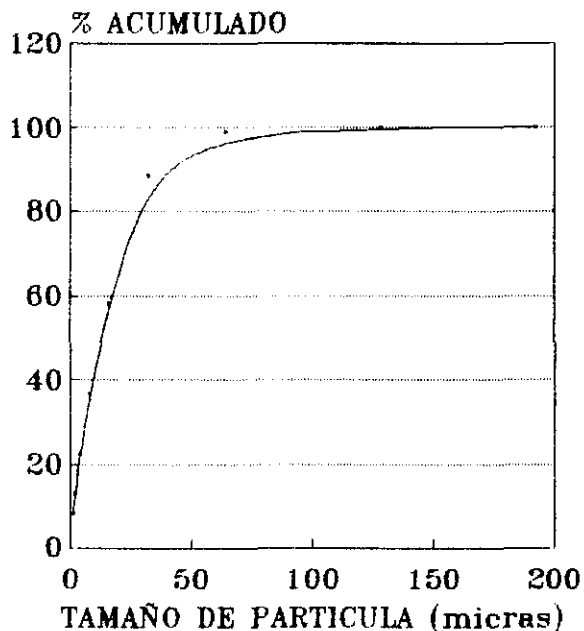
Se han empleado dos tipos de cemento: Valderribas I/45 A (pliego RC-88) y Barlin CPA 55 (NFB - 10.502) con contenido de C_3A superior al 10%, cuyas composiciones químicas, fases mineralógicas y propiedades físicas se muestran en las tablas XLI y XLII, respectivamente.

Estos cementos corresponden al tipo CE I de la prenorma europea ENV 197 partes 1 y 2 del borrador de Junio de 1989.

Las figuras 121 y 122 muestran el análisis granulométrico de los cementos utilizados.

Las figuras de la 123 a la 128 muestran los difractogramas de la pasta de cemento I/45 A a varios tiempos de hidratación, en ellos se indica la evolución de los distintos componentes cristalinos.

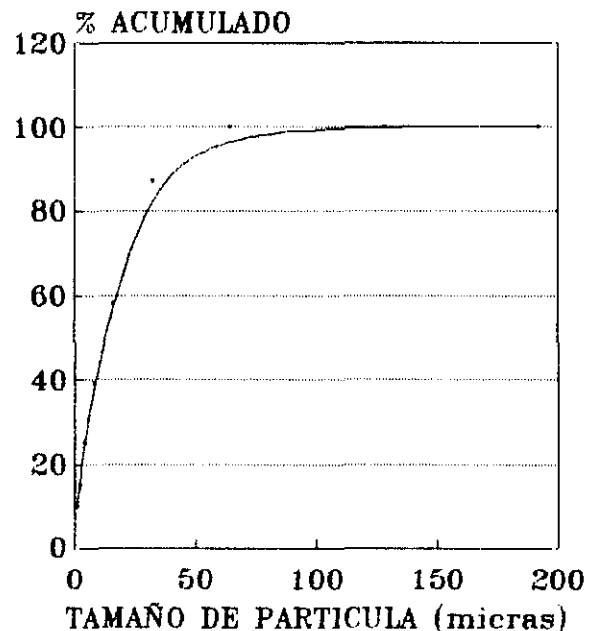
ANALISIS GRANULOMETRICO
CEMENTO I/45 A



CILAS Granulometre 715

Figura 121

ANALISIS GRANULOMETRICO
CEMENTO BARLIN



CILAS Granulometre 715

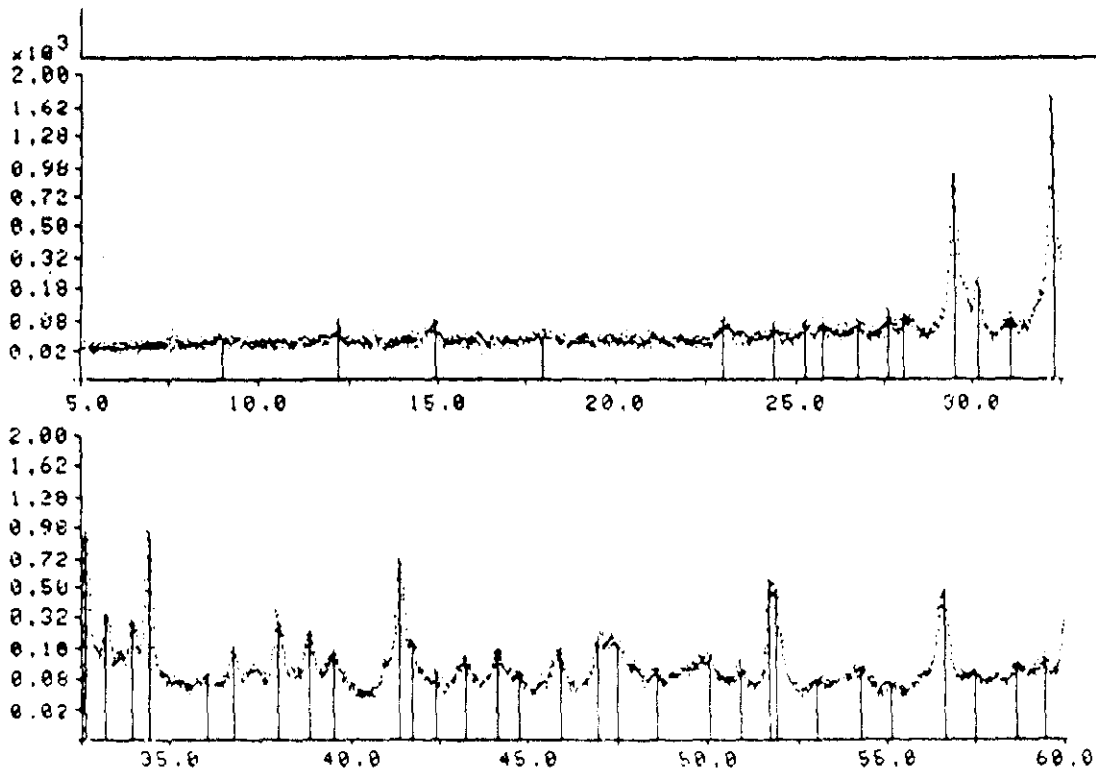
Figura 122

Tabla XLI
Características químicas y físicas del cemento I/45 A

PROPIEDADES	RESULTADOS
PROPIEDADES QUÍMICAS	
SiO ₂	18,86 %
Al ₂ O ₃	3,82 %
Fe ₂ O ₃	3,88 %
CaO	63,32 %
MgO	1,24 %
SO ₃	2,91 %
Ion cloruro	—
Pérdida al fuego	3,17 %
Residuo insoluble	1,89 %
Contenido de álcalis: Na ₂ O	0,15 %
K ₂ O	1,04 %
Composición de BOGUE	
C ₃ S	
C ₂ S	
C ₃ A	
C ₄ AF	
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	3,14 g/cm ³
Superficie específica Blaine	cm ² /gr
Finura:	
Residuo en 900 mallas	0,04 %
Residuo en 4900 mallas	0,35 %
Agujas de Le Chatelier	0,3 mm
Resistencia a compresión y flexotracción	
3 días	16 / 3 MPa
7 días	26 / 5 MPa
28 días	43 / 7 MPa
Inicio del fraguado	160 min
Final del fraguado	280 min

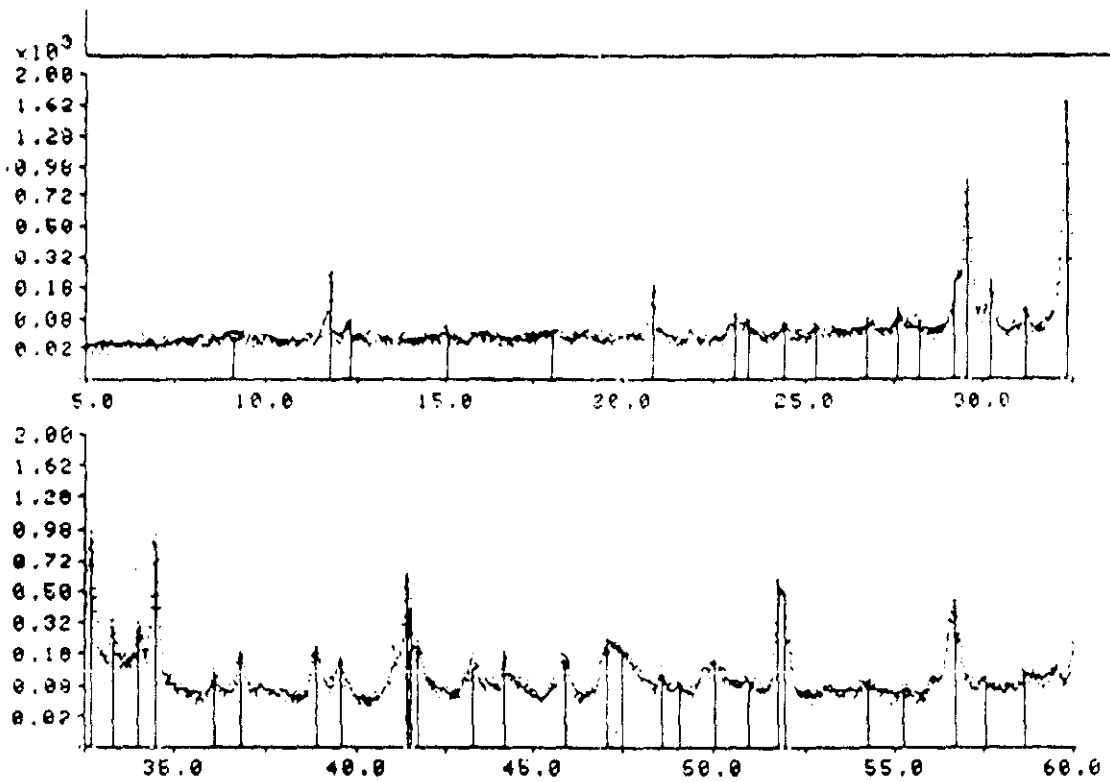
Tabla XLIII
Características químicas y físicas del cemento CPA 55

PROPIEDADES	RESULTADOS DE BOUYGUES	RESULTADOS DE ICET
PROPIEDADES QUÍMICAS		
SiO ₂	19,7 %	19,49 %
Al ₂ O ₃	5,90%	7,29 %
Fe ₂ O ₃	2,61%	2,58 %
CaO	62,20%	63,28 %
MgO	1,20%	1,08 %
SO ₃	3,27%	2,95 %
Ion cloruro	- %	0,008%
Pérdida al fuego	1,70%	1,65 %
Residuo insoluble	0,61%	0,24 %
Contenido de álcalis (como Na ₂ O equivalente)	1,01%	Na ₂ O 0,32 % K ₂ O 1,54 %
Composición de BOGUE:		
C ₃ S	60 %	
C ₂ S	11 %	
C ₃ A	11 %	
C ₄ AF	8 %	
PROPIEDADES FÍSICAS		
Densidad	3,08 g/cm ³	3,10 g/cm ³
Superficie específica Blaine	3860 cm ² /g	3207 cm ² /g
Finura:		
Residuo en 0,2 mm	%	0%
Residuo en 0,08 mm	0,80 %	1,00%
Residuo en 0,037 mm	6,30 %	9,30%
Agujas de Le Chatelier	mm	0,3 mm
Resistencia a compresión DS427		
1 día	- MN/m ²	16,3MN/m ²
2 días	36 MN/m ²	26,5MN/m ²
7 días	- MN/m ²	37,3MN/m ²
28 días	51 MN/m ²	52,2MN/m ²
Tiempo de fraguado (Ensayo de Vicat)		
Inicio	137 min	100 min
Final	168 min	165 min
Demanda de agua (EN 196.3)		
		30,0%
Calor de hidratación (Método Langavant) (UNE 80-118-86) (NF P 15-436)		
1 día		87,5 J/g
2 días		91,0 J/g
3 días		92,0 J/g



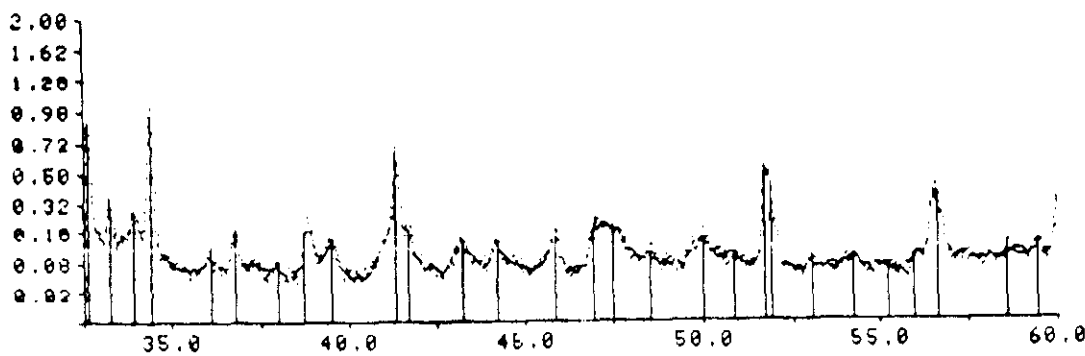
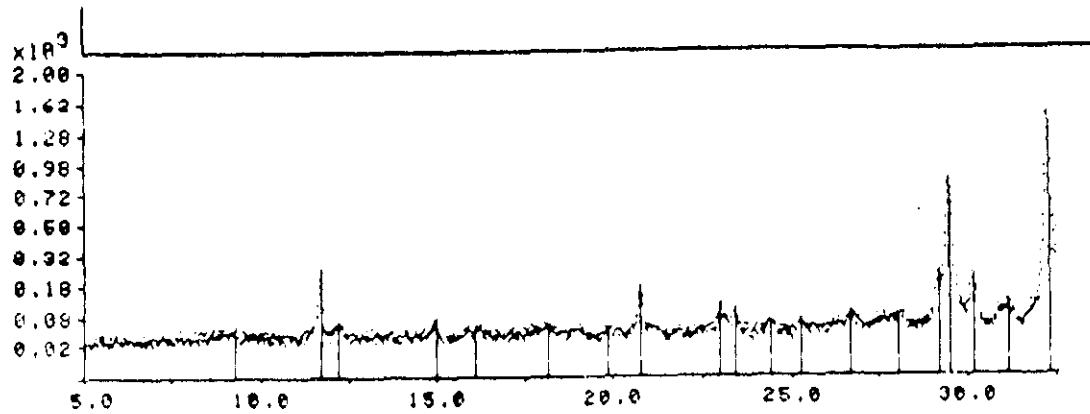
DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DEL CEMENTO ANHIDRO

Figura 123



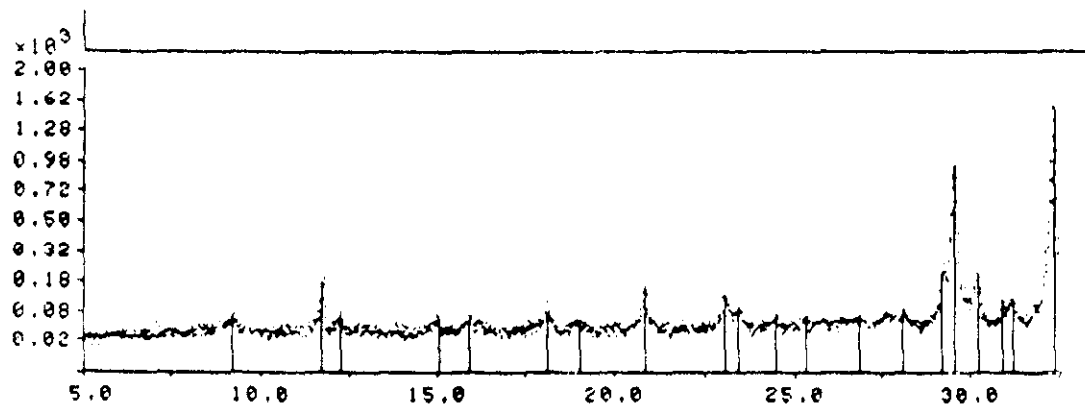
PASTA DE CEMENTO HIDRATADA (30 minutos)

Figura 124



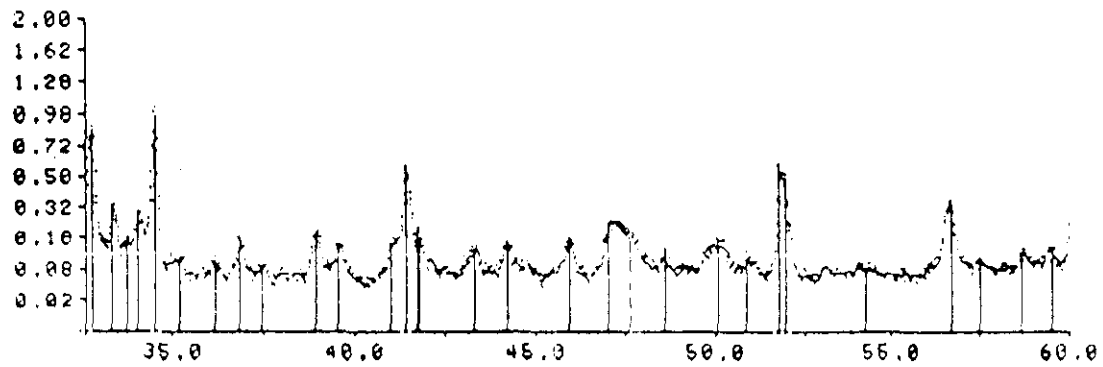
PASTA DE CEMENTO HIDRATADA (60 minutos)

Figura 125



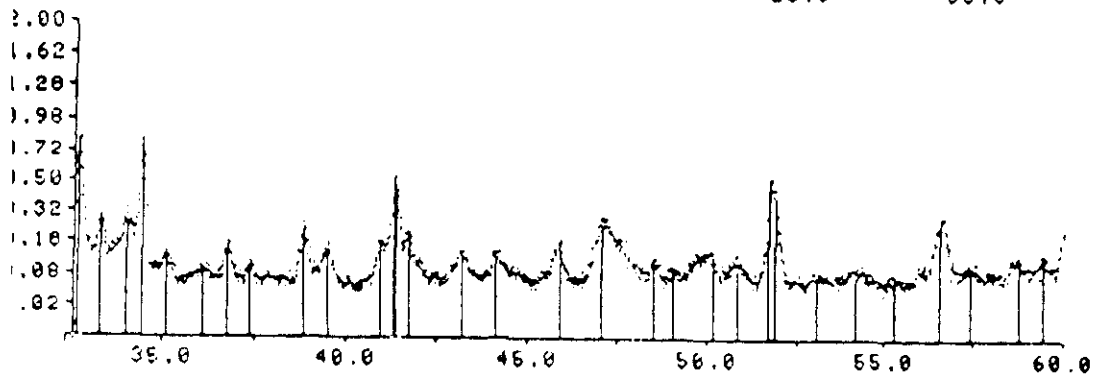
PASTA DE CEMENTO HIDRATADA (180 minutos)

Figura 126



PASTA DE CEMENTO HIDRATADA (300 minutos)

Figura 127



PASTA DE CEMENTO HIDRATADA (360 minutos)

Figura 128

IV.1.1.2. Arena

En la fabricación de probetas de mortero se empleó arena silíceo normalizada de Segovia, que cumple las especificaciones de la norma UNE 80.101/88, cuya granulometría viene dada en la figura 129.

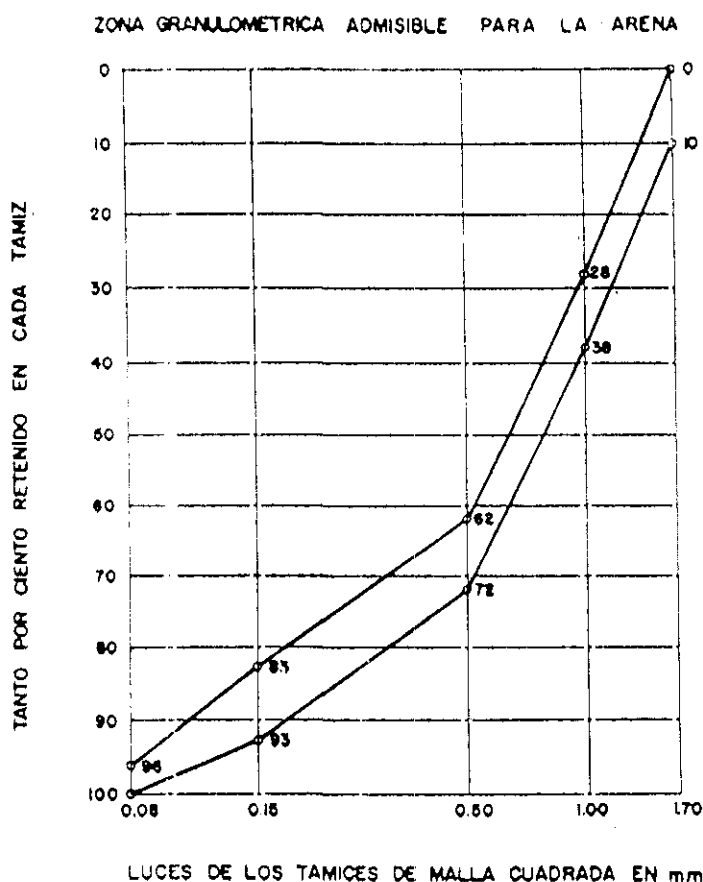


Figura 129

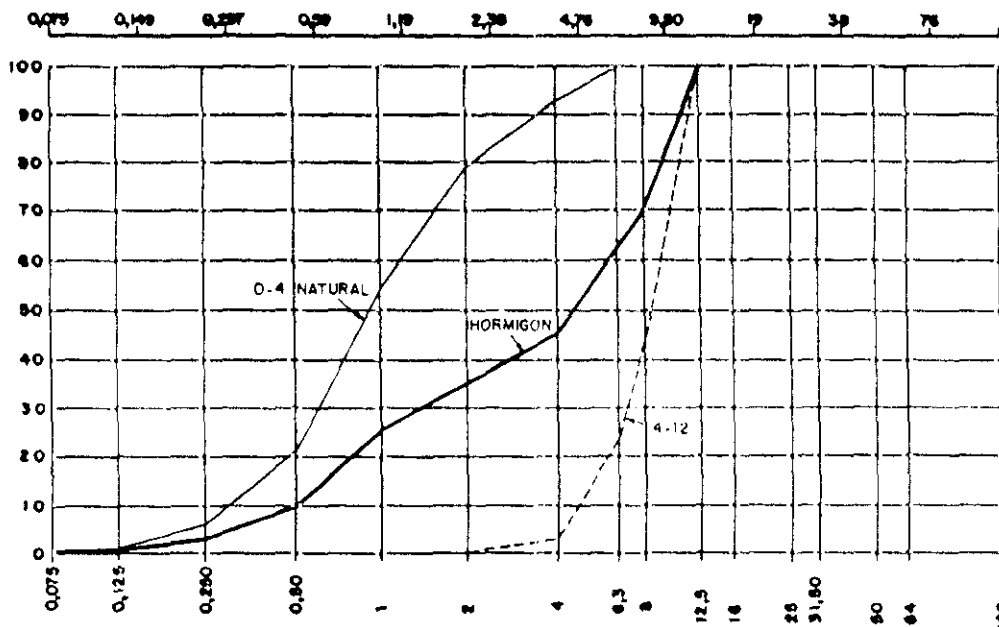
Para la realización de hormigones se empleó arena silíceo (0-4 mm), gravilla (4-8 mm) y grava (8-12 mm), siendo estos últimos áridos silíceos de machaqueo.

Las curvas granulométricas correspondientes a estos áridos relativos a cada hormigón en particular vienen dadas en las figuras 130 (serie I) y 131 (serie II).

Todos estos áridos cumplieron los requisitos mínimos de coeficiente de forma (UNE 7.238), contenido de materia orgánica (UNE 7.082), arcillosa (UNE 7.133) e iones cloruro (EH-91). Asimismo, se estudió su reactividad potencial frente a los álcalis (UNE 7.137).

CURVAS GRANULOMETRICAS

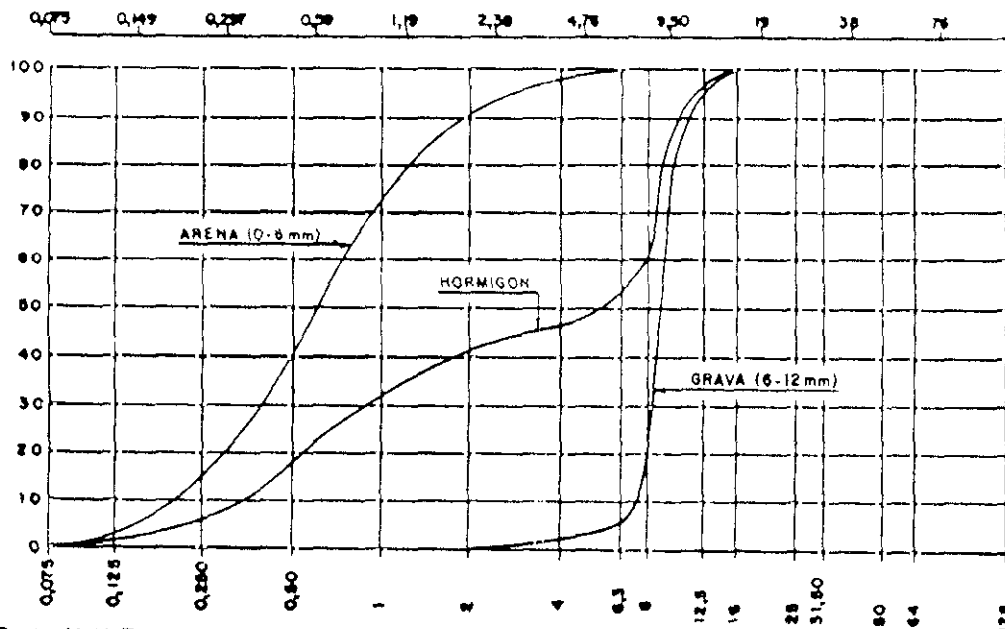
Serie A. S.T.M.



Serie U. N. E.

Figura 130

Serie A. S.T.M.



Serie U. N. E.

Figura 131

Los compuestos mineralógicos determinados por difracción de rayos X son:

- En la arena: Cuarzo-alfa = α - SiO₂
Moscovita = $KAl_2(Si_3Al)O_{10} \cdot (OH, F)_2$
- En la grava: Cuarzo-alfa
Moscovita
Albita baja = $NaAlSi_3O_8$

Un árido es potencialmente activo frente a los álcalis cuando se da alguno de estos dos casos:

- a) Cuando $R > 70$ y $SiO_2 > R$
- b) Cuando $R < 70$ y $SiO_2 > 35 + 0,5 R$

En la tabla XLIII se muestran los resultados de reactividad árido-álcali obtenidos.

Tabla XLIII

	SiO ₂ soluble mmol/l	Reducción de la alcalinidad mmol/l	Reactividad potencial
ARENA	15.984	2,71	NO TIENE
GRAVA	11.988	0,00	NO TIENE

El equivalente de arena resultó ser de 88 (UNE - 83.131/87), siendo 80 el valor recomendado por la EH-91, para ambientes del tipo III (industriales o marinos). El coeficiente de forma de la grava es de 0,30.

IV.1.1.3. Agua de amasado

El agua de amasado en todos los casos fue agua potable de Madrid suministrada por el Canal de Isabel II, la cual cumplió en todo momento con la normativa española (UNE 7.234, 7.131, 7.178, 7.132, 7.235). Este agua no contenía constituyentes perjudiciales en una cantidad suficiente como para afectar al fraguado, endurecimiento o durabilidad del hormigón, o provocar la corrosión de la armadura.

IV.1.1.4. Adiciones

Las adiciones utilizadas fueron dos cenizas volantes y humo de sílice (Condensil SD 92).

El humo de sílice empleado fue uno danés suministrado por G.M.I.C. , cuyas propiedades químicas y físicas se presentan en la tabla XLIV y figura 132.

Se utilizaron dos tipos de cenizas volantes, una con bajo contenido de CaO (Soto de Ribera) y otra con elevado contenido (Gardonne). Sus propiedades químicas y físicas se muestran en las tablas XLV y XLVI y figuras 133 y 134.

Tabla XLIV
Humo de sílice

PROPIEDADES	RESULTADOS DE BOUYGUES (CEBTP)	RESULTADOS DE ICET
PROPIEDADES FÍSICAS		
Densidad	- g/cm ³	2,23 g/cm ³
Densidad aparente	0,61 g/cm ³	0,4275 g/cm ³
Residuo en 0,001 mm	20,00 %	-
Residuo en 0,005 mm	10,00 %	-
Residuo en 0,040 mm	0,10 %	-
PROPIEDADES QUÍMICAS		
Pérdida al fuego	- %	2,27 %
SiO ₂	94,17 %	96,08 %
Residuo insoluble	- %	0,12 %
Al ₂ O ₃	0,30 %	0,00 %
Fe ₂ O ₃	0,23 %	0,10 %
MgO	0,50 %	0,55 %
CaO	0,50 %	0,85 %
SO ₃	0,35 %	0,00 %
K ₂ O	0,80 %	1,63 %
MnO	- %	0,01 %
Na ₂ O	0,60 %	0,28 %
Ion cloruro	- %	0,008 %
Carbono	2,9 %	- %

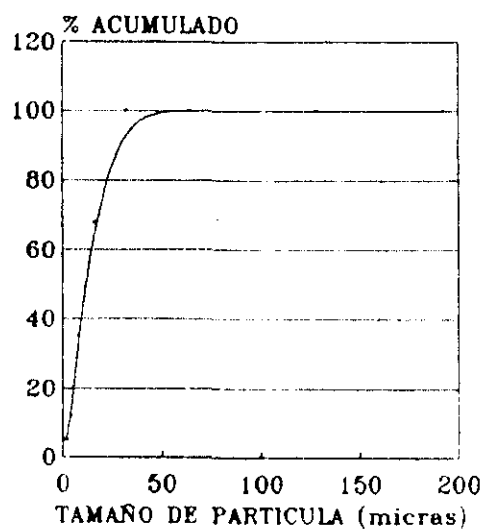


Figura 132

Tabla XLV
Ceniza Gardonne

PROPIEDADES	RESULTADOS DE ICGET
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	2,82 g/cm ³
Densidad aparente	1,135 g/cm ³
Demanda de agua (EN 196.3)	24 %
Finura	
Residuo en 0.050 mm	10,80 %
Residuo en 0.080 mm	10,40 %
Residuo en 0.090 mm	9,40 %
PROPIEDADES QUÍMICAS	
Pérdida al fuego	1,42%
SiO ₂	18,74%
Residuo insoluble	0,02%
Al ₂ O ₃	10,22%
Fe ₂ O ₃	4,78%
MgO	1,81%
CaO	52,95%
SO ₃	8,41%
K ₂ O	1,20%
MnO	0,07%
Na ₂ O	0,24%
Cl	0,012%
	Existe CaO libre

Tabla XLVI
Ceniza Soto de Ribera

PROPIEDADES	RESULTADOS DE BOUYGUES	RESULTADOS DE ICCET
PROPIEDADES FÍSICAS		
Densidad	2,02 g/cm ³	2,05 g/cm ³
Superficie específica Blaine	1850 cm ² /g	2230 cm ² /g
densidad aparente	- g/cm ³	0,92 g/cm ³
Demanda de agua (EN 196.3)	- %	
Finura		
Residuo en 0.050 mm	- %	25,60 %
Residuo en 0.080 mm	- %	49,59 %
Residuo en 0.090 mm	0,26 %	32,90 %
PROPIEDADES QUÍMICAS		
Pérdida al fuego	1,58%	
SiO ₂	50,46%	
residuo insoluble	0,38%	
Al ₂ O ₃	30,08%	
Fe ₂ O ₃	7,57%	
MgO	1,67%	
CaO	3,14%	
SO ₃	0,41%	

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO
CENIZA GARDONNE

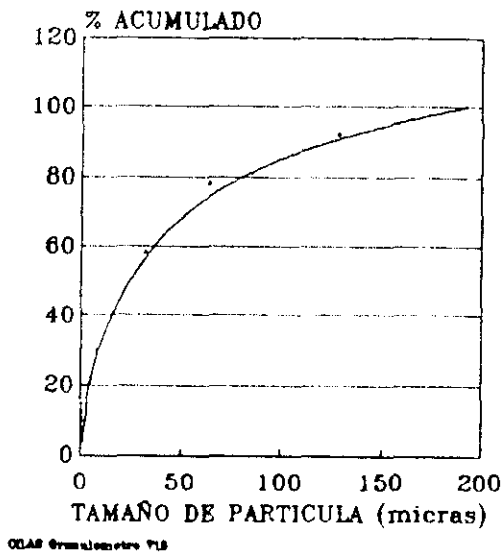


Figura 133

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO
CENIZA SOTO DE RIBERA

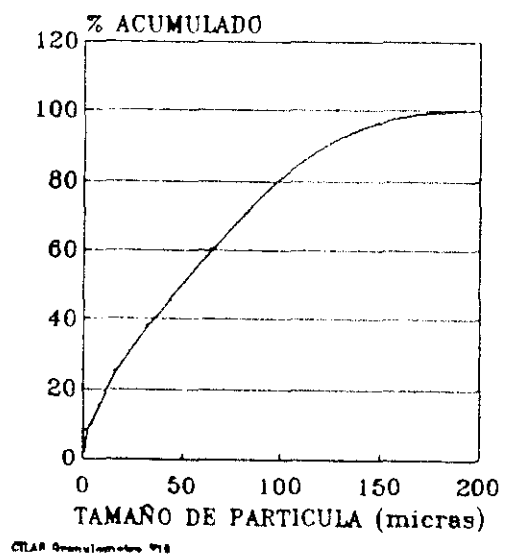


Figura 134

IV.1.1.5. Aditivos

Los aditivos empleados en los hormigones han sido un agente plastificante (Pozzolith 300-N), un superfluidificante de base polimérica sulfonada (Rheobuild 1000) y un hiperfluidificante de base polimérica de naftalénsulfonatos (Rheobuild 2000).

Todos estos productos son de uso comercial y se han empleado siguiendo las recomendaciones del fabricante.

IV.1.1.6. Aceros

En los ensayos en los que se utilizó acero con un contenido de carbono del 0,72%, éste era corrugado de 6 mm de diámetro medio y 80 mm de longitud. El diámetro equivalente en cada acero se calculaba de la siguiente forma:

$$D_e = 1,28 \sqrt{\frac{m}{L}} \quad \text{Ec. [154]}$$

y la superficie expuesta a la corrosión:

$$S = \pi D_e l \quad \text{Ec. [155]}$$

siendo:

- De = Diámetro equivalente (cm).
- m = Masa de acero (Kg).
- L = Longitud total del acero (m).
- l = Longitud expuesta del acero (cm).
- S = Superficie de ataque (cm²).

Todos los aceros se limpiaban con una disolución 1:1 de HCl conteniendo 3 gr/l de urotropina ((CH₂)₆N₄ - Hexametilentetramina) y luego se sometían a un baño de acetona, a la vez que se aplicaban ultrasonidos. Posteriormente, eran secados en corriente de aire caliente (30° C) y pesados.

IV.1.1.7. Fibras

Las fibras empleadas son monofilamentos de polipropileno con las propiedades físicas mostradas en la tabla XLVII.

Tabla XLVII

PROPIEDADES FÍSICAS	VALORES MEDIOS
LONGITUD	19 mm
DENSIDAD	0,9 g/cm ³
PUNTO DE FUSIÓN	160°C - 170°C
PUNTO DE IGNICION	590°C
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y TÉRMICA	BAJA
RESISTENCIA A TRACCIÓN	0,56 - 0,77 kN/mm ²
MODULO DE YOUNG	3,5 kN/mm ²

IV.1.2. Procedimiento de elaboración

La mezcla y amasado de los morteros se realizó conforme a la norma UNE 80.101; mientras que los hormigones se amasaron en una hormigonera de eje horizontal de 40 litros de capacidad óptima. En todos los casos se tuvieron en cuenta las recomendaciones para la producción de hormigones del punto 9 de la prenorma europea ENV 206:1990.

La compactación de los hormigones se realizó en tres capas sobre una mesa vibradora, siendo el tiempo de vibrado siempre inferior a un minuto. La figura 135 muestra la variación de humedad y temperatura de la sala de amasado y enmoldado durante la fabricación de las probetas.

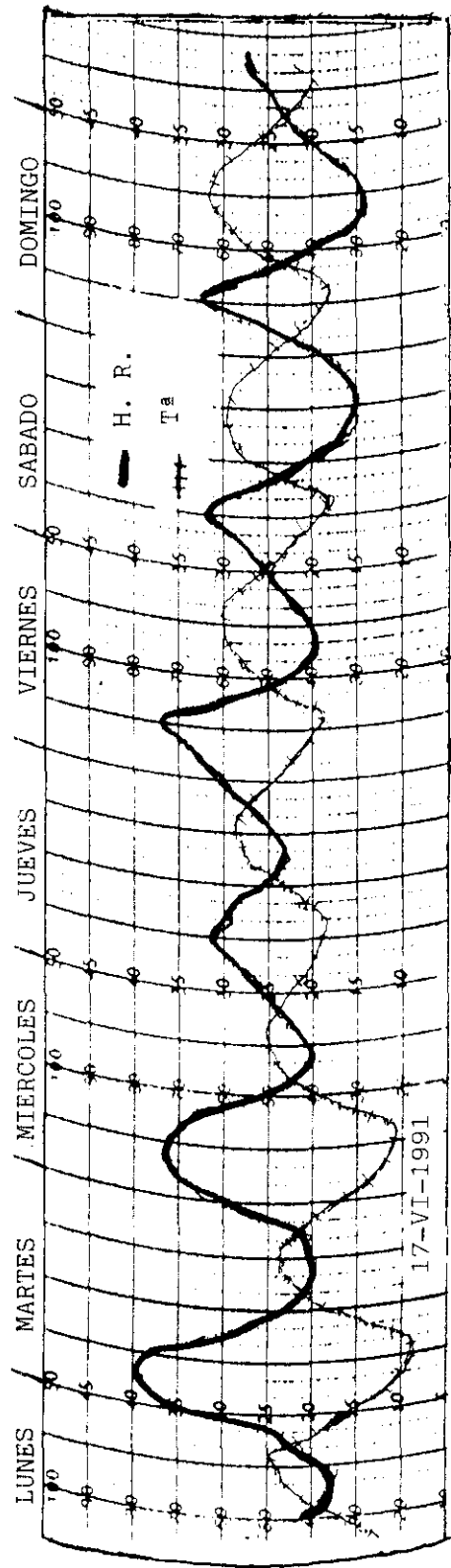
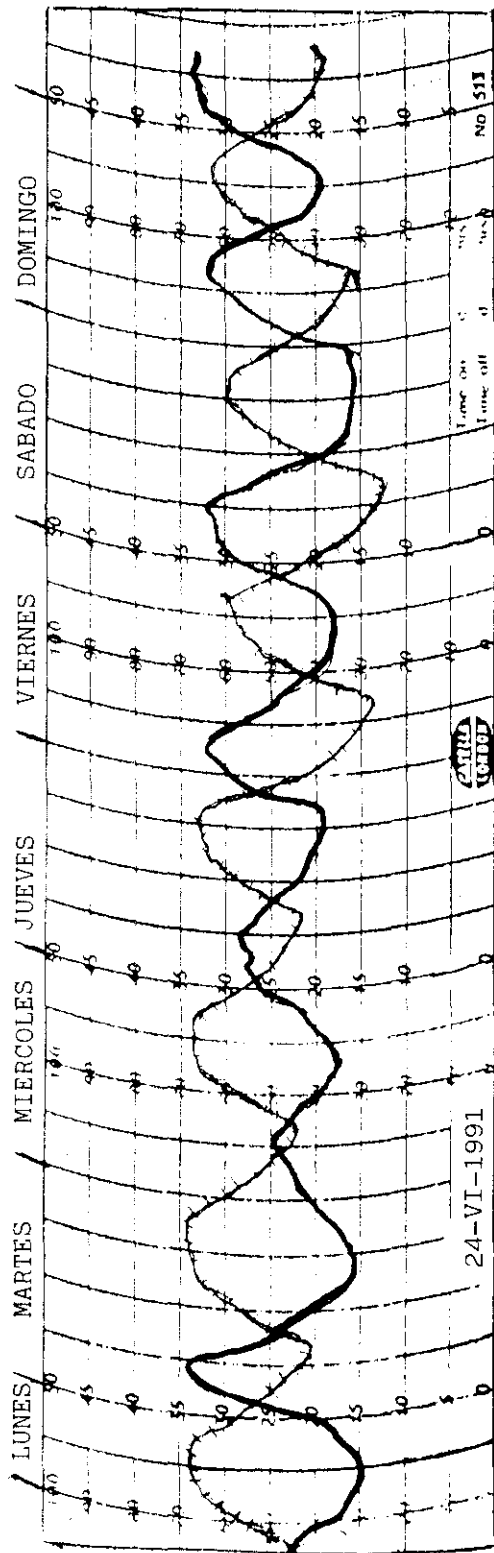


Figura 135

IV. 2. Método experimental

IV.2.1. Resistencia a compresión

La resistencia a compresión se ha estudiado en probetas cilíndricas de hormigón de dimensiones \varnothing 150 x 300 mm curadas durante 28 días bajo agua, según el método de ensayo indicado en la norma UNE 83.304/84.

Las dosificaciones de los hormigones ensayados se exponen en la Tabla XL.

IV.2.2. Permeabilidad a los gases

Para estos ensayos las probetas se curaron durante 28 días bajo agua y, antes de ser ensayadas, se acondicionaron en ambiente de laboratorio hasta llegar a peso constante.

IV.2.2.1. Permeabilidad al CO₂

Se han efectuado ensayos de carbonatación natural y acelerada. La carbonatación natural se ha realizado en el interior del laboratorio ($25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ y 50 ± 5 de humedad relativa), mientras que la carbonatación acelerada se hizo en una cámara con el 5% ó 100% de CO₂, en la que se intentó mantener una humedad en torno al 60% .

En ambos casos el seguimiento de la profundidad del frente de carbonatación se realizó partiendo una probeta, (a cada edad ensayada) y rociando la superficie fracturada con fenolftaleína.

Los frentes de carbonatación se representaron posteriormente, en función del tiempo. Los hormigones que se sometieron a carbonatación son todos los que se presentan en la Tabla XL.

IV.2.2.2. Permeabilidad al aire

Con los hormigones denominados A y B (Tabla XL) se fabricaron probetas \varnothing 150 x 300 mm y se curaron también durante 28 bajo agua. Posteriormente, se cortaron en secciones circulares de \varnothing 150 x 30 mm, y se dejaron secar en ambiente de laboratorio durante 7 días. Después, se pintaron con resina epoxídica comercial dejando libre una área de paso de \varnothing 70 mm, de esta forma, se asegura un flujo unidireccional del gas a través de la probeta. Antes del ensayo, una serie de probetas se mantuvieron en una estufa a 40°C durante 24 horas, dejándolas luego enfriar en un desecador con gel de sílice; mientras que otras probetas se ensayaron sin este precondicionado final.

La figura 136 muestra un esquema del equipo empleado. El compresor proporciona aire con una presión superior a la de ensayo, por lo que la presión de 1320 mm de mercurio se regula con una electroválvula acoplada a un presurímetro de columna de mercurio. El aire con la presión adecuada se recoge en el depósito superior, y después de atravesar la probeta pasa por el depósito inferior recogiendo finalmente en el caudalímetro. Con un dispositivo basado en el principio de Arquímedes, y con ayuda de un manómetro de columna de agua se asegura que la presión de salida de los gases sea de una atmósfera.

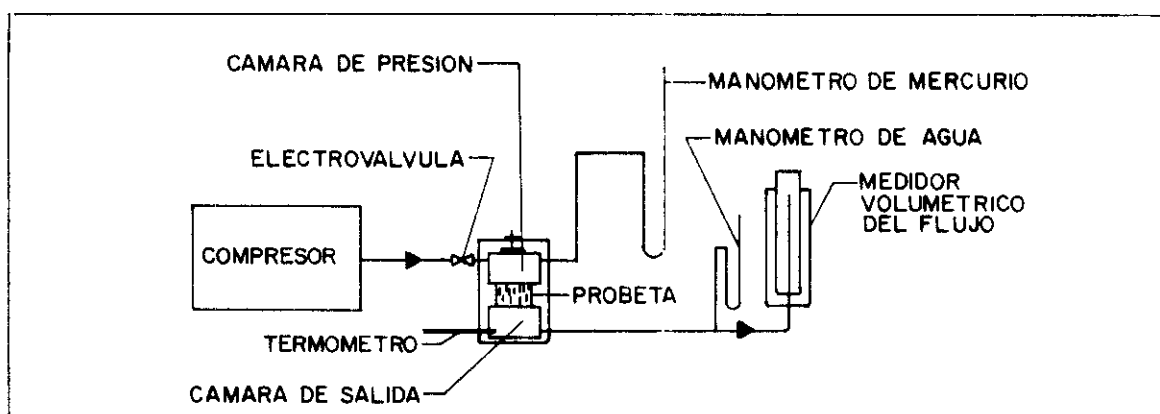


Figura 136

IV.2.3. Absorción capilar de agua

En la realización de este ensayo se siguieron dos métodos distintos, el primero está basado en la norma suiza SIA 162/1 (Torrent y Jornet, 1991), mientras que el segundo se corresponde con la norma sueca (Fagerlund, 1982).

En el primer método, las probetas empleadas presentaban un área circular con 75 mm de diámetro y una altura de 75 ó 150 mm, según el ensayo. Se curaron 28 días bajo agua y, antes del ensayo, fueron secadas a 50°C durante 6 días; y posteriormente, se dejaron enfriar en un desecador con gel de sílice durante un día.

Para el segundo método se elaboraron probetas prismáticas de 200 x 200 x 400 mm, que fueron curadas bajo agua durante 28 días. Más tarde, fueron cortadas transversalmente en dos mitades, y se dejaron secar hasta peso constante en ambiente de laboratorio (60%H.R.; 25±5°C; 120 días).

Para la realización de los dos tipos de ensayo se introdujeron las probetas en una balsa con agua cuyo nivel, sobre la base de la probeta, era de 5 mm. Se pesaron las probetas a lo largo del tiempo obteniéndose una función del tipo $p = f(t)$. En el caso de la norma suiza se obtuvieron los coeficientes de absorción de agua a_3 y a_{15} según la fórmula [51].

En el caso del método sueco se calculó el tiempo en el cual se saturan los poros capilares a partir del punto de inflexión que se produce en la función $p = f(t^{0.5})$ (Apartado III.3.4.5.).

IV.2.4. Absorción capilar de disoluciones conteniendo iones cloro (I)

La fabricación y curado de las probetas es idéntica que el apartado anterior. En este caso únicamente se siguió el método de la norma suiza SIA 162/1, descrito anteriormente.

La disolución empleada contenía cloruro sódico (0,5M). A los 15 días de ensayo, las probetas fueron cortadas en rodajas, en las cuales se analizó su contenido del ion cloruro mediante fluorescencia de rayos X, con el fin de obtener el perfil de concentración de estos iones en función de la altura de la probeta.

IV.2.5. Ciclos de inmersión en una disolución de cloruro sódico y secado

Las probetas se fabricaron con los hormigones A y B conteniendo un acero corrugado en el interior que estaba pintado con resina epoxídica comercial excepto el área expuesta al ataque.

Asimismo, fue protegido con una lámina de polietileno a fin de evitar su corrosión prematura durante el curado de 28 días bajo agua.

Inmediatamente después del curado se introdujeron las probetas en un recipiente conteniendo cloruro sódico (0,5M), y se iniciaron los ciclos de inmersión durante 6 días, y secado en corriente de aire a 40°C durante 24 horas.

Se midió la Resistencia de Polarización del acero embebido a lo largo del tiempo y se calculó la I_{corr} con el fin de detectar el inicio de la corrosión debida a la penetración de cloruros. Finalmente, se analizó el contenido del ion cloruro, en las partes superior e inferior de la probeta, por fluorescencia de rayos X.

IV.2.6. Absorción de iones cloro (I) por hormigones conservados en cámara de niebla salina

La fabricación y preparación de las probetas para la realización de este ensayo es idéntica a la descrita en el apartado 4.2.5.5.

Este ensayo consiste en introducir las probetas que se van a estudiar en una cámara como la mostrada en la figura 137, en la cual se crea un ambiente salino al vaporizar una disolución al 5% en peso de cloruro sódico, manteniendo la temperatura a 35°C.

Se tomaron medidas de la Resistencia de Polarización del acero embebido, y se calculó la intensidad de corrosión. Cuando se comprobó que se había iniciado la corrosión del acero, se analizó el contenido de cloruros en la parte superior e inferior de las probetas.

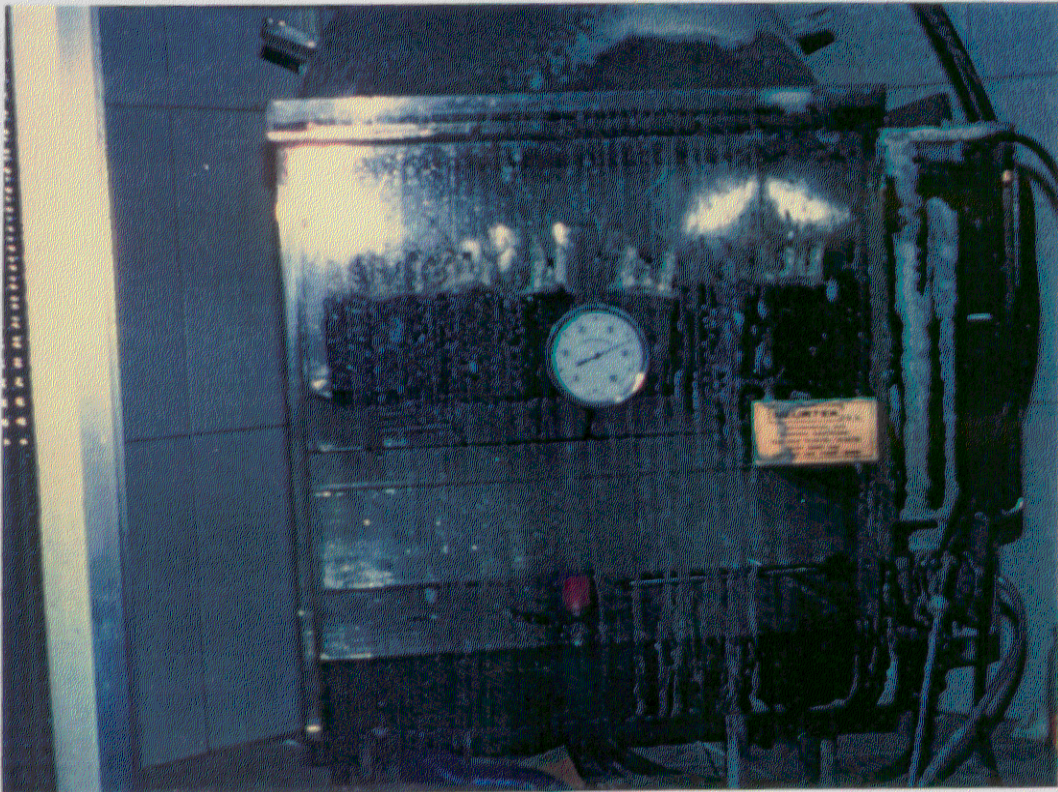


Figura 137

IV.2.7. Penetración de iones cloruro desde un depósito situado sobre la probeta de hormigón (ESTADO NO ESTACIONARIO)

Los hormigones empleados en este ensayo, todos los que aparecen en la tabla XL, fueron curados bajo agua durante 28 días. Posteriormente, se mantuvieron en el ambiente del laboratorio hasta que se llegó a un peso constante. Una vez conseguido, la probeta se pintó con resina epoxi, dejando únicamente un área circular de 70 mm de diámetro expuesta a la disolución de cloruro sódico.

El ensayo consiste en situar sobre la probeta de \varnothing 150 x 100 mm, un recipiente conteniendo una disolución de cloruro sódico (0,5 M), que permite el contacto continuo entre la disolución y el hormigón (figura 138).

La penetración del ion cloruro en las probetas se debe a un proceso de difusión y a la fuerza impulsora debida a la gravedad. En este caso, el proceso de difusión es el dominante como consecuencia de la baja permeabilidad de las probetas y al gradiente hidráulico tan pequeño que actúa (40 mm de agua).

A lo largo del tiempo se midió el contenido del ion cloruro en la balsa.

Al final del ensayo, la probeta de hormigón se corta en secciones circulares y se analizó el contenido de iones cloruro por difracción de rayos X.

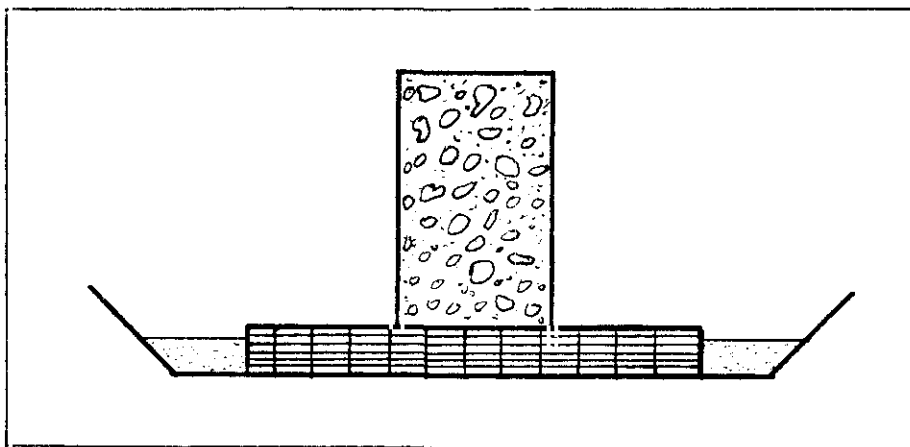


Figura 138

IV.2.8. Estudio de la penetración del ion cloruro en probetas prefisuradas. ENSAYO DEL ANILLO

Se estudiaron diferentes dosificaciones de morteros con la intención de conseguir distintos tipos y niveles de fisuración. La Tabla XLVIII presenta las dosificaciones empleadas. Se utilizó fibra de polipropileno para controlar la propagación de las fisuras (apartado IV.1.1.7.).

El mortero se amasó en un recipiente de plástico con una paleta de goma. Se enmoldó en unos cilindros de plástico de dimensiones ϕ 150 x 50 mm, con un núcleo cúbico central rígido de 70 mm de lado. En los vértices y en una cara lateral se colocaron aceros corrugados que previamente habían sido encintados de la forma descrita en el apartado IV.1.1.6.

Una vez refrentada la cara superior se expuso a una corriente de aire caliente (40°C) durante 8 horas.

A partir de la segunda o tercera hora de ensayo, se observó la formación de fisuras, debidas a la retracción en estado plástico del material estudiado.

Después de 24 horas se midió la longitud y anchura de las fisuras que, como era de esperar, aparecieron en la capa de mortero situada sobre los aceros. Este dato se contrastó con las medidas de potencial y de resistencia de polarización de los aceros embebidos.

El ensayo consistió rociar periódicamente la parte superior de la probeta con una disolución de cloruro sódico (0,5 M).

TABLA XLVIII

MORTERO	CEMENTO I / 45 A	ARENA NORMALIZADA	AGUA	% VOL. FIBRAS DE POLIPROPILENO
A	1	0,5	0,25	0
B	1	0,5	0,26	0,2
C	1	2	0,26	0
D	1	0,5	0,50	0
E	1	0,5	0,50	0,5

IV.2.9. Estudio del período de iniciación de la corrosión en morteros afectados por la reacción árido-álcali.

Para estos ensayos se prepararon dos tipos de probetas prismáticas de mortero de 25,4 x 25,4 x 304,8 mm y 20 x 55 x 80 mm, con una única dosificación de relación cemento/arena = 0,5 y agua/cemento = 0,48. La cantidad de agua empleada se calculó conforme a la norma ASTM C109, según indica la norma ASTM C227-81, obteniéndose un escurrimiento de 112 mm. El árido silíceo reactivo fue uno danés.

La probetas se amasaron en un recipiente de plástico con una paleta de goma. Se compactaron en dos capas y se mantuvieron 48 horas a 20°C y 95% de humedad relativa, hasta ser desmoldadas. A continuación, se sometieron a los diferentes medios de ensayo.

Las probetas de 25,4 x 25,4 x 25,4 mm llevaban unos comparadores metálicos en sus extremos que permitían poder registrar la variación de tamaño de la probeta a lo largo del tiempo. Los medios de conservación a los que fueron sometidas fueron:

- Tres probetas se mantuvieron al 100% de humedad relativa y 40°C.
- Tres probetas estuvieron inmersas en una disolución de cloruro sódico (0,5 M). Las temperaturas de conservación fueron 25°C y 40°C.

Las dos probetas de 20 x 55 x 80 mm contenían dos aceros corrugados embebidos cada una, en los que se medía su potencial de corrosión, caída óhmica, resistencia de polarización e intensidad de corrosión. La primera probeta, A, se conservó continuamente al 100 % de humedad relativa y 40°C, mientras que la segunda, B, estuvo 33 días en las mismas condiciones y, posteriormente, se sumergió en una disolución de cloruro sódico 0,5 M, hasta el final del ensayo.

Igualmente, se midieron las variaciones de peso de todas las probetas en función del tiempo.

V. RESULTADOS

V.1. Resistencia a compresión

La Tabla XLIV y la figura 139 muestran los valores medios de las resistencias a compresión a 28 días de los hormigones A y B, de la primera fase de ensayos empleados para seleccionar los métodos experimentales más adecuados, y de los hormigones de la segunda fase (O, M, CS, CF, H, CS+H). Junto con estos valores se presenta la desviación estándar.

Tabla XLIV

HORMIGÓN	A	B	M	O	CS	CF	H	CS+H
RESISTENCIA A COMPRESIÓN A 28 DÍAS (MPa)	17	28	32	44	31	39	45	58
σ_n	0,6	6	21	16	5	3	79	3
σ_{n-1}	0,8	8	30	22	7	5	111	4

En los apartados siguientes se correlacionará esta propiedad con la permeabilidad al aire, la resistencia a la carbonatación y la porosidad.

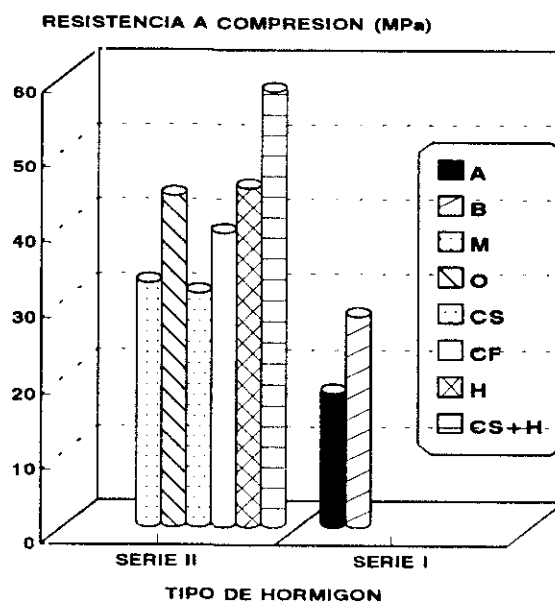


Figura 139

V.2. Permeabilidad al aire

Las figuras 140, 141 y 142 muestran los coeficientes de permeabilidad al aire para los hormigones estudiados en la primera fase (A y B), segunda fase (M, O, CS, CF, H, CS + H), y ambas series juntas, respectivamente. Estos han sido obtenidos aplicando aire seco a una presión de 1320 mmHg ó 500 mmHg, en probetas con o sin preacondicionado. Como se recordará este consistía en mantener la probeta durante 24 horas a 40°C antes de ser ensayada.

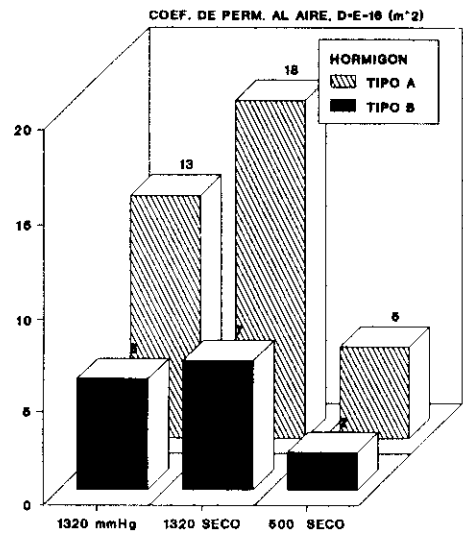
A título de ejemplo, se comparan en la tabla XLV estos valores denominados D con los coeficientes de permeabilidad al aire, K ($m^2 \times 10^{-16}$), calculados a partir de los datos de resistencia a compresión a 28 días f_c (MPa) empleando la ecuación [156], obtenida a partir de los datos de la figura 160.

$$K = 7,5 e^{-0,06 f_c} \quad \text{Ec. [156]}$$

Tabla XLV

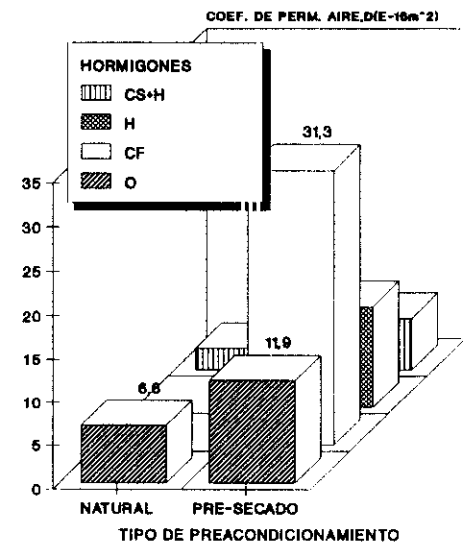
HORMIGON	f_c' (MPa)	K (m^2) . 10^{-16} CALCULADO	D (m^2) . 10^{-16} EXPERIMENTAL
M	32	1,1	392,2
O	44	0,5	11,9
CS	31	-	-
CF	39	0,7	31,3
H	45	0,5	11,6
CS+H	58	0,2	5,9
A	17	2,5	13
B	28	1,0	6

Los datos calculados mediante la citada ecuación [156] no se corresponden con los hallados experimentalmente. El error es superior al 100 % en todos los casos. Esta discordancia se ha atribuido a que el preacondicionado de las probetas empleadas para obtener los resultados de la figura 84 y las nuestras ha sido distinto. Como ya se mencionó anteriormente, en la permeabilidad al aire influye enormemente el contenido de humedad de la probeta mientras que en la resistencia a compresión es menos importante.



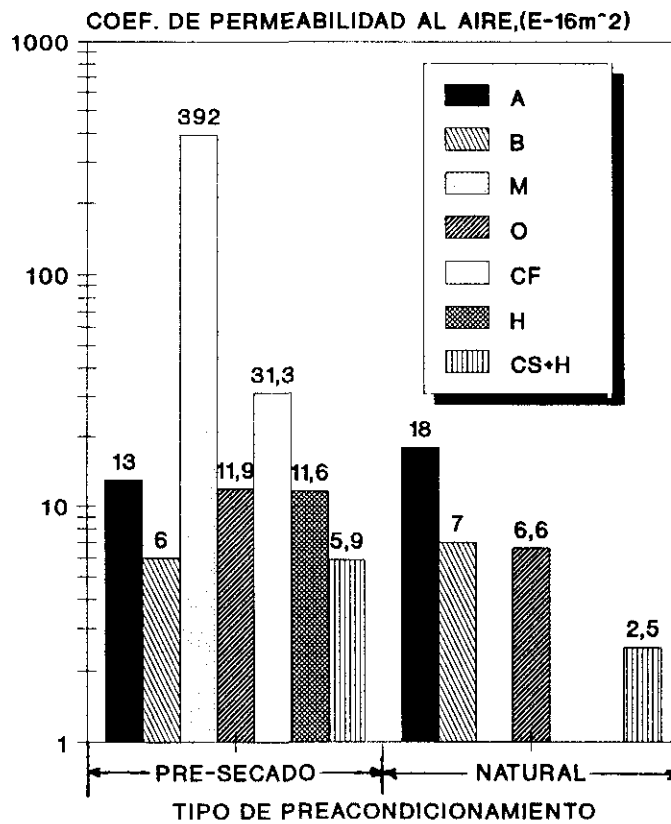
TH.EX.2

Figura 140



•R.3_TH

Figura 141



•R.4_TH

Figura 142

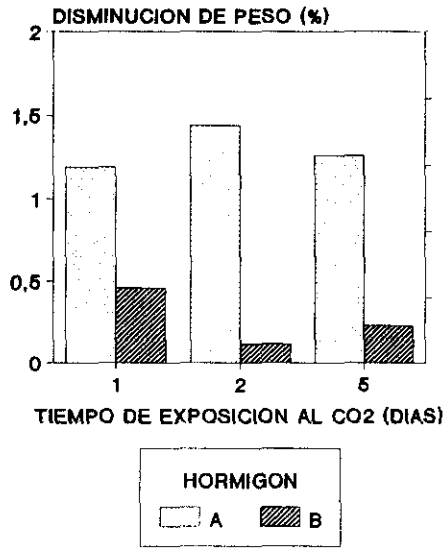
V.3. Carbonatación

Los hormigones A y B se dejaron en ambiente de laboratorio hasta peso constante, antes de la carbonatación acelerada al 100 % de CO₂; esta variación de peso se muestra en la figura 143. Posteriormente, estas mismas probetas se carbonataron al 100% de CO₂ durante 1, 2 ó 5 días; la evolución de su peso se presenta en la figura 144.

Se comprobó que el secado es mayor en las probetas con un menor contenido de cemento, A. Esto es lógico si tenemos en cuenta que tiene una relación agua/cemento mayor y, por lo tanto, es más poroso. De este modo, hay una cantidad de agua evaporable retenida en los poros más elevada. Hay que mencionar que la diferencia de peso por evaporación en las probetas del mismo tipo es muy pequeña. Por otra parte, se registra un descenso de peso a los dos días de carbonatación como consecuencia de que la evaporación del agua de la superficie de las probetas es más intensa que la reacción de carbonatación, hallándose ésta a su vez impedida por la existencia de una película de agua sobre la probeta. Esta situación cambia y a los 5 días de carbonatación se obtiene un aumento global de peso ya que el agua superficial se ha eliminado y, en consecuencia, el proceso de carbonatación se ha incrementado.

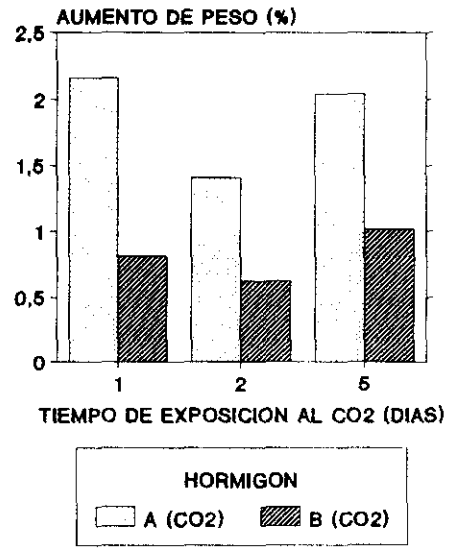
En el estudio acelerado se ha obtenido una clara diferencia entre la profundidad de penetración del CO₂ entre los casos de los hormigones A y B, aunque el frente de carbonatación estaba mal definido debido a la elevada cantidad de CO₂ de la cámara de carbonatación (100% CO₂), y baja calidad del hormigón; registrándose profundidades de carbonatación a los 5 días, de 15 mm y 25 mm para los hormigones B y A, respectivamente (Figuras 145-148). Aplicando la ecuación $X_{CO_2} = K\sqrt{t}$, se obtienen constantes de carbonatación acelerada de 128,2 mm/año^{0,5} y 213,6 mm/año^{0,5}, respectivamente.

En los ensayos de carbonatación natural, AN y BN, a la edad de 6 días no se obtiene ningún resultado apreciable (Figuras 146-148). Sin embargo, después de 2 años de carbonatación natural el resultado ha sido de 4,95mm/año^{0,5} y 3,54 mm/año^{0,5}, respectivamente (Figura 149). Es decir, se han obtenido coeficientes 40 veces inferiores a los acelerados con el 100% de CO₂.



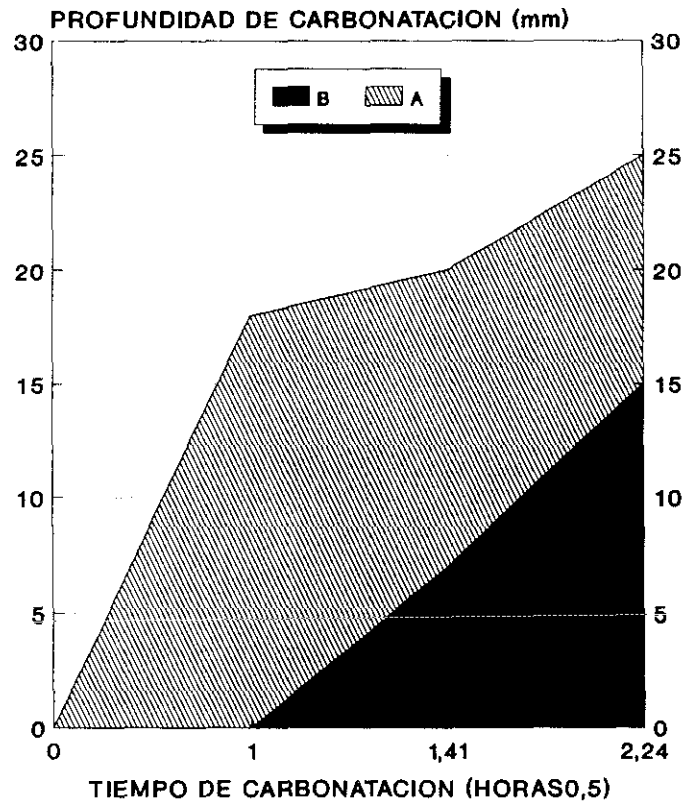
R.7.TH

Figura 143



R.8.TH

Figura 144



R.9.TH

Figura 145



Figura 146



Figura 147



Figura 148



Figura 149

En la segunda fase de experimentos, se han carbonatado los seis tipos de hormigón en atmósfera de laboratorio, (es decir, en exposición natural), por un lado, con el 0,03 % de CO₂ (50 % H.R.; 25±5 °C) (Figuras 150 y 151) y con el 5% de CO₂ y 95% de nitrógeno (60 % H.R.; 25±2 °C) (Figuras 152 y 153), por otro. Se eligió la concentración del 5 % de CO₂ ya que se pretendió acelerar el proceso pero sin llegar al 100% y así la figura 154 (Verbeck, 1958) muestra el efecto de la concentración de CO₂ sobre la carbonatación del hormigón, en donde se comprueba que a partir del 1% de CO₂ apenas influye el contenido de CO₂, luego el 5 % parece lo suficientemente alto.

La tabla XLVI y la figura 155 muestran las constantes de proporcionalidad entre la profundidad de penetración y la raíz cuadrada del tiempo calculadas a partir de los datos experimentales. Como era de esperar, el hormigón con mayor porosidad (M) se carbonató más rápidamente. En el resto de los hormigones se obtuvieron coeficientes entre 20 y 30 mm/año^{0.5} con el 5% de CO₂ en la cámara.

Tabla XLVI

CARBONATACION	10 MESES 0.03% CO ₂		1,26 MESES 5% CO ₂	
	X (mm)	A (mm/yr ^{0.5})	X (mm)	A (mm/yr ^{0.5})
M	7,5	8,2	14,8	46
O	3,0	3,3	5,5	17
CS	7,2	7,9	8,7	27
CF	4,5	4,9	7,1	22
H	4,0	4,4	9,0	28
CS+H	4,5	4,9	8,1	25

Esta concentración de CO₂ sirve para distinguir de una forma clara las distintas calidades de hormigón fabricados con distintos contenidos de cemento (M y O). Asimismo, permite obtener un frente de carbonatación nítido. Sin embargo, no es tan evidente su capacidad para evaluar el efecto de las adiciones al cemento. Buttler et al lo justifican como consecuencia de la diferente madurez de los



Figura 150



Figura 151

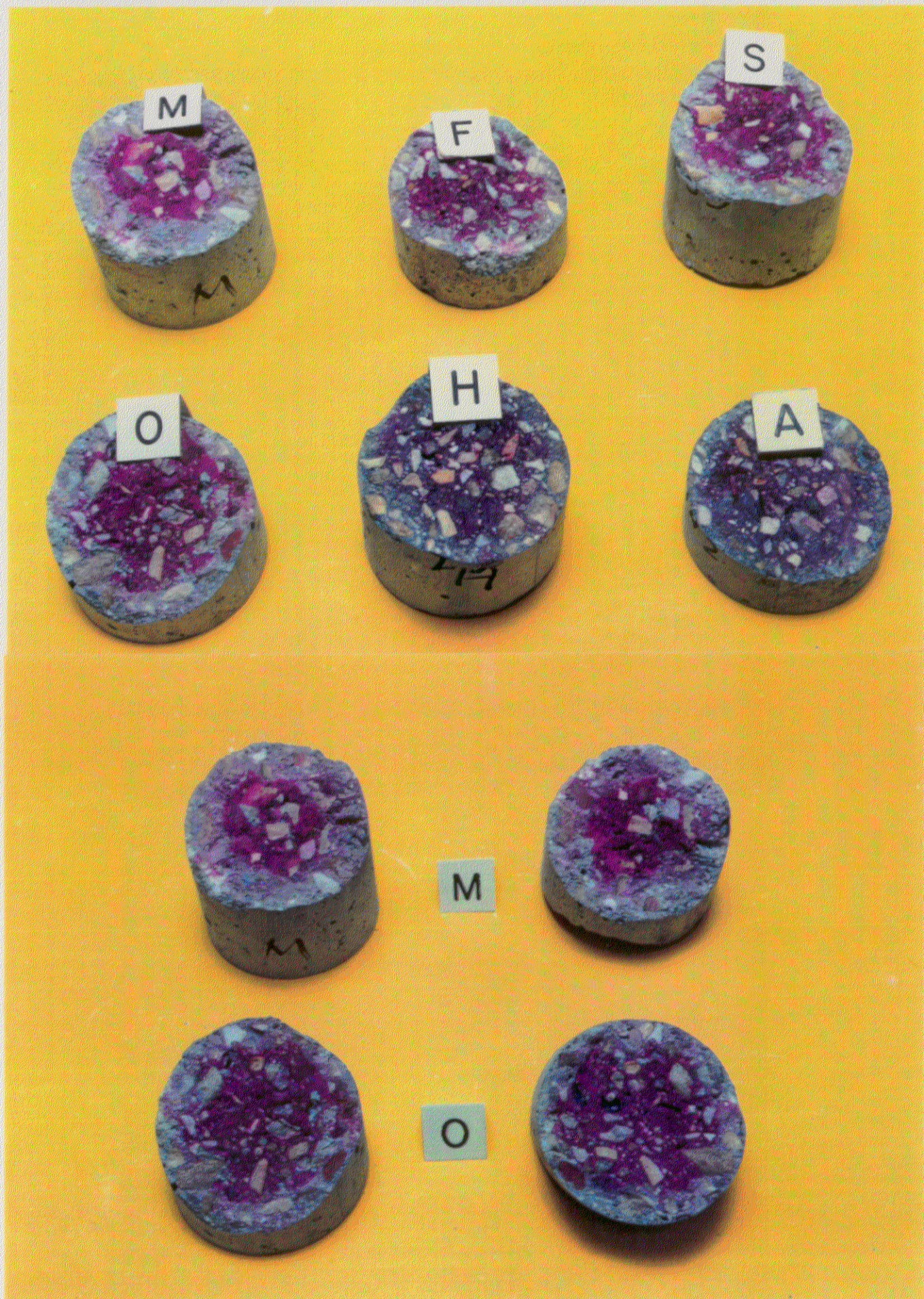


Figura 152

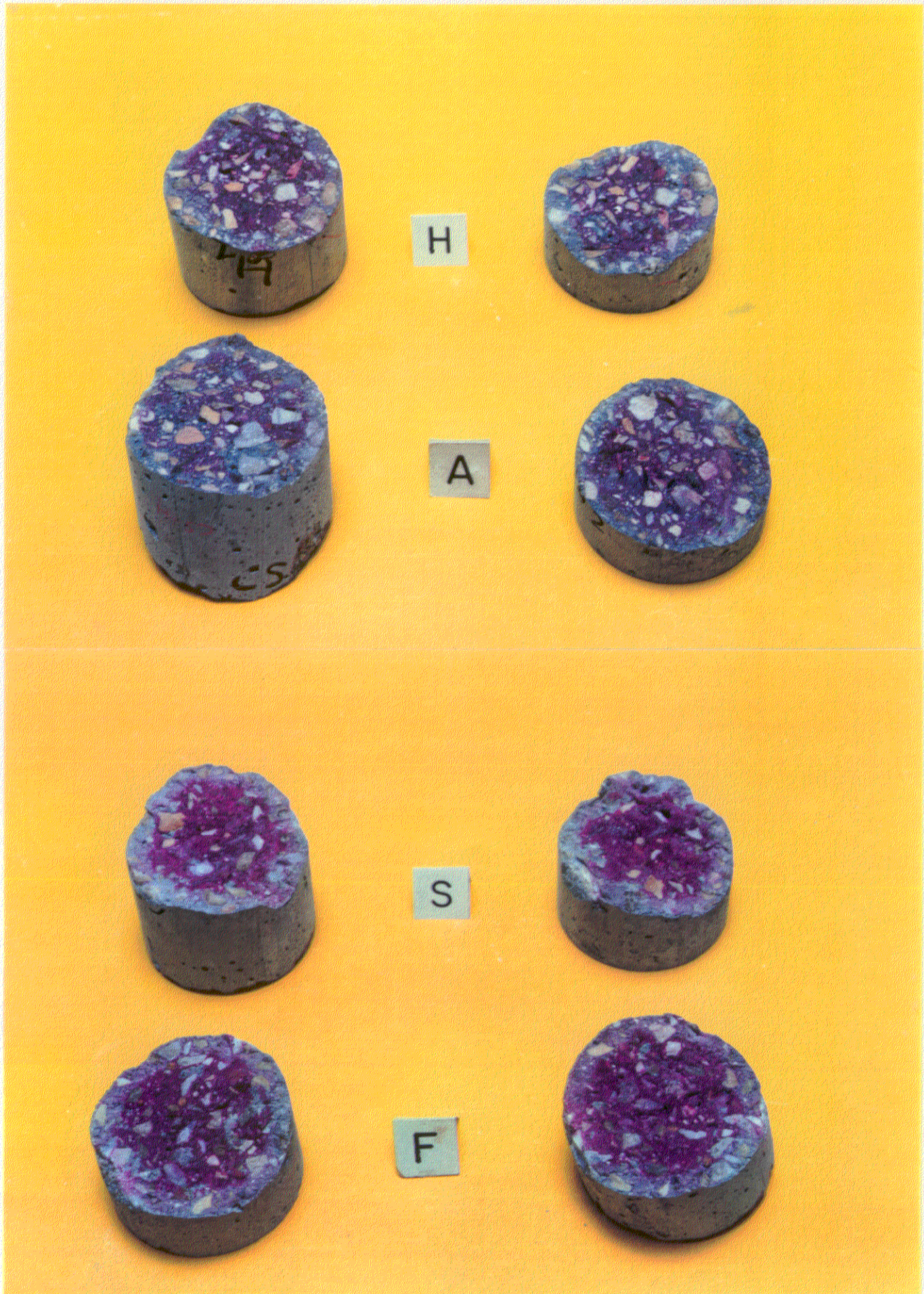


Figura 153

hormigones a la hora de realizar el ensayo debido a la menor velocidad de la reacción puzolánica (Buttler et al, 1983). No hay que olvidar que una concentración de CO_2 elevada puede alterar el gel de tobermorita y por tanto hacer variar la microestructura del material en función del tipo de adición. En los presentes ensayos este efecto parece bastante notable en los hormigones con humo de sílice.

La figura 156 compara los coeficientes de carbonatación natural frente a los de carbonatación acelerada (5% de CO_2) de los hormigones con los distintos tipos de dosificación estudiados.

La carbonatación con el 5% de CO_2 es 5 veces más rápida que con el 0,03% en el caso de los hormigones M, CF, CS y CS+H, en cambio, este valor pasa a ser igual a 8 en los hormigones O y H. Como ya se ha comentado la relación entre coeficientes de carbonatación natural y acelerada resulta distinta según la calidad del hormigón y el tipo de cemento. Como ya se ha visto, en el método acelerado, empleando el 100% de CO_2 , se obtuvo una carbonatación 40 veces más rápida.

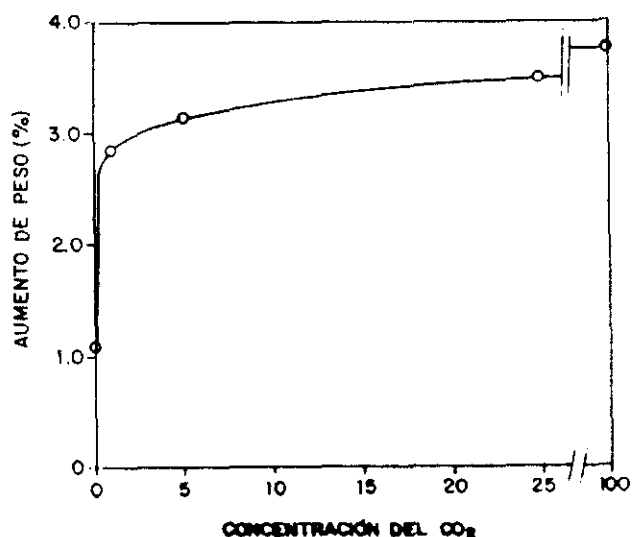
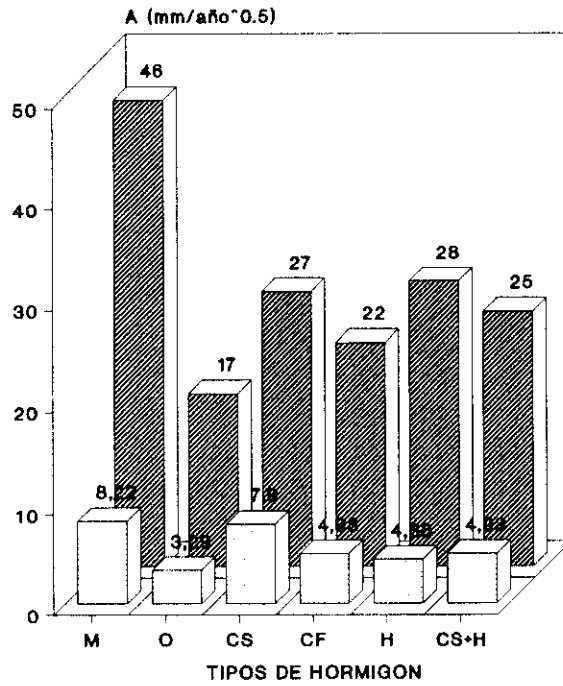


Figura 154



•R.20.TH

Figura 155

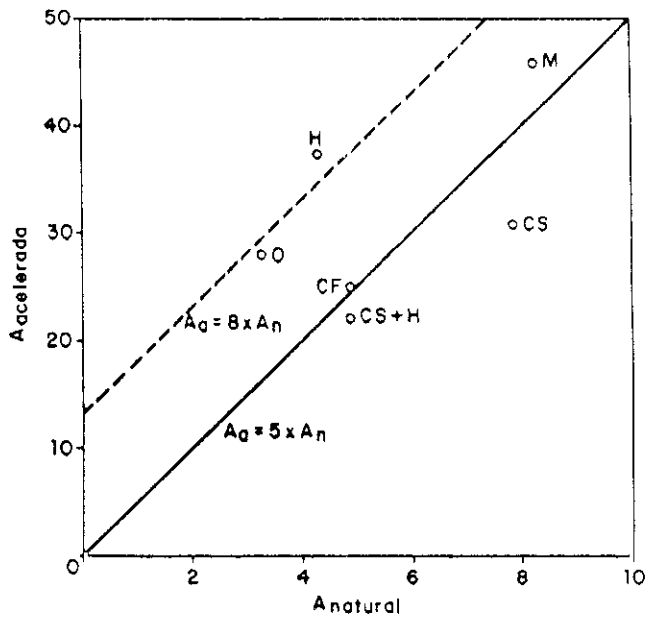


Figura 156

Otro ejemplo de deducción indirecta se realiza introduciendo los valores de permeabilidad al aire experimentales, D , y teóricos, K , en la figura 83 para estimar el coeficiente de carbonatación (Gräf y Bonzel, 1990) (Tabla XLVII). Dicha figura representa los datos experimentales de la permeabilidad al oxígeno a 35 y 56 días en función de la carbonatación natural a 3 años, para distintos hormigones y condiciones de conservación. El valor así obtenido, A_d , se compara con el experimental, A_{natural} , y en la tabla XLVII se calcula el error que se comete al estimar el coeficiente de difusión del CO_2 a partir del dato de permeabilidad al aire.

Tabla XLVII

HORMIGÓN	$D \cdot 10^{-16}$ (m^2)	A_d	A_{natural}	error (%)
M	392,2	10,4	8,2	30
O	11,9	8,1	3,3	145
CS	-	-	7,7	-
CF	31,3	8,4	4,9	71
H	11,6	-	4,4	-
CS+H	5,9	7,5	4,9	53
A	13	9,8	5,0	96
B	6	8,1	3,5	131

Se ha comprobado que los errores que se cometen son muy grandes, lo que nos vuelve a indicar que sólo son válidas las extrapolaciones entre propiedades cuando se han obtenido en hormigones de la misma calidad (dosificación, elaboración y curado).

V.4. Absorción de agua

V.4.1. Método I (Norma suiza)

Este método fue utilizado inicialmente con los hormigones A y B para determinar el tamaño de la probeta que se debería emplear. En la figura 157 se comprueba que el tamaño no afecta significativamente al valor de los coeficientes a_3 ni a_{15} . El nivel aproximado de agua absorbida fue de 20-30 mm y 13-25 mm para los hormigones A y B, respectivamente.

Siguiendo el método explicado en la parte experimental, se han obtenido los resultados que aparecen en las figuras de la 158 a la 163 para los hormigones de la segunda fase (M, O, CS, CF, H, CS+H).

La figura 164 muestra la porosidad abierta calculada a partir de la ecuación [52] y la figura 165, la densidad aparente.

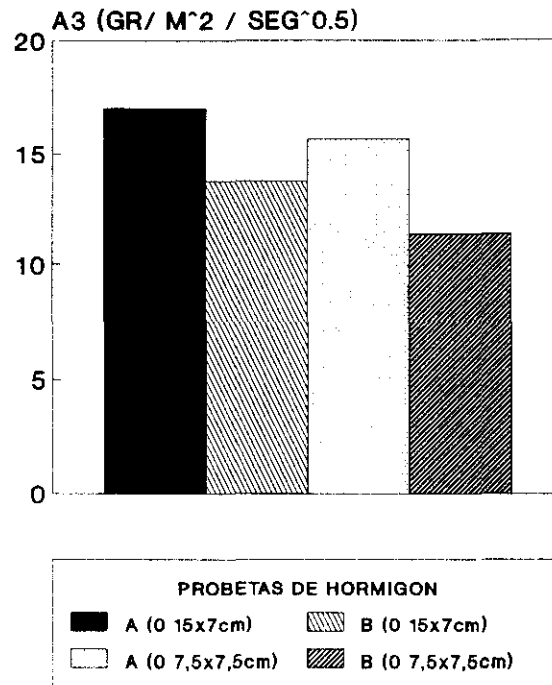
Estos datos indicaron que los hormigones con cenizas volantes, CS y CF, tienen mayor porosidad (superior al 8%).

Hay que tener en cuenta que se ha reemplazado cemento por cenizas, manteniendo constante la relación agua/(cemento + adición) y, en consecuencia, disminuyendo el contenido de cemento por metro cúbico.

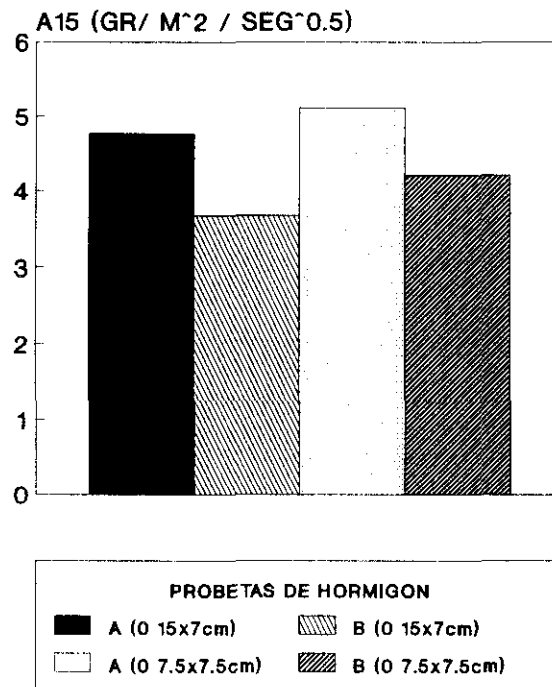
Como era de esperar, el hormigón con menor contenido de cemento, M, es más poroso que su homólogo con un contenido mayor, O.

Además, los hormigones elaborados con humo de sílice, H y CS + H, presentaron la menor porosidad (7%). Estos datos se corresponden con los obtenidos en los ensayos de resistencia a compresión (apartado V.I.).

En la tabla XLVIII y la figura 166 se han mostrado los valores de a_3 y a_{15} de los hormigones de la serie II.



TH.EX.5



TH.EX.6

Figura 157

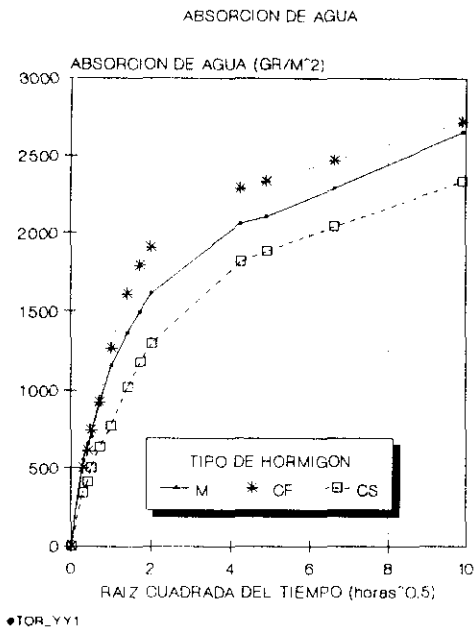


Figura 158

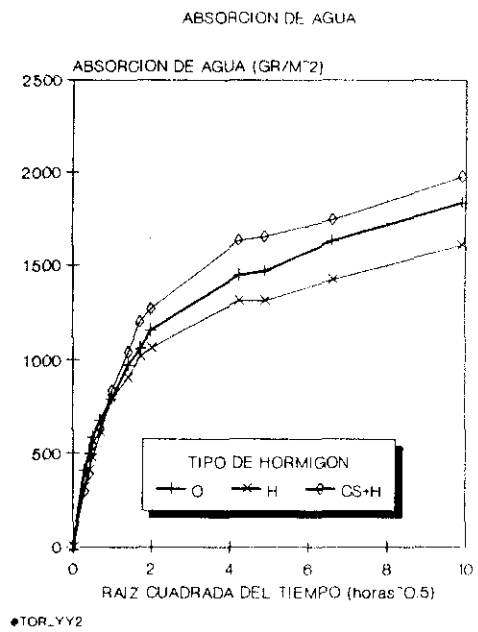


Figura 159

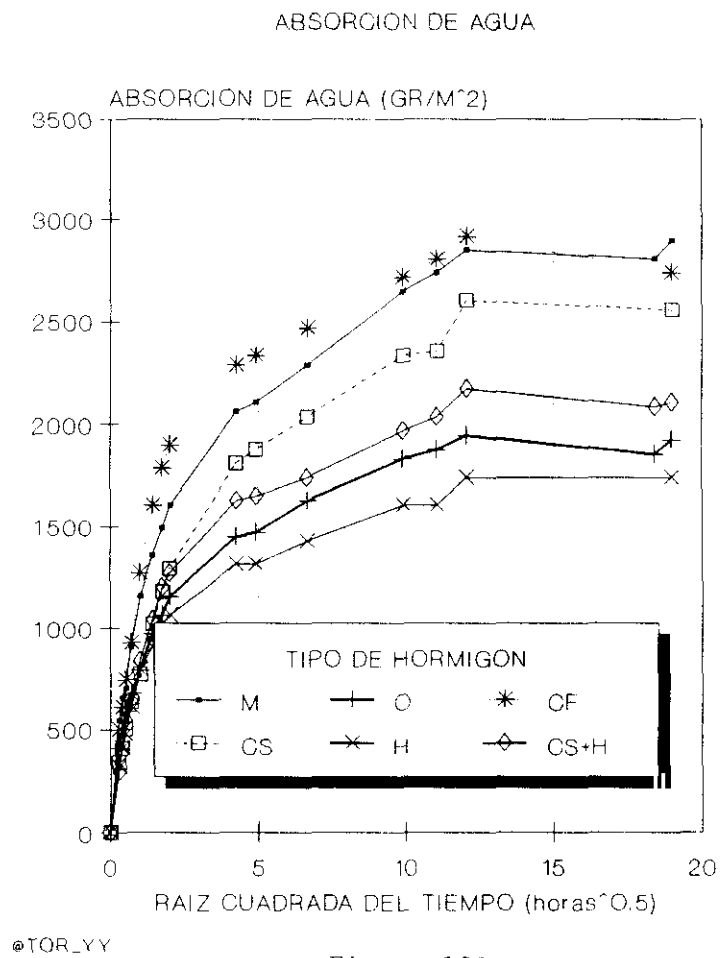


Figura 160

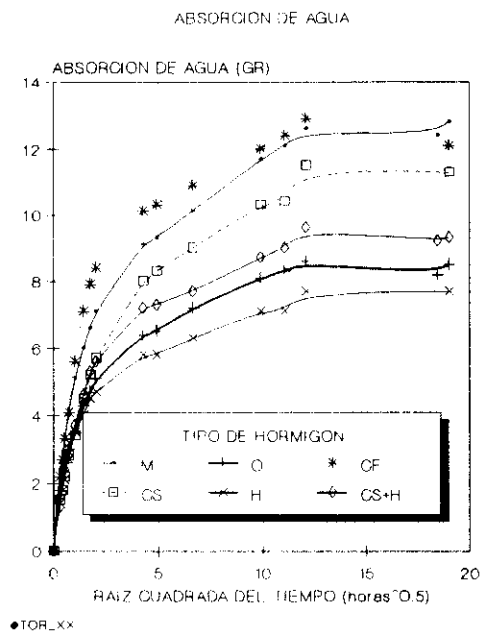


Figura 161

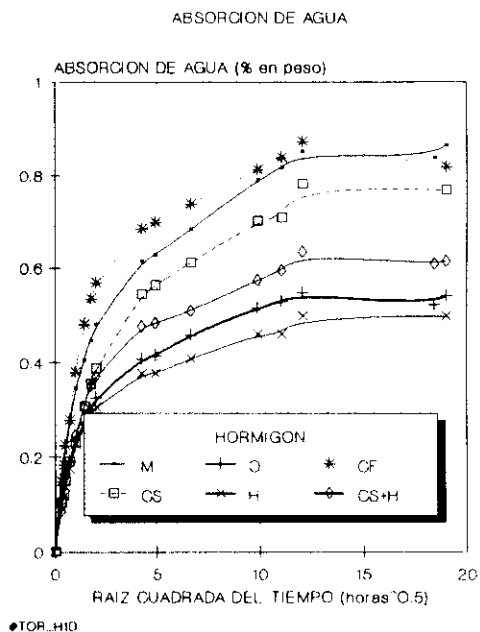


Figura 162

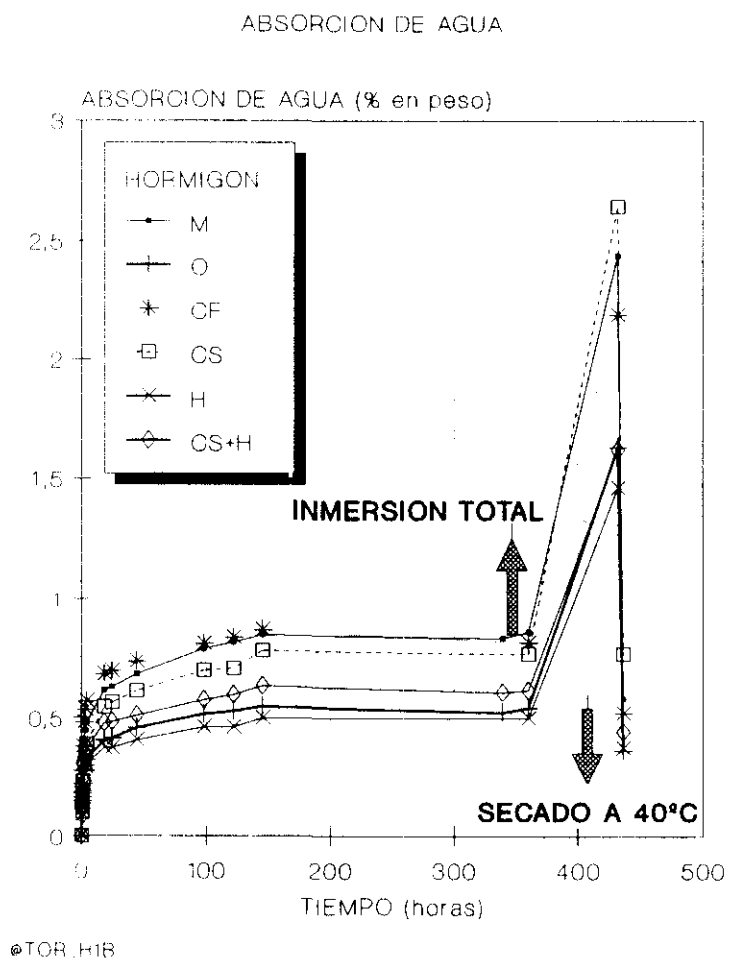
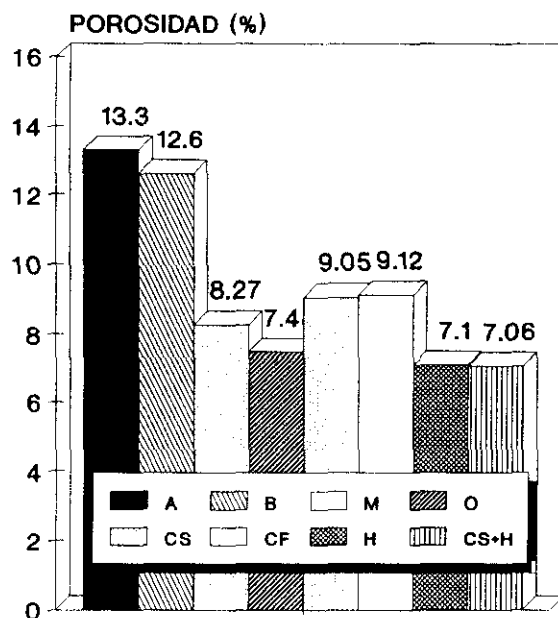


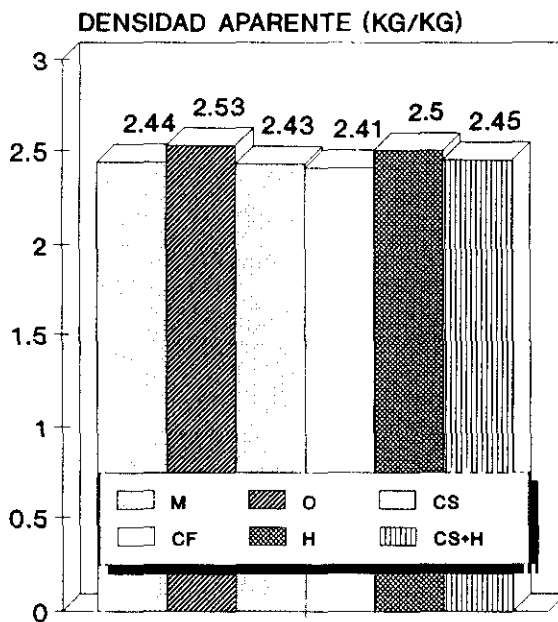
Figura 163



TIPOS DE HORMIGON

•R.33.TH

Figura 164



TIPOS DE HORMIGON

•R.34.TH

Figura 165

Tabla XLVIII

HORMIGON	A ₃	A ₁₅	POROSIDAD TOTAL (%)
A	16,00	5,00	13,30
B	13,00	4,00	12,60
M	14,38	2,55	8,27
O	9,93	1,69	7,48
CS	11,31	2,25	9,05
CF	17,18	2,41	9,12
CS+H	11,53	1,85	7,10
H	9,80	1,53	7,06

Estos valores representan la pendiente de la función AGUA ABSORBIDA/AREA = $f(t^{0.5})$, y por lo tanto, a_3 será siempre mayor que a_{15} , reflejando a_3 el contenido en poros capilares y a_{15} el contenido en poros de aire.

La clasificación en los parámetros de absorción obtenida ha sido pues la siguiente:

$$a_3 : CF > M > CS+H \approx CS > O > H$$

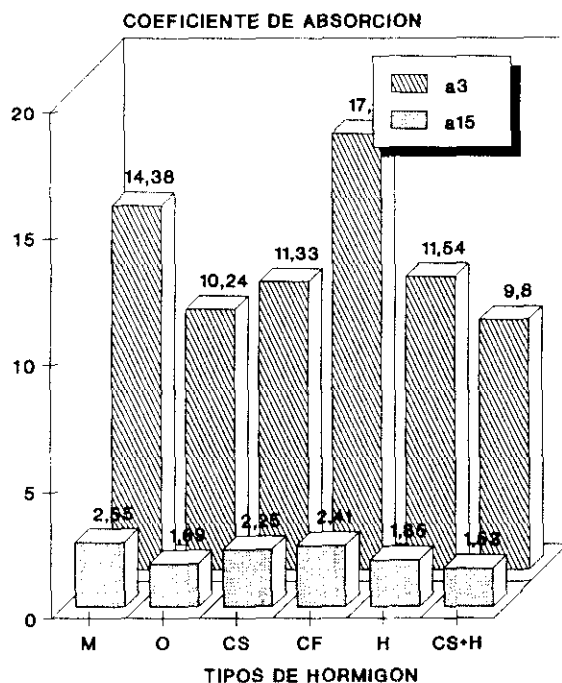
$$a_{15} : M \approx CF > CS > CS+H > O > H$$

$$\text{Porosidad total} : A > B > CF \approx CS > M > O > CS+H \approx H$$

La cantidad relativa total de agua absorbida (a_{15}), es mayor en los hormigones con mayor porosidad (M, CF y CS), y dentro de estos, el hormigón M absorbe más que los hormigones con cenizas volantes, CF y CS.

La mezcla CS + H presentó una capacidad de absorción total de agua ligeramente superior que la O, mientras que la mezcla H fue menor. Esta respuesta era de esperar ya que, en probetas bien curadas, el humo de sílice proporciona materiales de baja porosidad y alta resistencia (Atlassi, 1991; Sandvik y Gjörv, 1986).

Analizada la metodología de este ensayo se han observado que debido a la evaporación simultánea de agua por el lateral de las probetas, el ensayo tal y como se indicó en la norma obliga a generar un fenómeno de difusión simultáneo con el de absorción capilar por lo que no se alcanza una situación de equilibrio durante el tiempo de ensayo y que se superponen dos fenómenos. Este efecto indeseable se puede evitar bien a) sellando los laterales de la probeta para evitar la evaporación o bien b) haciendo una probeta mucho más plana para que se sature durante el tiempo del ensayo y, además, se evita la evaporación del agua. La operación b) es la que contempla el método sueco debido a Fagerlund.



•a3_TOR

Figura 166

V.4.2. Método II (Norma sueca)

Los resultados de absorción de agua encontrados en la segunda serie de hormigones se muestran en las figuras 167 y 168, donde se representa la absorción de agua/m², en función de la raíz cuadrada del tiempo para 100 y 1000 horas de exposición. En esta última se separan los datos de las probetas con y sin cenizas volantes con el fin de poder visualizar mejor el valor del tiempo crítico en el cual se produce la inflexión en la gráfica de absorción, t_n .

De las gráficas obtenidas de la cantidad de agua absorbida en función de la raíz cuadrada del tiempo, y aplicando las ecuaciones presentadas en el apartado III.3.4.5., se obtienen los valores de resistencia a la penetración de agua, m , coeficiente de absorción capilar, k , y porosidad efectiva, E_e , que se muestran en la Tabla XLIX.

Tabla XLIX

	ALTURA	TIEMPO	AREA	PESO INICIAL	PESO FINAL			
	e	t_n	A	Q_0	Q_n	m	k	E_e
	(m)	(s)	(m ²)	(Kg)	(Kg)	$\times 10^6$ (g/m ²)	$\times 10^{-2}$ (Kg/(s ^{0,5} *m ²))	(%)
M	0,03	202000	0,0196	1,465	1,492	225	0,31	4,7
O	0,03	199809	*	1,539	1,559	222	0,23	3,4
CS	0,03	110889	*	1,452	1,479	123	0,42	4,7
CF	0,03	205209	*	1,458	1,487	228	0,32	4,9
H	0,03	142884	*	1,537	1,556	159	0,25	3,1
CS + H	0,03	129600	*	1,566	1,584	144	0,27	3,2

ABSORCION DE AGUA

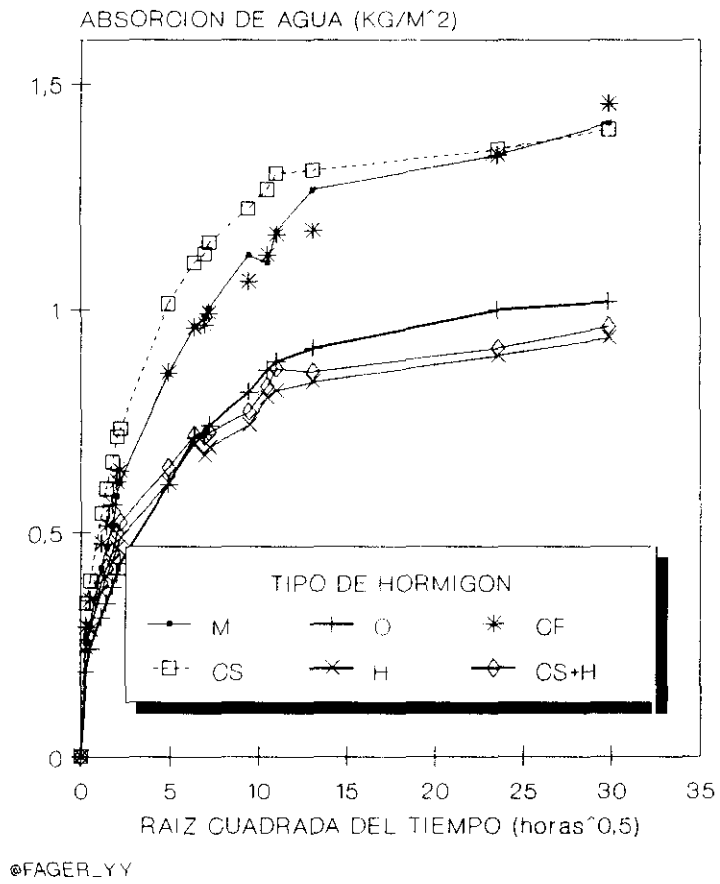


Figura 167

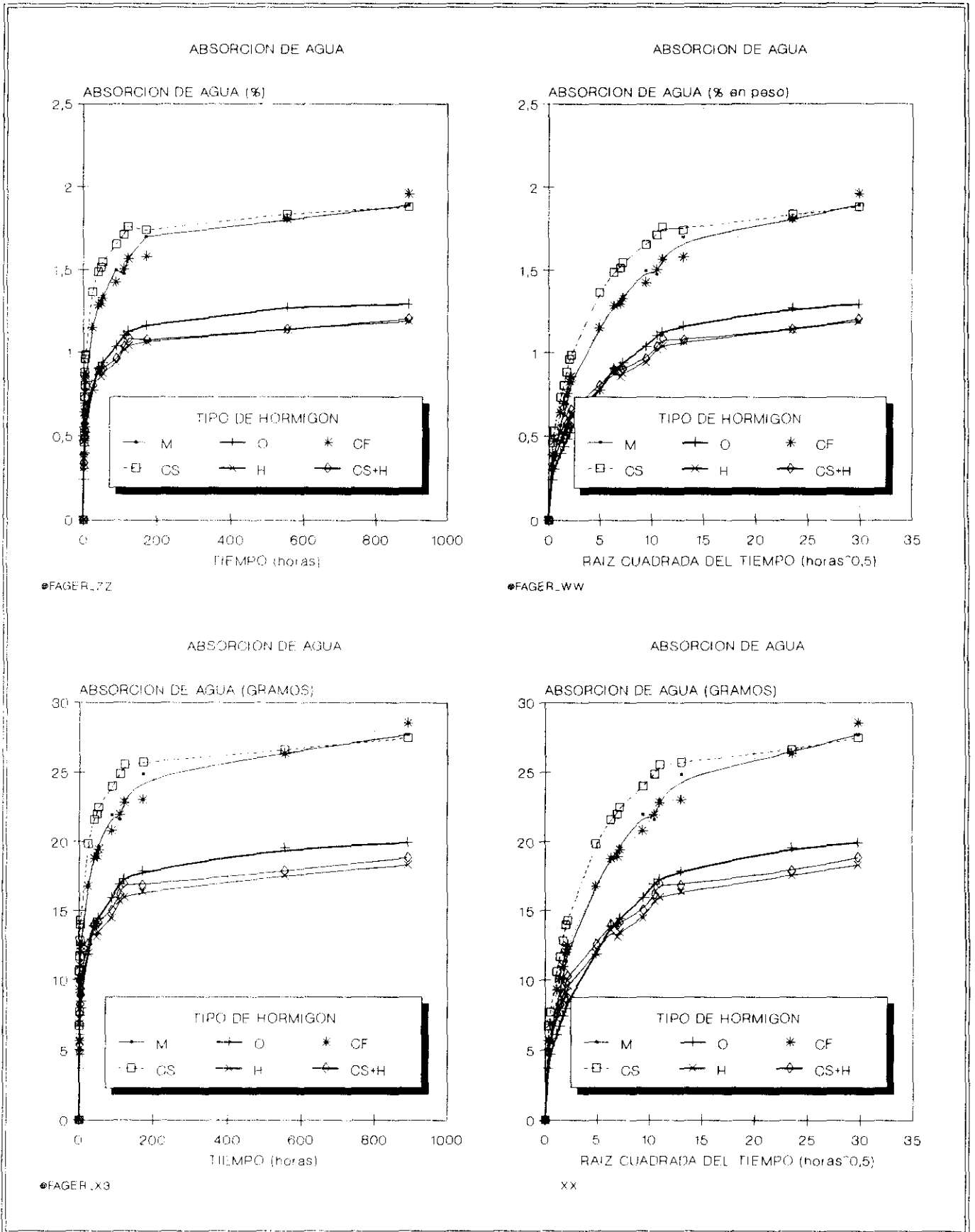


Figura 168

Los valores de la capacidad total de absorción de agua, m , se corresponden con los datos de porosidad abierta, tal y como era de esperar:

$$m : CF \approx M \approx O > H > CS+H > CS$$

sin embargo, estos resultados no se repiten cuando se trata de velocidad de absorción, K :

$$K : CS > CF \approx M > CS+H > H > O$$

La Tabla L recoge los valores calculados a partir de los resultados obtenidos en el método I de la resistencia a la absorción, m , coeficiente de absorción, K , y porosidad, E_c o E_t , según haya sido calculada, como ya se ha explicado en el apartado IV.2.3. (método sueco), o medida a partir de los pesos seco, saturado e hidráulico, respectivamente (Figuras 158 y 159). La secuencia de los parámetros m y k ha sido la siguiente:

$$m : CS + H > H \approx CS > O > CF \approx M$$

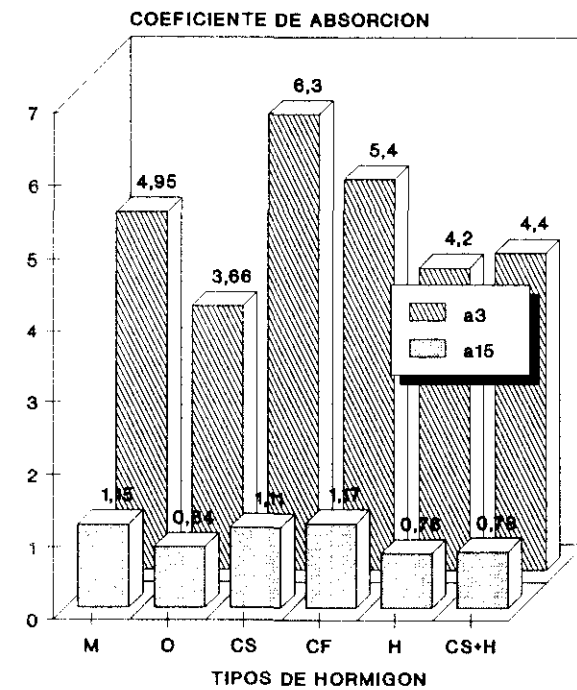
$$k : M > CF > CS \approx O > CS + H > H$$

La secuencia de valores del coeficiente m difiere totalmente con la encontrada en el método II. Esto indica que la mayor evaporación de las probetas más porosas ha provocado que se produzca en estas una menor absorción aparente (absorción - evaporación), lo cual puede conducir a conclusiones erróneas.

La figura 169 presenta los coeficientes a_3 y a_{15} encontrados en estas probetas, siguiendo el método de la norma suiza. Se observan valores inferiores a los encontrados con el método anterior debido a que en éste último se ha impedido la evaporación.

Tabla L

	ALTURA	TIEMPO	AREA	PESO INICIAL	PESO FINAL				
	e	t _n	A	Q _o	Q _n	m	k	E _c	ET
	(m)	(s)	(m ²)	(Kg)	(Kg)	x10 ⁶ (s/m ²)	x10 ⁻² (Kg/(s ^{0,5} *m ²))	(%)	(%)
M	0,075	17424	0,0044 179	1,4817	1,4945	3,1	2,2	3,9	8,3
O	0,075	32400	*	1,5708	1,5793	5,8	1,1	2,6	7,5
CS	0,075	44100	*	1,4785	1,4906	7,8	1,2	3,4	9,1
CF	0,075	19044	*	1,4721	1,4834	3,4	2,0	3,7	9,1
H	0,075	44100	*	1,5459	1,5536	7,8	0,83	2,3	7,1
CS +H	0,075	51984	*	1,5135	1,5228	9,2	0,92	2,8	7,1



ea3.fag

Figura 169

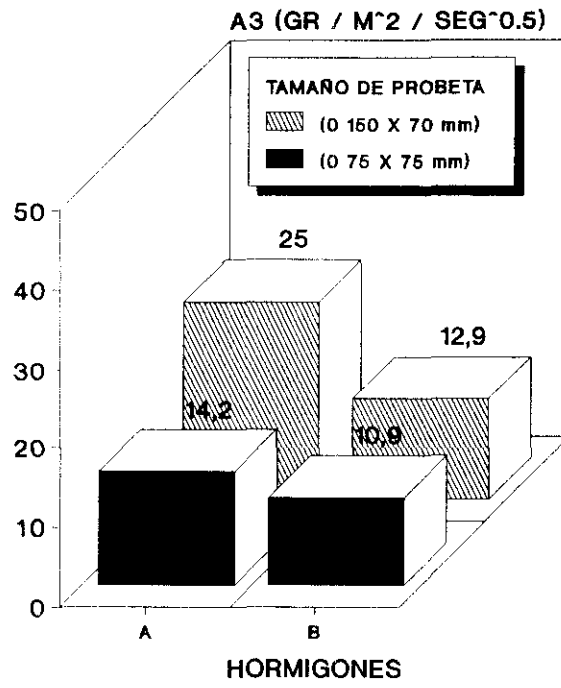
V.5. Absorción de disoluciones conteniendo iones cloruro

En este caso se empleó el método de la norma suiza (apartado IV.3.2.), y como en el apartado anterior se comenzó por seleccionar el tamaño de probeta, empleando los hormigones del tipo A y B. La figura 170 representa los coeficientes de absorción a_3 y a_{15} para los dos tamaños de probetas ensayados.

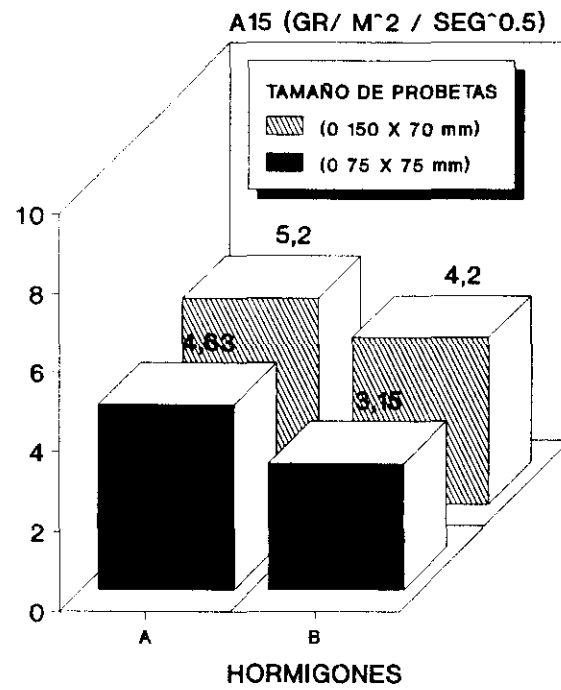
La altura de absorción es muy difícil de determinar de forma visual ya que el frente de avance no es uniforme y se distingue con dificultad. Aparentemente, no se encuentran diferencias entre los niveles de absorción de las probetas con y sin cloruros. En el caso de las probetas expuestas a la disolución de NaCl, se aprecia mejor el frente húmedo, posiblemente debido al carácter higroscópico de las sales. Este hecho puede motivar que a veces parezca que el frente de absorción es mayor en estos casos.

Después de 3 horas de ensayo no se detectaron iones cloruro en la parte superior de las probetas A y B (75 mm). Este valor, al cabo de 15 días, llegó a ser de 0,06% y 0,02% en peso de hormigón para los hormigones A y B, respectivamente. En ambos casos, la concentración en la parte inferior de la probeta fue de $0,10 \pm 0,01\%$. En definitiva, a los 15 días, los valores del coeficiente a_{15} en la parte superior de la probeta, fueron 1,2 y 2,5 veces mayores en A que en B.

Con la segunda serie de hormigones se efectuó un estudio similar al realizado en el método I de absorción de agua. Así se han obtenido las figuras 171, 172 y 173 representando la absorción relativa de la disolución, frente al tiempo y a la raíz cuadrada del tiempo. Asimismo, se han hallado los valores de los coeficientes m , K y de la porosidad efectiva, E_c (Tabla LI).



R_40A_TH



R_40B_TH

Figura 170

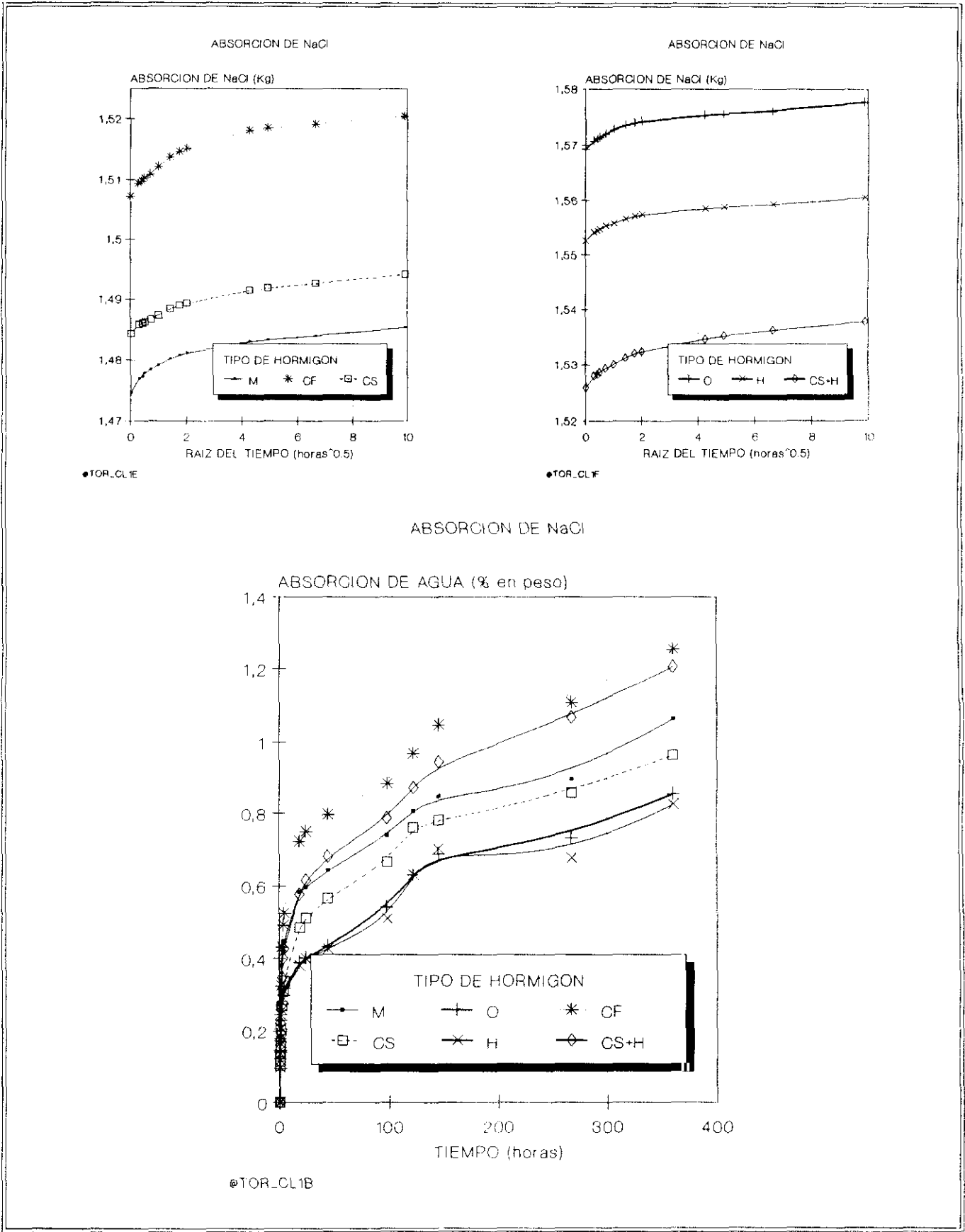


Figura 171

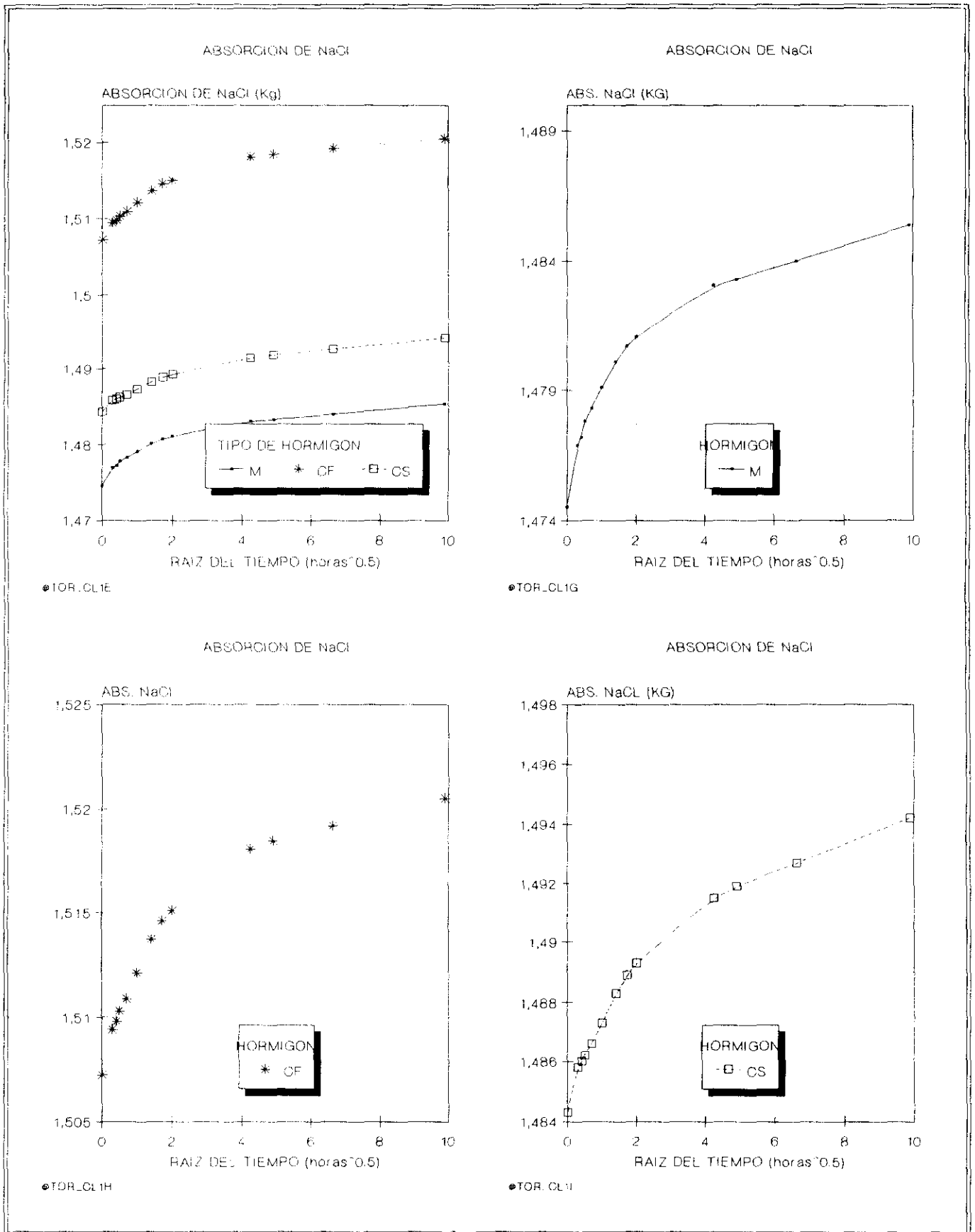


Figura 172

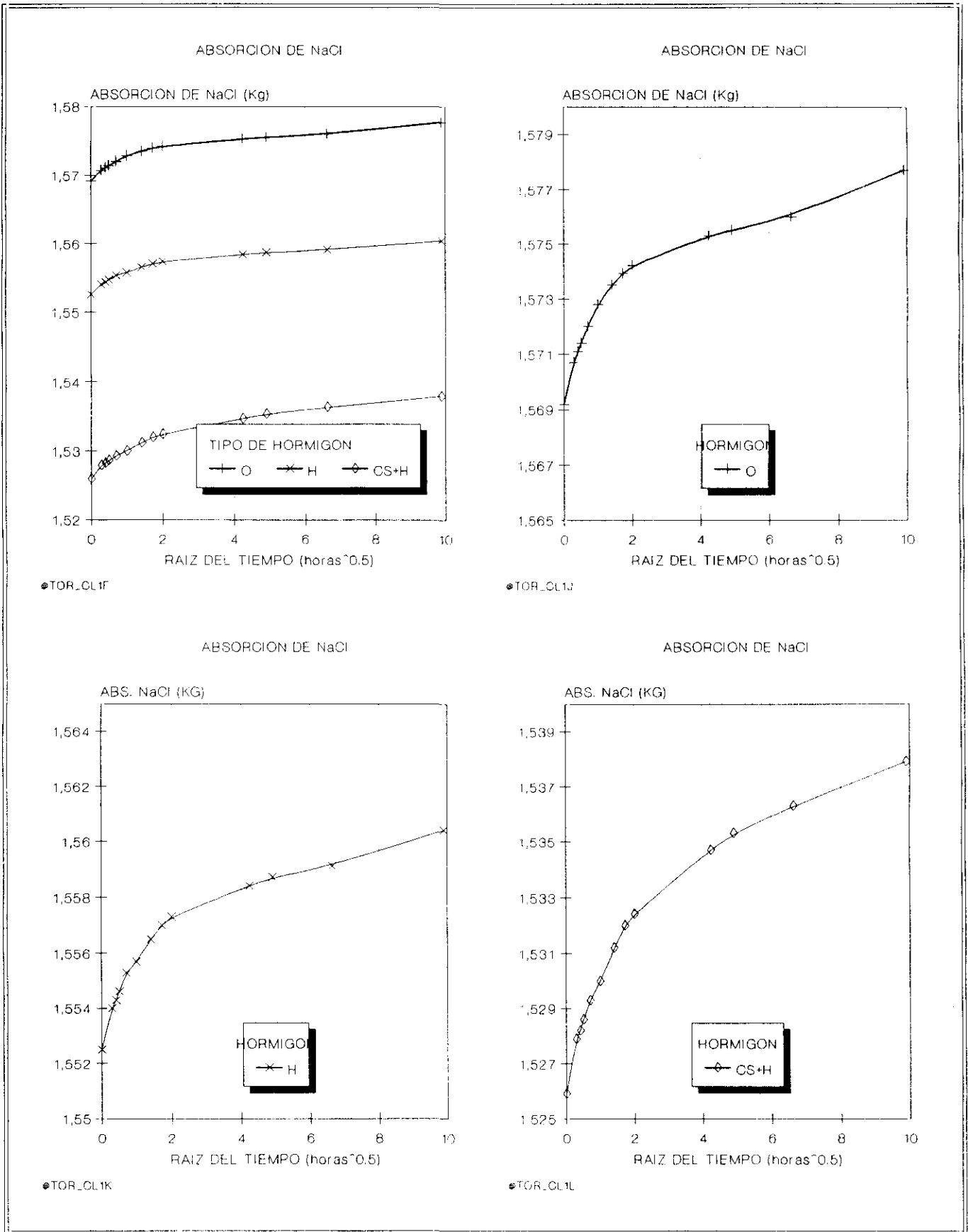


Figura 173

Tabla LI

	ALTURA	TIEMPO	AREA	PESO INICIAL	PESO FINAL					
	e	tn	A	Qo	Qn	m	k	Ee	a3	a15
	(m)	(s)	$\times 10^4$ (m ²)	(Kg)	(Kg)	$\times 10^6$ (s/m ²)	$\times 10^{12}$ (Kg/(m ² *s ^{0,5}))	(%)		
M	0,075	97344	44,179	1,475	1,490	17,3	1,14	4,7	13	2,6
O	0,075	57600	*	1,569	1,583	10,2	1,26	4,0	10	2,4
CS	0,075	129600	*	1,484	1,499	23,0	0,90	5,7	10	2,5
CF	0,075	86436	*	1,507	1,526	15,4	1,46	4,3	16	3,3
H	0,075	90000	*	1,553	1,565	16,0	0,96	3,9	10	2,2
CS +H	0,075	152100	*	1,526	1,544	27,0	1,10	5,6	13	3,2

La secuencia obtenida en los correspondientes parámetros de absorción ha sido la siguiente:

$$a_3 : CF > M = CS+H > O = CS = H$$

$$a_{15} : CF > CS+H > M > CS > O > H$$

$$m : CS+H > CS > M > H > CF > O$$

$$k : CF > O > M > CS+H > H > CS$$

Los valores de a_3 y a_{15} son muy parecidos a los obtenidos en el ensayo de absorción de agua. Igualmente, la secuencia de valores es similar. Sin embargo, al calcular los parámetros m y k se comprueba que la secuencia de valores no concuerda con ninguno de los dos métodos empleados para ensayar la absorción de agua. Por lo tanto, la presencia de iones cloruro y sodio en la disolución afecta de forma distinta en cada material durante el proceso de absorción.

Los valores de m son mayores que los obtenidos en el método I pero menores que en el método II. Este hecho indica que, aunque se ha producido evaporación, no ha sido tan intensa como en el método I de absorción de agua, debido al efecto higroscópico de las sales. Aún así, la diferencia de un orden de magnitud entre el valor de m en la absorción de la disolución de NaCl y el método II de absorción de agua muestra que ha existido una evaporación muy intensa.

Los valores de k son del mismo orden que los encontrados en el método II de absorción de agua. Sin embargo, aunque la secuencia de valores parezca similar, se aprecia el efecto de la disolución de NaCl tanto en la absorción de la disolución como en la evaporación del disolvente.

La figura 174 muestra el perfil de concentraciones del ion cloruro en el interior del hormigón. La tendencia es bastante similar en todos los casos, y entre 40 ó 100 mm de profundidad se observó un valor máximo marcando el límite entre los dos mecanismos de penetración que actúan de forma prioritaria: 1) absorción + difusión, 2) difusión.

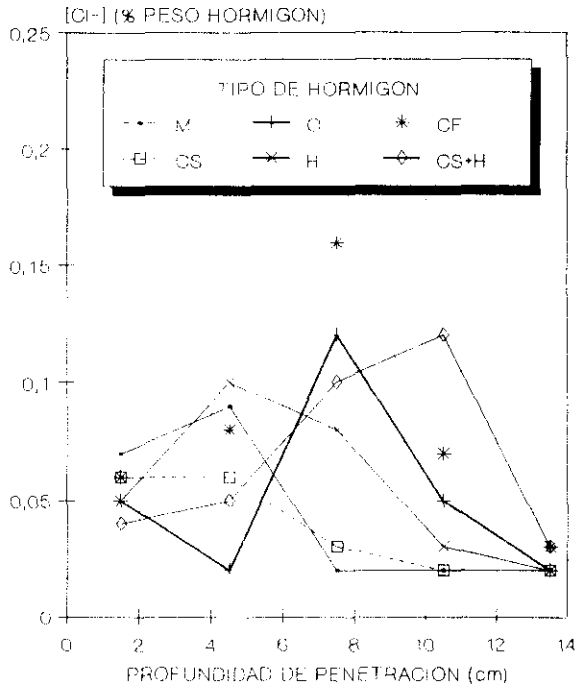
El pico máximo de concentración de ion cloruro se debe a la acción capilar de la disolución que, inicialmente, arrastra a los iones disueltos y favorece su acumulación. Sin embargo, este valor tiende a disminuir por difusión de los iones concentrados en dicha zona máxima, hacia el resto de la probeta.

La Tabla LII presenta el coeficiente efectivo de difusión del ion cloruro en la zona de penetración II, calculado de acuerdo con la segunda ley de Fick (ecuación [133]), que resulta enormemente elevado debido a que la evaporación continua del disolvente ha favorecido la creación de gradientes de concentración bastante elevados lo cual conduce a una rápida velocidad de difusión.

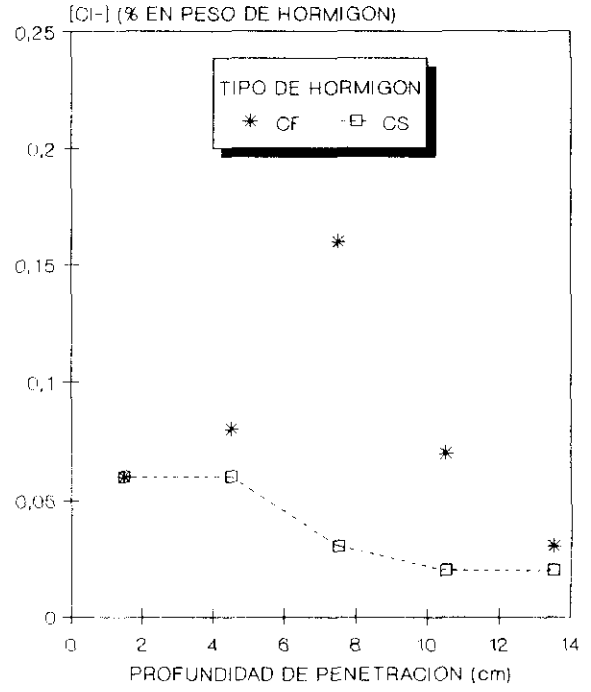
Tabla LII

HORMIGONES	M	O	CF	CS	H	CS+H
$D_{Cl} \cdot 10^{-8}$ (cm ² /s)	17,1	241	347	154	617	68,6

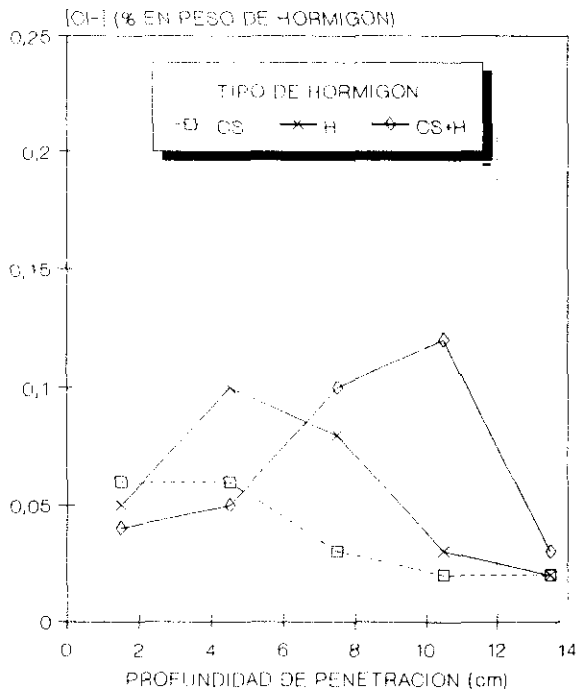
ABSORCION DE AGUA CON NaCl



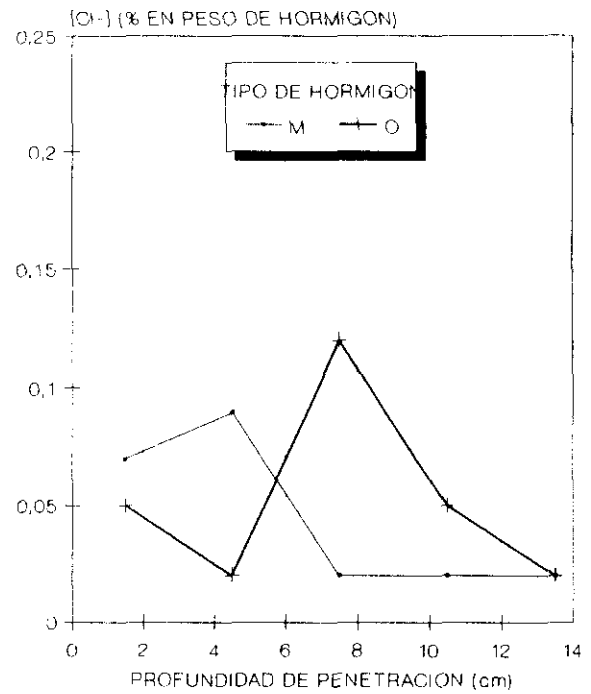
©R.44A



©R.44B



©R.44C



©R.44D

Figura 174

Las dos cenizas volantes estudiadas actúan de forma diferente: la ceniza con un elevado contenido Ca(OH)_2 , CF, presentó la mayor penetración de ion cloruro, mientras que la que tenía un bajo contenido en Ca(OH)_2 , CS, tuvo el menor. Esto puede deberse al diferente contenido en C_3A que resulta mucho mayor en la ceniza CS, si bien también hay que tener en cuenta que la CF presentaba la mayor absorción capilar.

Los hormigones O, H y CS + H presentaron una absorción inicial de agua bastante importante, ya que al tener el menor radio de poro inducen una fuerza capilar de absorción mayor.

Sin embargo, el hormigón H, que contenía humo de sílice, dio mayor resistencia a la penetración de iones cloruros que los demás.

En el hormigón M, en la primera fase de penetración desplazó una menor cantidad de iones cloruro que el resto de las probetas debido a su mayor tamaño de poro. En cambio, finalmente, ésta fue la que tuvo una mayor capacidad total de absorción de la disolución de cloruro sódico.

La fase 2, característica de un proceso difusional, simple o forzado, es común y muy parecida en todos los hormigones estudiados, como se puede apreciar viendo las rectas paralelas de la figura 174. Este hecho se confirmó al estudiar los resultados obtenidos en el ensayo de difusión simple (apartado V.8.). Cada hormigón debería dar diferente en la fase II, si dan igual es que lo forzado es más importante que la difusión simple.

V.6. Ciclos de inmersión-secado

En este ensayo que sólo se realizó con los hormigones A y B no se encuentran grandes diferencias entre ellos (figura 175). La diferencia de concentración del ion cloruro en el interior de las probetas, a unos 50 mm de profundidad es inferior al 10%, a pesar de ser esta diferencia de concentración, entre la parte externa y la interna del 75% y del 85% para los hormigones A y B, respectivamente.

Las medidas de potencial de corrosión (figura 175a) y resistencia de polarización (figura 175b), no muestran claras diferencias en cuanto a la corrosión del acero embebido en ambos tipos de hormigones. Sólo existe un acero de la probeta B que se comenzó a corroer.

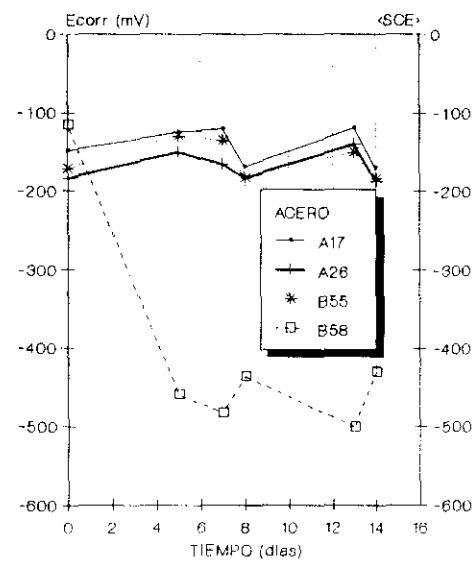
En vista de los resultados obtenidos, este ensayo no se considera adecuado para el estudio del período de iniciación de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón.

V.7. Cámara de niebla salina

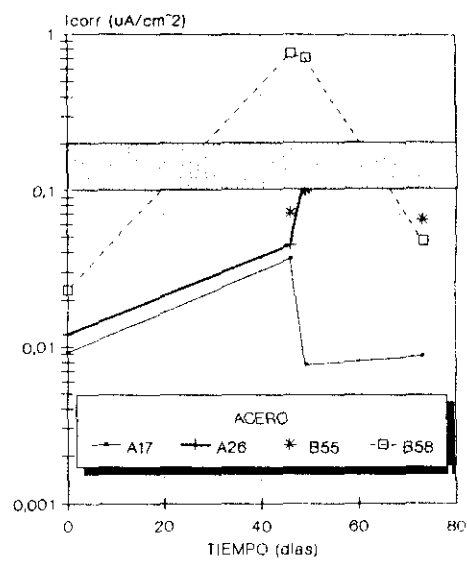
Este ensayo se realizó con los hormigones A y B. La figura 176a representa la cantidad de iones cloruro en la superficie externa y en el interior de los hormigones A y B. En la superficie, el hormigón A tiene un 10% más de concentración del ion cloruro que el hormigón B, llegando esta diferencia a ser del 50% en el interior (50 mm).

La variación de concentración entre el exterior y el interior de las probetas es del 75% en ambos casos. Estos resultados son similares a los obtenidos en el apartado anterior, con la diferencia de ser los valores de concentración del ion cloruro en este último caso inferiores. Los aceros embebidos en las probetas comienzan a corroerse a los 10 días, presentando en todo momento la misma tendencia independiente de la calidad del hormigón (figuras 176b y 176c).

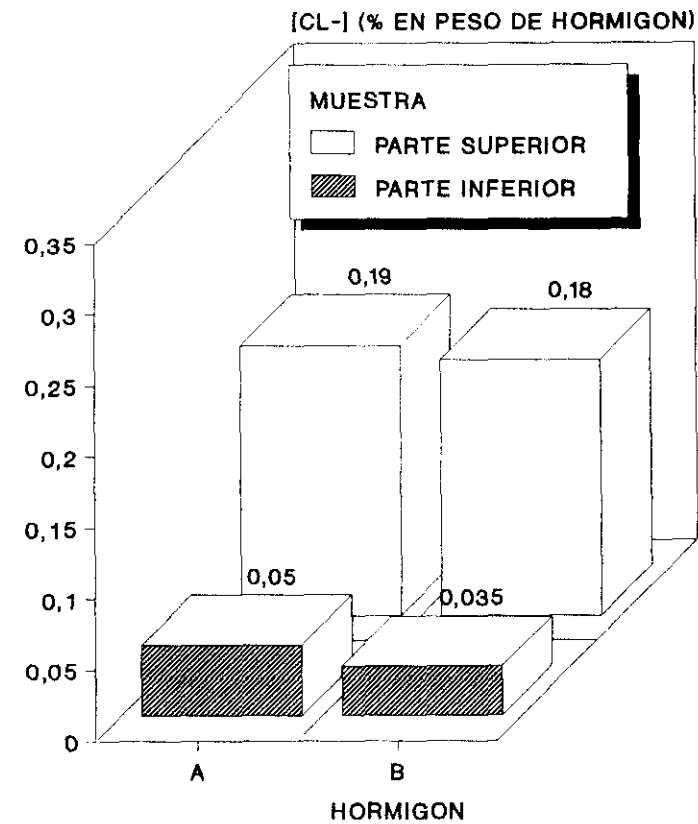
En vista de los resultados obtenidos y de su falta de capacidad de discriminación, este ensayo no se considera adecuado para el estudio del período de iniciación de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón.



•R_46A_1H



•R_46B_TH



R_46C_TH

Figura 175

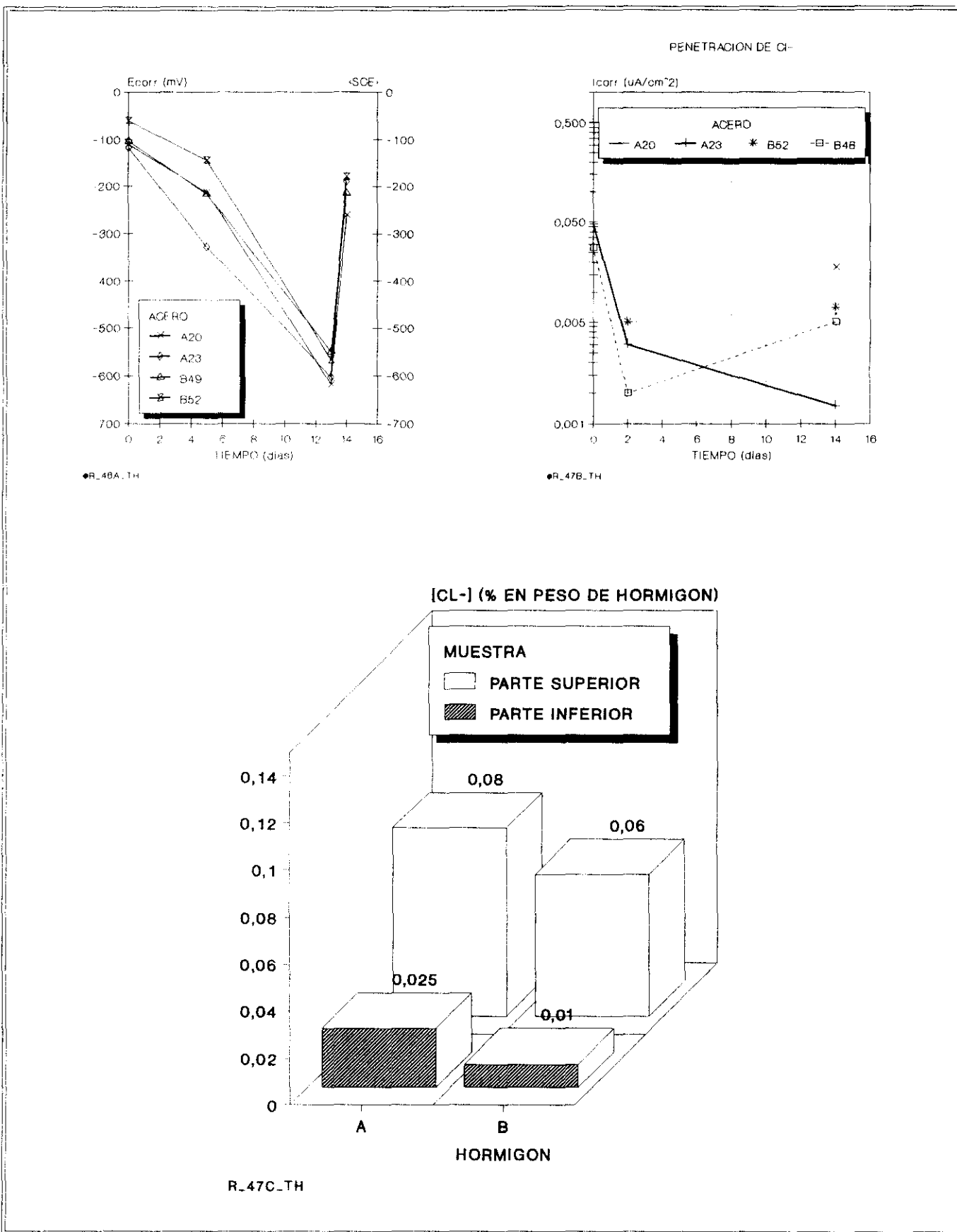


Figura 176

V.8. Difusión de iones cloro (I)

En la serie I, la variación de concentración en los depósitos conteniendo una disolución que inicialmente era de 0,59 Molar, llegó a ser del 7% inferior al final del ensayo (15 días). Sin embargo, no existe una clara diferencia en función del tipo de hormigón empleado, A o B .

El contenido de ion cloruro en el interior de ambos tipos de hormigón, en la parte superior de la probeta que está en contacto con la disolución de cloruro sódico, es muy parecido, no obstante, el ion cloruro ha penetrado con mayor intensidad en el hormigón A (figura 177).

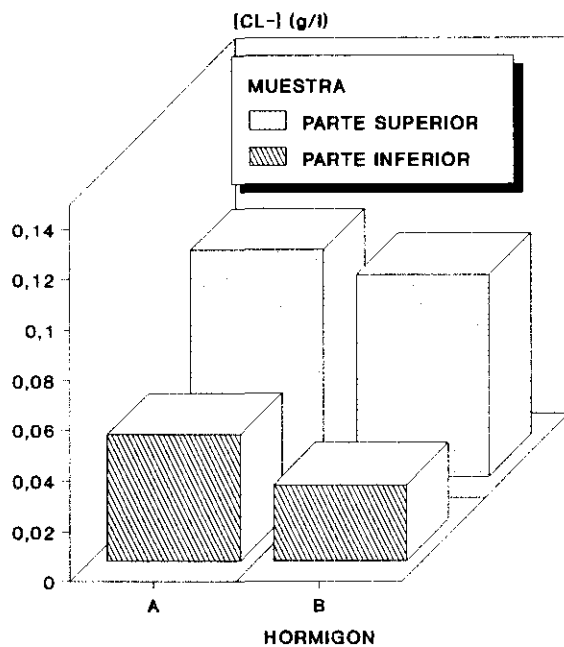
Este ensayo también se aplicó a la segunda serie de hormigones. En esta serie, la concentración inicial de iones cloruro en la balsa era de 0,6 M y se fue comprobando su evolución a lo largo del tiempo. Este valor descendió menos de un 5% en cada caso después de los 15 días de ensayo, siendo la variación de concentración en cada depósito poco significativa.

La figura 178 representa el perfil de concentración del ion cloruro para las distintas calidades de hormigón.

Durante este corto espacio de tiempo (15 días) no se apreciaron diferencias significativas entre las distintas calidades de hormigón estudiadas, debido a la velocidad de difusión tan pequeña característica de este tipo de procesos.

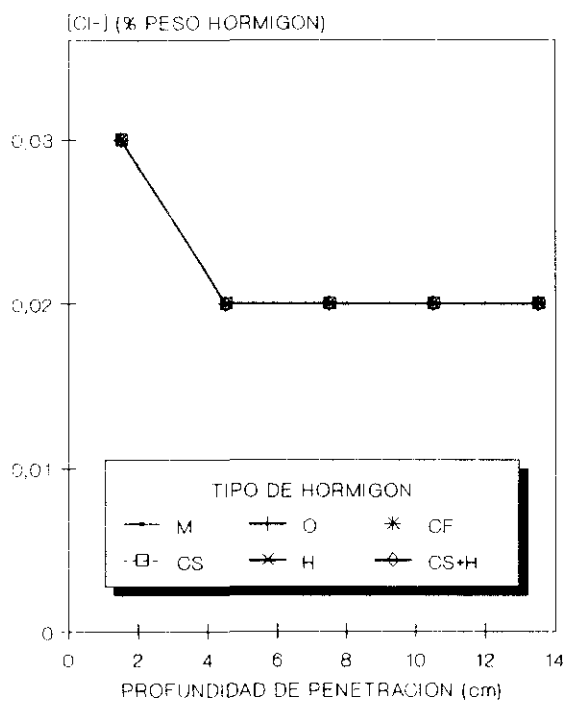
Este tipo de ensayo se debe realizar durante un espacio de tiempo mucho mayor (al menos 6 meses o un año), con el fin de obtener mayores diferencias, lo que resulta muy costoso en tiempo.

Por lo tanto, no se recomienda este ensayo si se quiere obtener información de forma rápida con el fin de diseñar un hormigón durable: es necesario emplear otro tipo de métodos más rápidos que aceleren la penetración del ion cloruro y que además se puedan correlacionar con la penetración natural.



R.48.TH

Figura 177



©POND.3

Figura 178

V.9. Penetración de iones cloruro en probetas prefisuradas

Esta experiencia se realizó en dos fases: ARO 1 y ARO 2. Las probetas de mortero A, B y C corresponden a la primera serie mientras que las probetas D y E pertenecen a la segunda.

En ambas series se empleó cemento portland I/45 A, arena normalizada y fibras de polipropileno (apartado IV.2.8.).

Las figuras de la 179 a la 183 muestran la dosificación empleada así como la fisuración obtenida.

Las figuras de la 184 a la 192 representan los valores del potencial de corrosión, resistencia de polarización e intensidad de corrosión en función del tiempo, para las probetas A, B y C.

Los valores correspondientes para las probetas de la segunda fase, D y E se muestran en las figuras de la 193 a la 200.

En la primera serie de experimentos, se observa que, como era de esperar, las probetas más ricas en cemento A y B, se fisuran más que la probeta más pobre. Además, la probeta con 0,5% en volumen de fibras de polipropileno, B, se fisura menos que la probeta sin fibras, A.

Las velocidades de corrosión mayores se dan en la probeta más rica en cemento y sin fibras, A. Con fibras, las velocidades de corrosión son inferiores, pero no se nota una clara influencia de la existencia o no de fisuras.

En la probeta sin fibras y con menor contenido en cemento se observa que los aceros tardan más tiempo en comenzar a corroerse. Asimismo, el acero con mayor velocidad de corrosión presenta una fisura pequeña en la posición C 4 (figura 192). Al cabo del tiempo todos los aceros siguen la misma tendencia.

Las fibras de polipropileno actúan controlando el tamaño de la fisura en probetas mal curadas. Además, la velocidad de corrosión se reduce en los morteros cuando se añaden fibras de polipropileno, a la vez que la caída óhmica se incrementa. Ambos hechos favorecen la durabilidad del acero embebido en el mortero. No obstante, no existe una clara relación entre la anchura de fisura y velocidad de corrosión, en contra de la relación entre microfisuración y permeabilidad que se podría esperar (Massat, 1991).

Las observaciones anotadas del aspecto de los aceros, una vez finalizado el ensayo, se resumen en la Tabla LIII, ya sean de la primera (probetas A, B y C de la figura 201) o de la segunda serie (probetas D y E, marcadas como A y B en las figuras 202, 203 y 204). La figura 205 muestra los aceros de las probetas A, B y C, una vez concluido el ensayo. Las figuras de la 206 a la 208 muestran distintos aspectos de los aceros de las probetas D y E después del ensayo.

Tabla LIII

PROBETA	ACERO	OBSERVACIONES
A	1	NO HAY CORROSION APARENTE
	2	NO HAY CORROSION APARENTE
	3	NO HAY CORROSION APARENTE
	4	NO HAY CORROSION APARENTE
	5	NO HAY CORROSION APARENTE
B	1	NO HAY CORROSION
	2	PICADURAS EN UN LADO DEL ACERO
	3	CORROIDA LA INTERFASE RESINA-ACERO
	4	OXIDO DEBAJO DE LA CINTA ADHESIVA
	5	OXIDACION EN EL EXTREMO DEL ACERO. MENOS CORROIDO QUE EL B2
C	1	NO HAY CORROSION
	2	NO HAY CORROSION APARENTE
	3	NO HAY CORROSION
	4	OXIDACION EN EL EXTREMO DEL ACERO
	5	NO HAY CORROSION
D	1	MUY CORROIDO
	2	MUY CORROIDO
	3	ES EL ACERO MENOS CORROIDO DE ESTA PROBETA
	4	MUY CORROIDO
	5	MUY CORROIDO
E	1	MUY CORROIDO
	2	MUY CORROIDO
	3	MUY CORROIDO
	4	LIGERAS PICADURAS
	5	ACERO NO CORROIDO

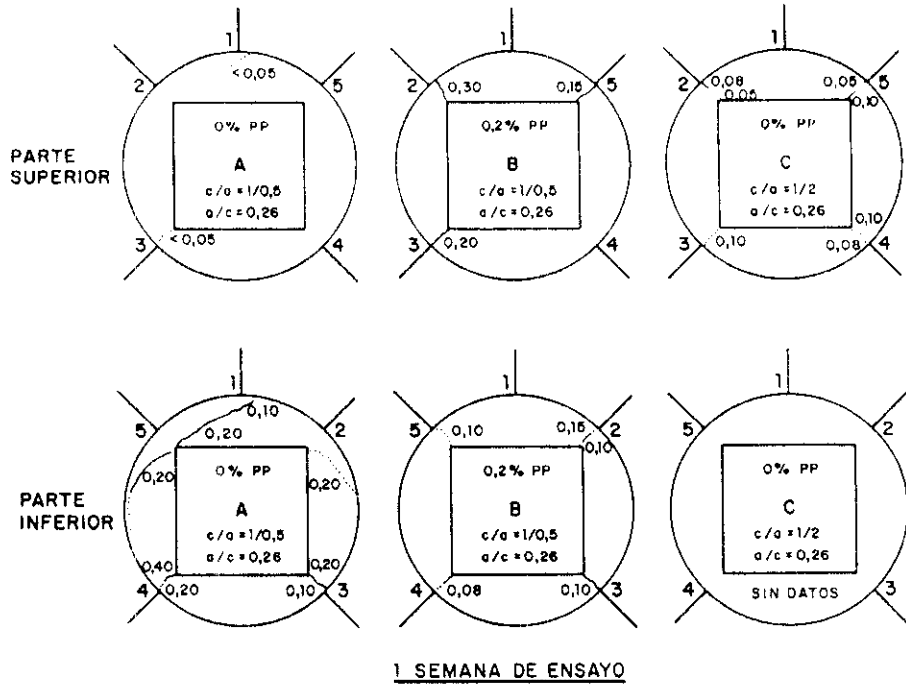


Figura 179

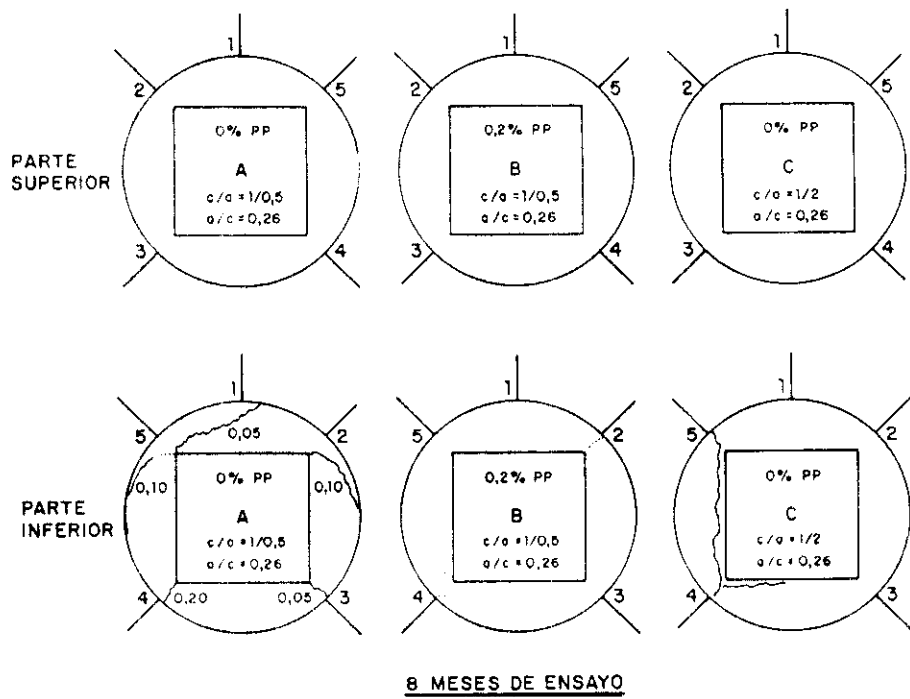


Figura 180

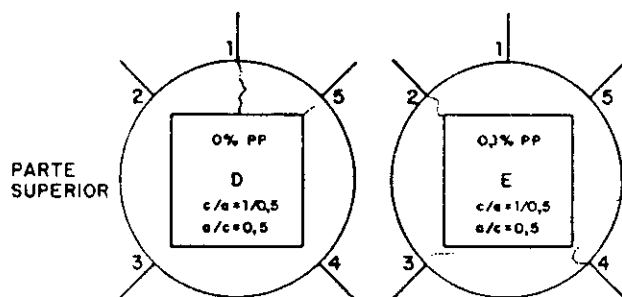


Figura 181

2 HORAS DE ENSAYO

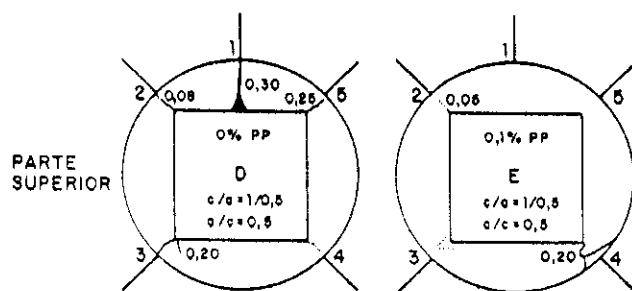
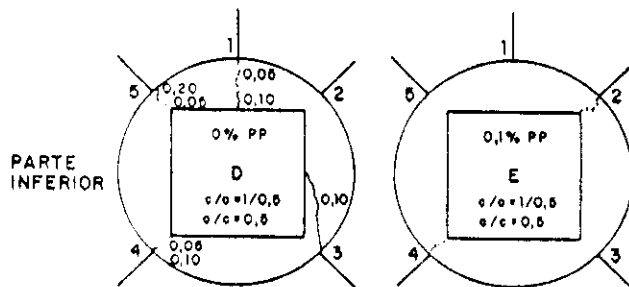


Figura 182



24 HORAS DE ENSAYO

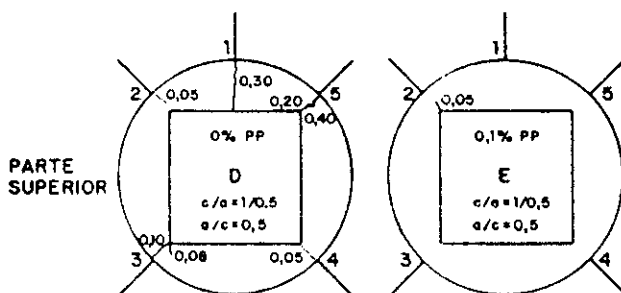
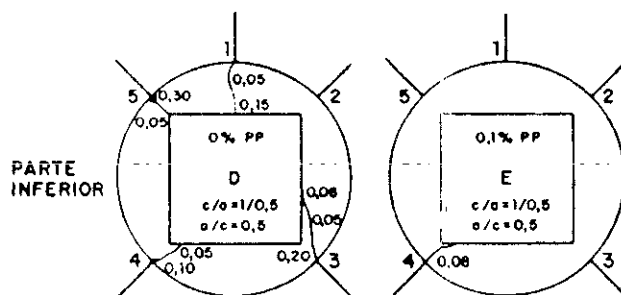
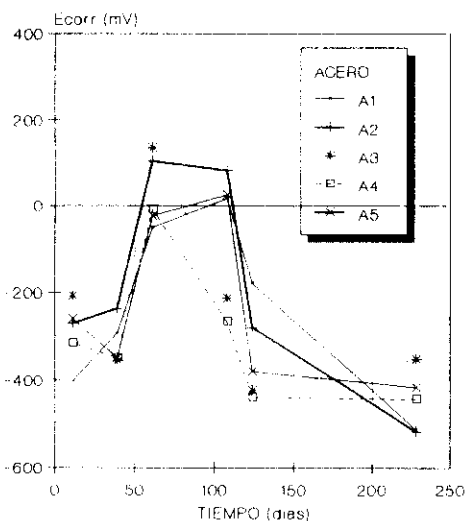


Figura 183



135 DIAS DE ENSAYO

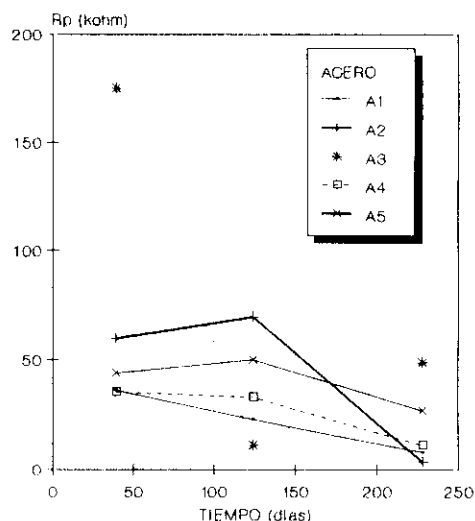
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO SIN FIBRAS



●ARO1.1

Figura 184

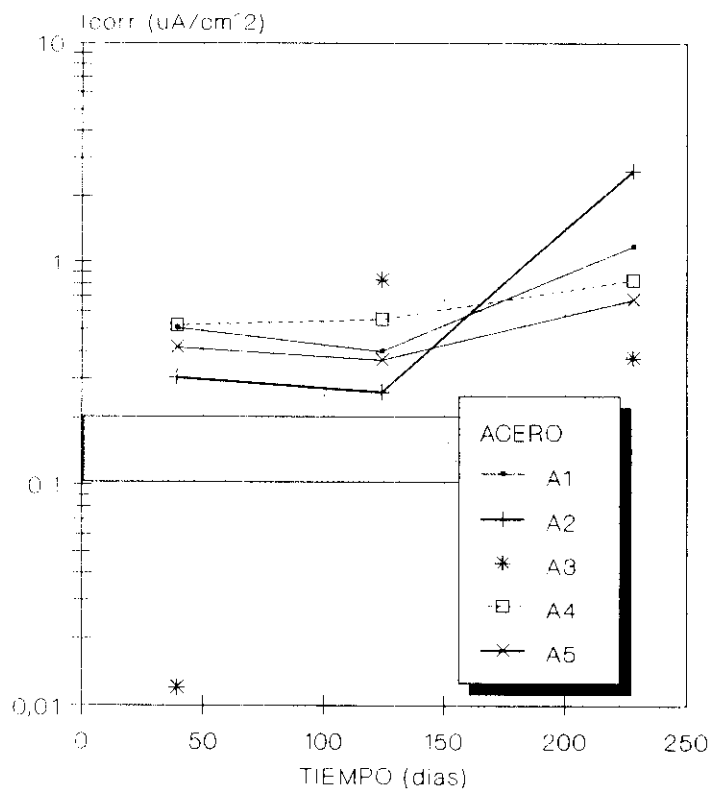
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO SIN FIBRAS DE POLIPROPILENO



●ARO1.2

Figura 185

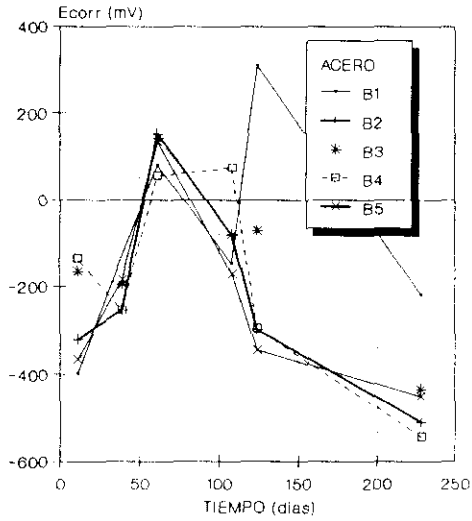
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO CON FIBRAS DE POLIPROPILENO



●ARO1.3

Figura 186

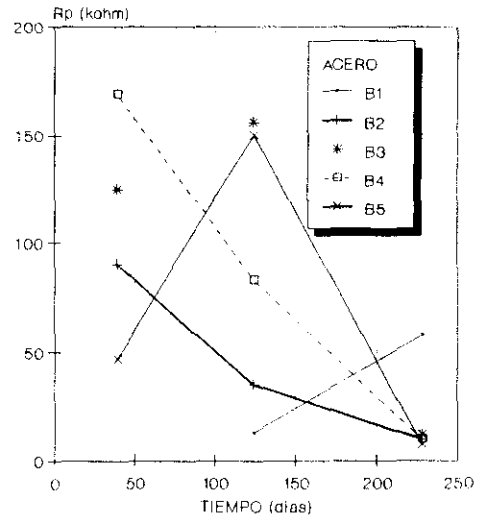
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO



•ARO1.6

Figura 187

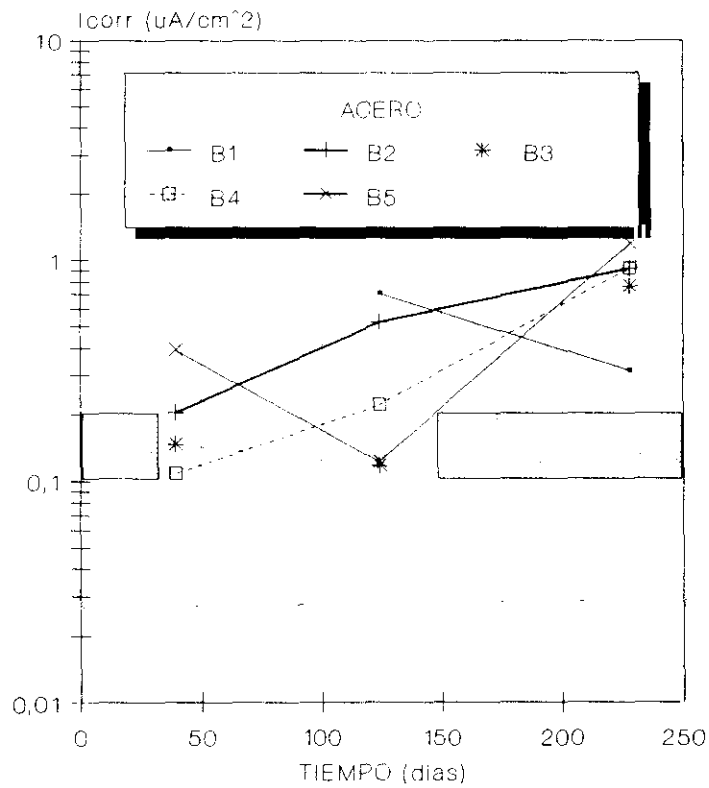
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO CON FIBRAS DE POLIPROPILENO



•ARO1.6

Figura 188

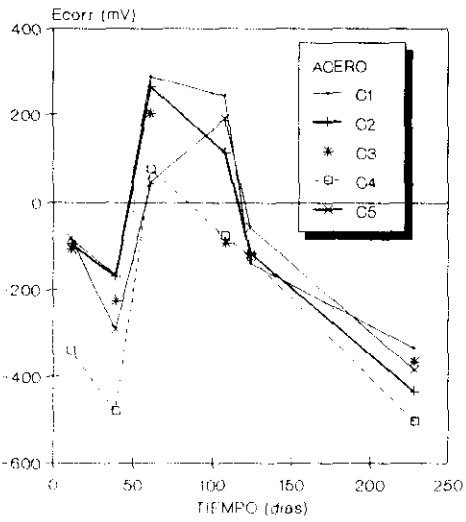
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO CON FIBRAS DE POLIPROPILENO



@ARO1.4

Figura 189

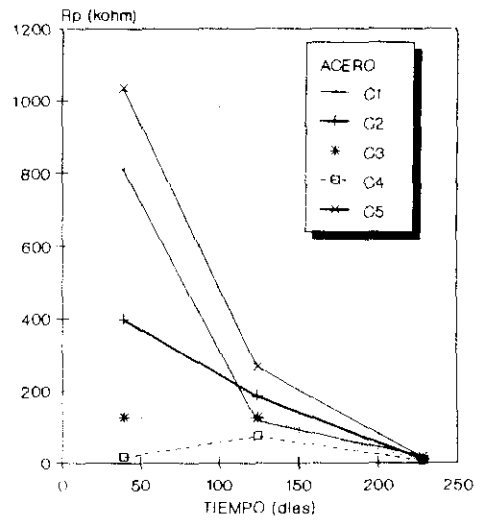
PENETRACION DE Cl- EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO FISURADO



●ARO1.7

Figura 190

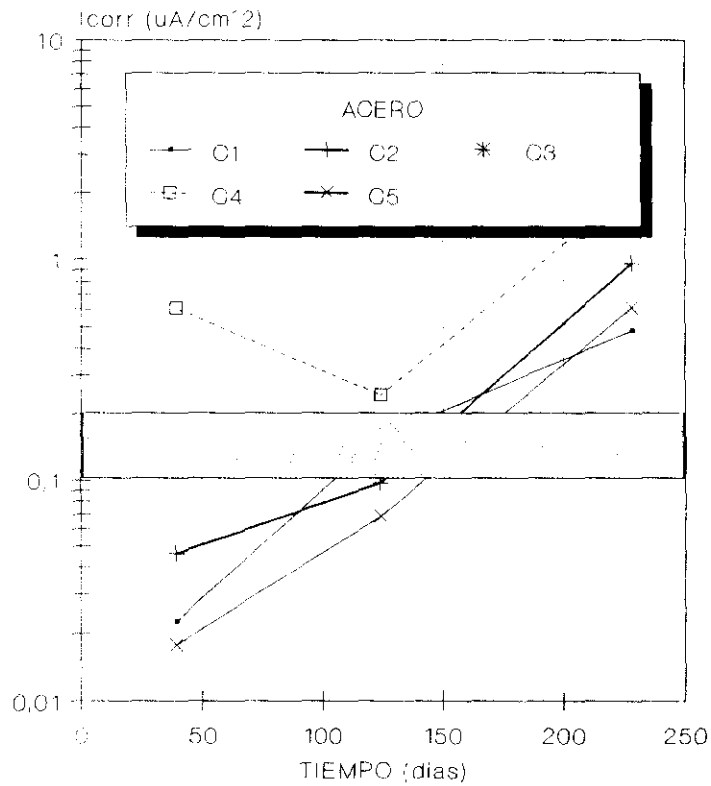
PENETRACION DE Cl- EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO FISURADO SIN FIBRAS DE POLIPROPILENO



●ARO1.8

Figura 191

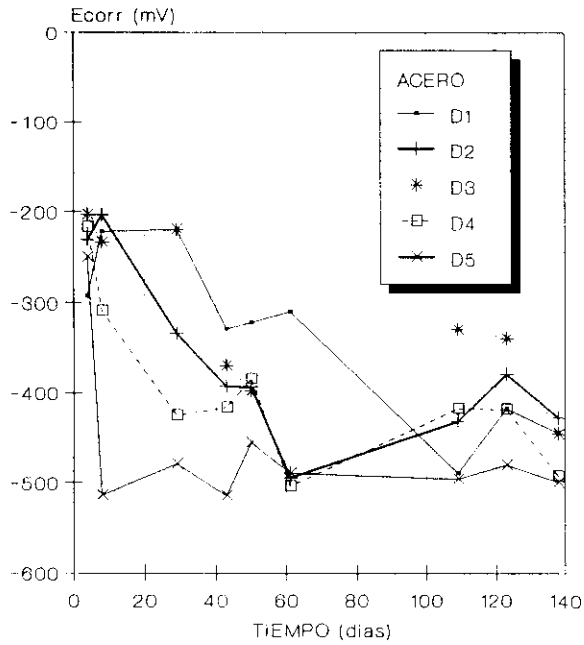
PENETRACION DE Cl- EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO FISURADO CON FIBRAS DE POLIPROPILENO



●ARO1.9

Figura 192

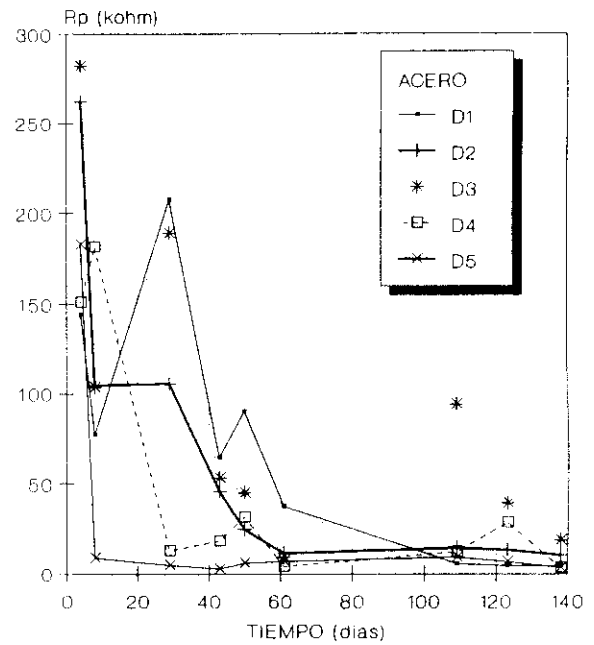
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO



●ARO2.1

Figura 193

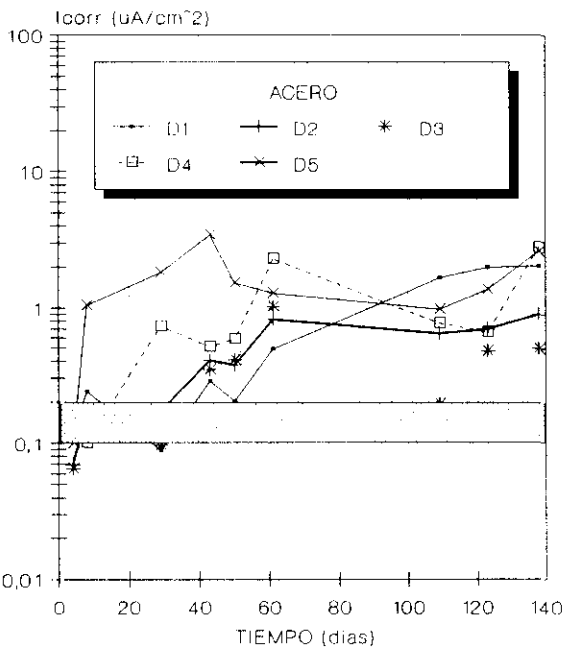
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO SIN FIBRAS



●ARO2.3

Figura 194

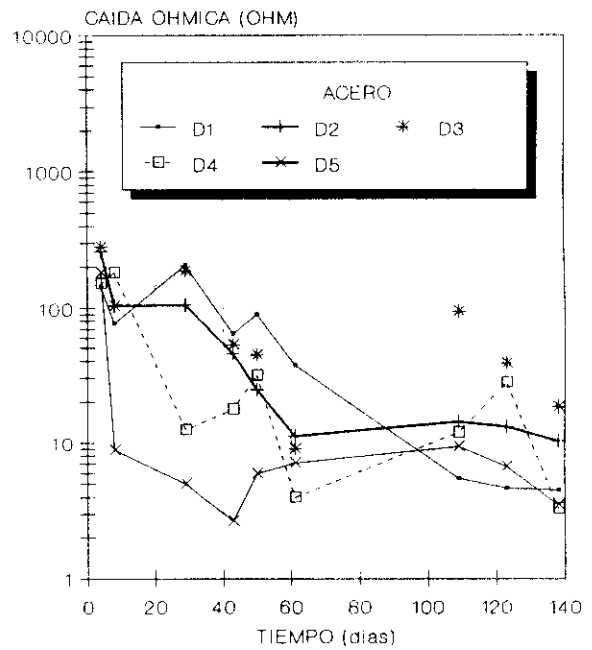
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO SIN FIBRAS



●ARO2.5

Figura 195

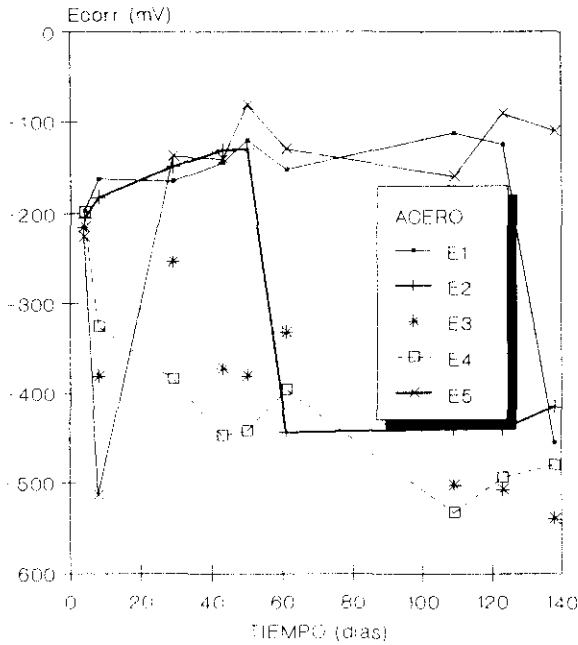
PENETRACION DE Cl-
EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO
FISURADO SIN FIBRAS



●ARO2.7

Figura 196

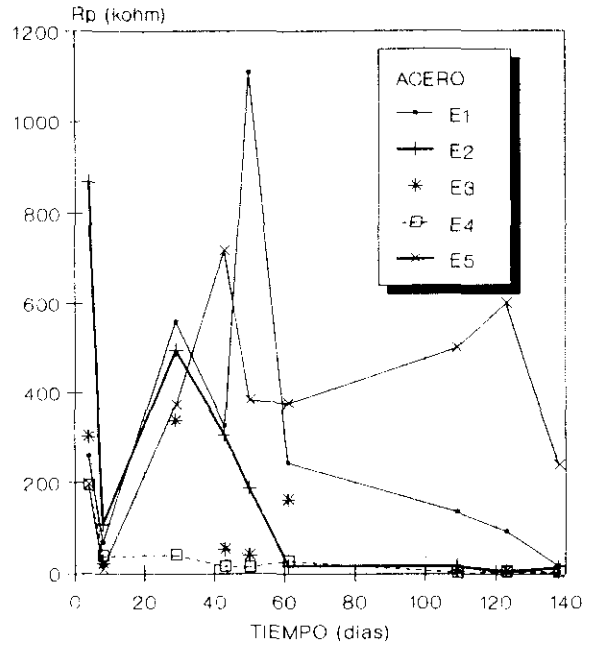
PENETRACION DE Cl- EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO FISURADO CON FIBRAS DE POLIPROPILENO



●ARO2.2

Figura 197

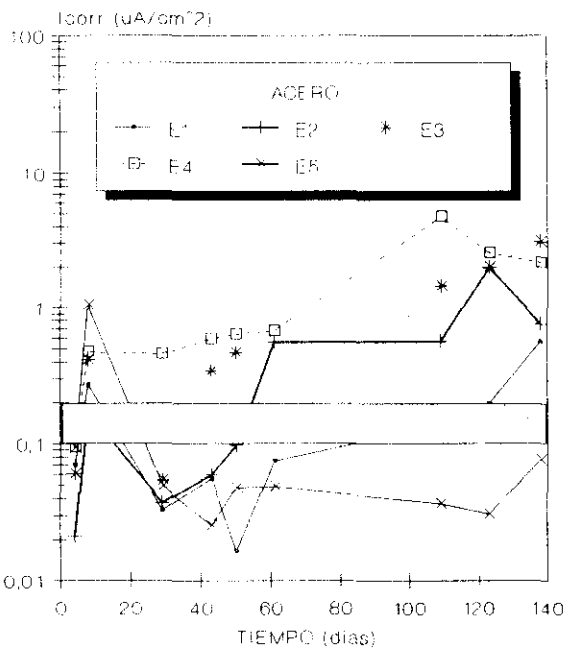
PENETRACION DE Cl- EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO FISURADO CON FIBRAS DE POLIPROPILENO



●ARO2.4

Figura 198

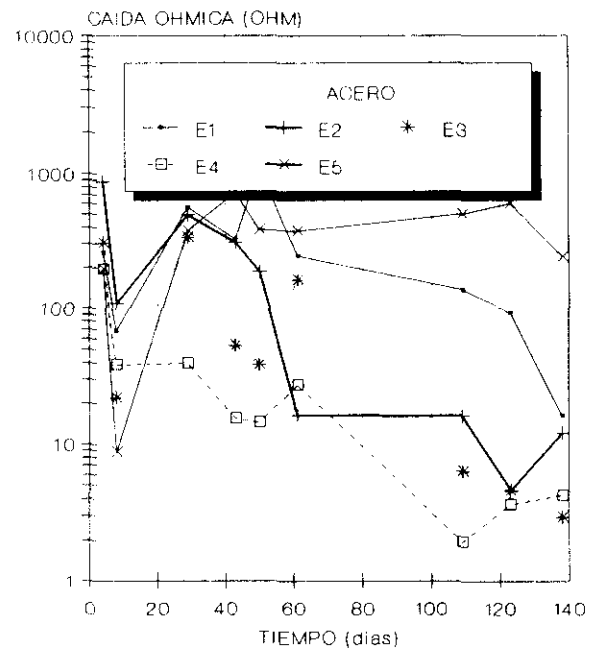
PENETRACION DE Cl- EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO FISURADO CON FIBRAS DE POLIPROPILENO



●ARO2.6

Figura 199

PENETRACION DE Cl- EN ANILLO DE HORMIGON ARMADO FISURADO CON FIBRAS DE POLIPROPILENO



●ARO2.8

Figura 200

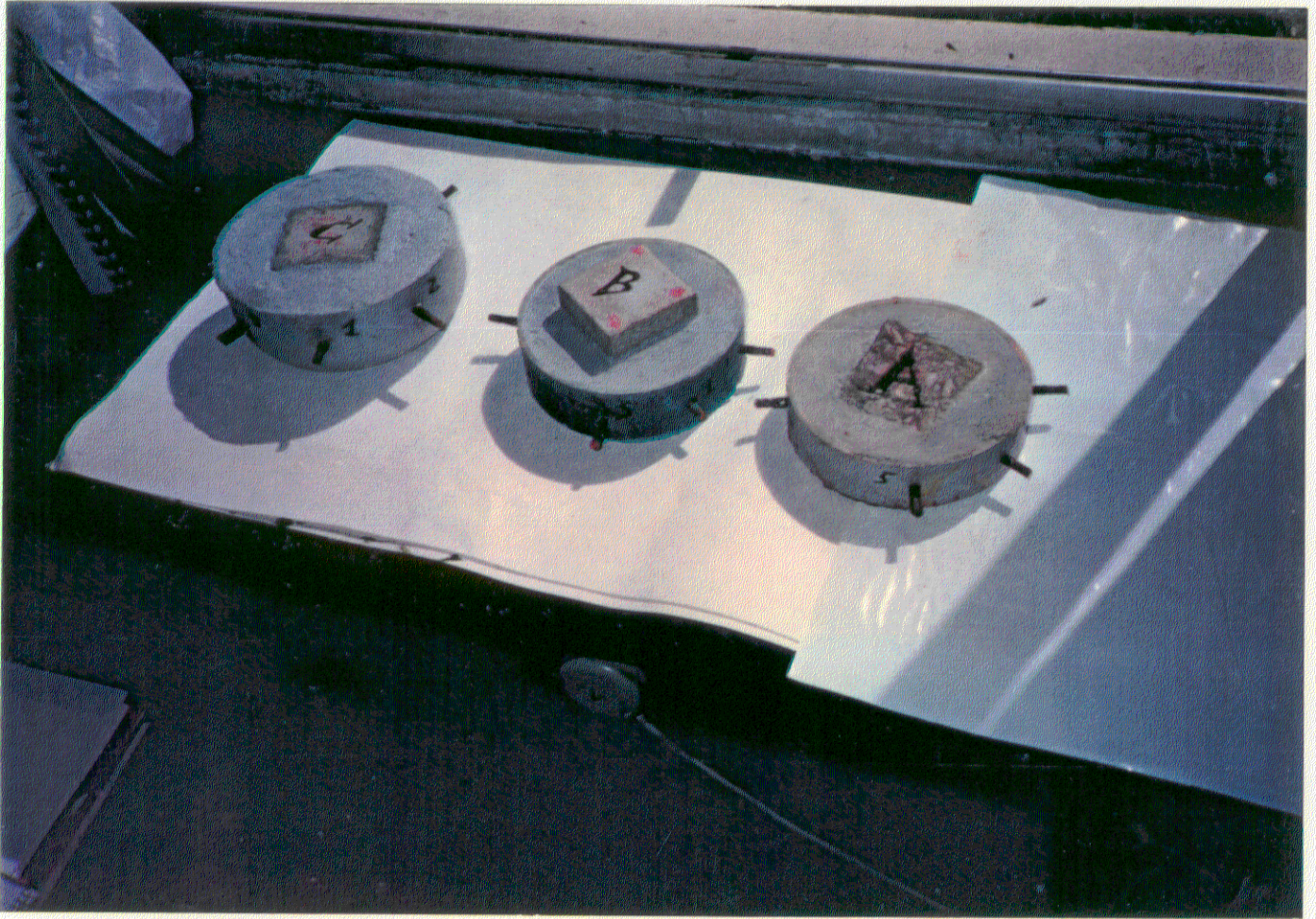


Figura 201

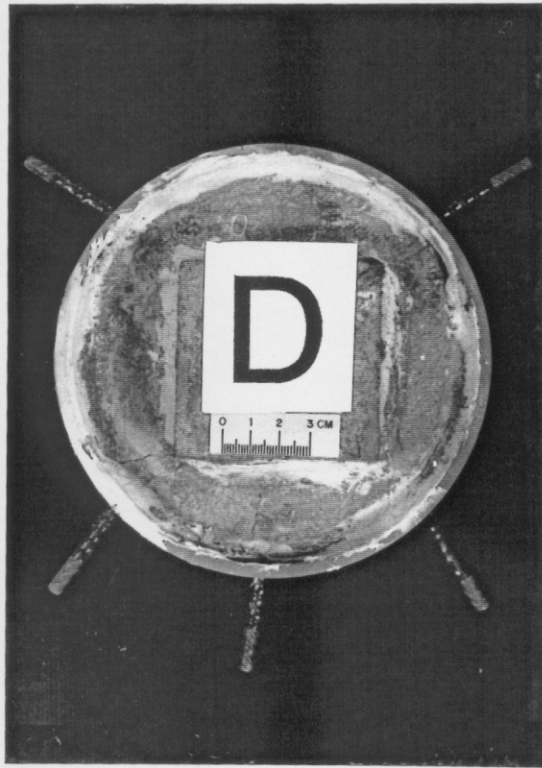


Figura 202

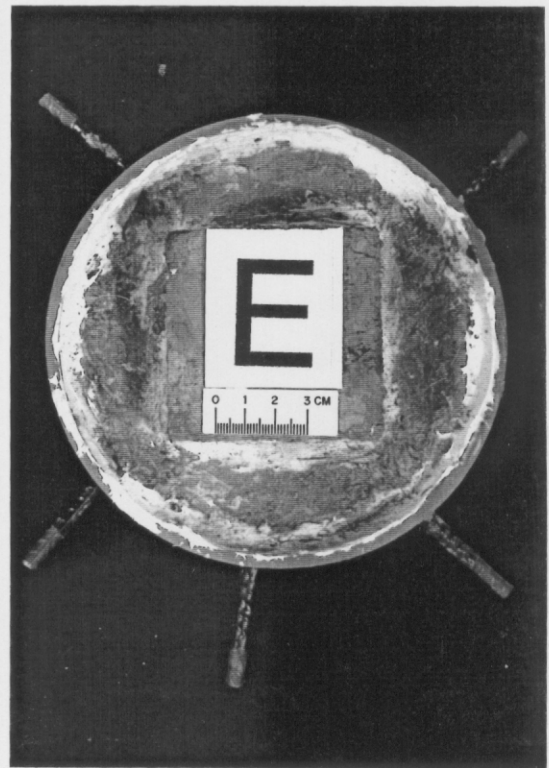


Figura 203

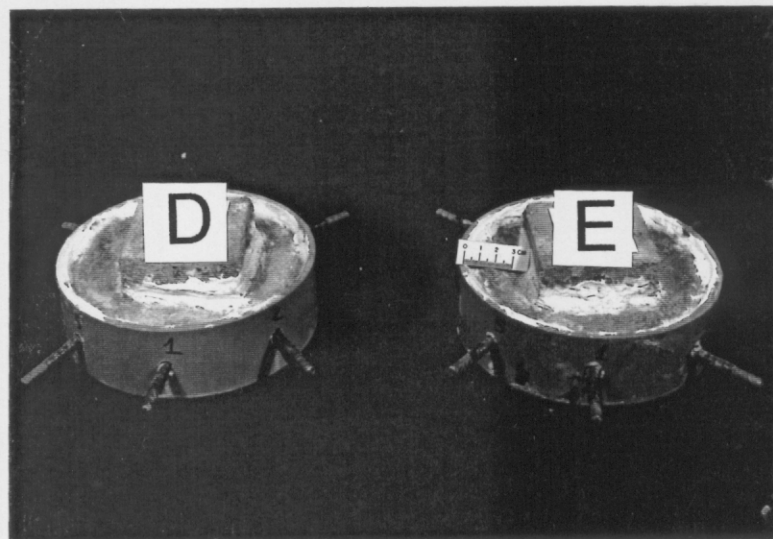


Figura 204

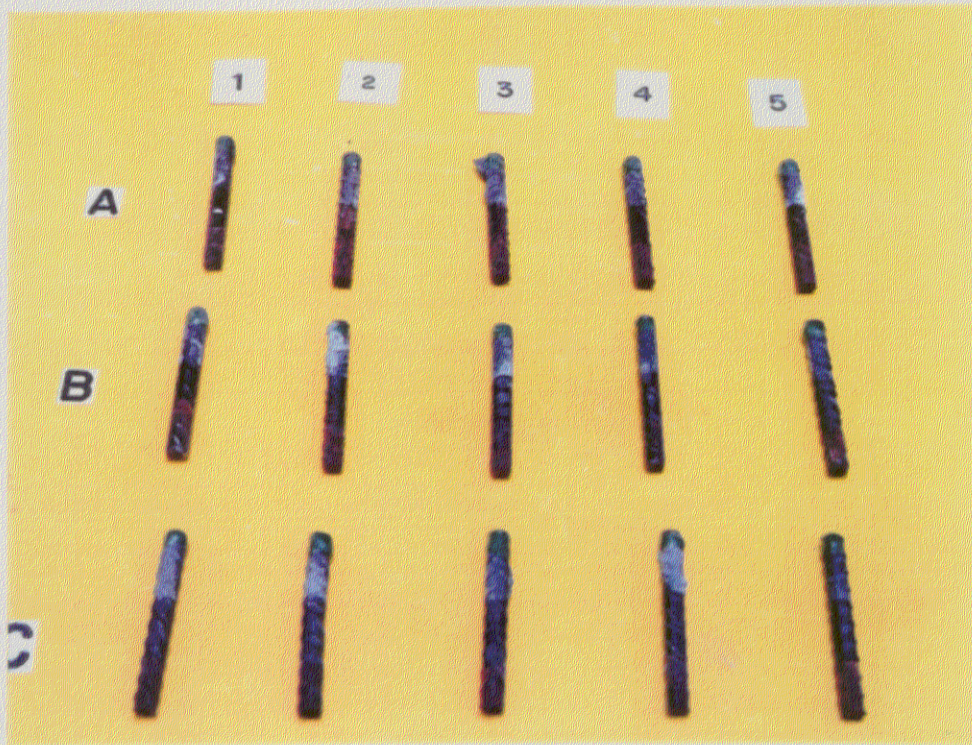


Figura 205

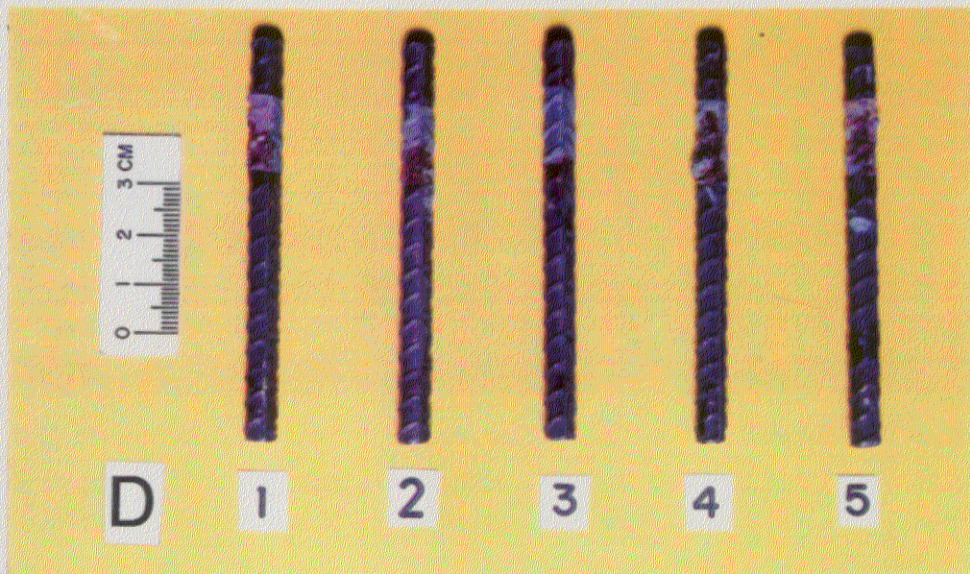


Figura 206

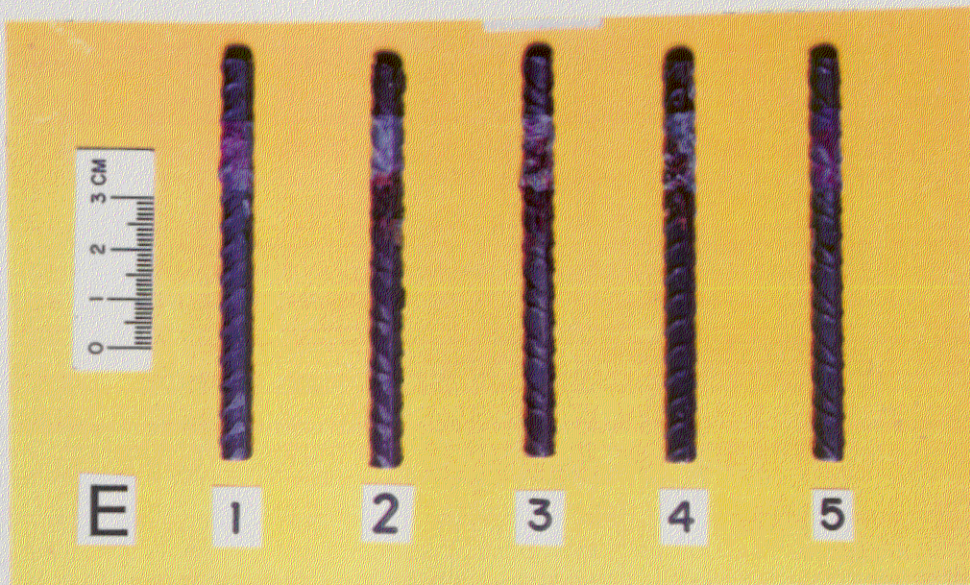
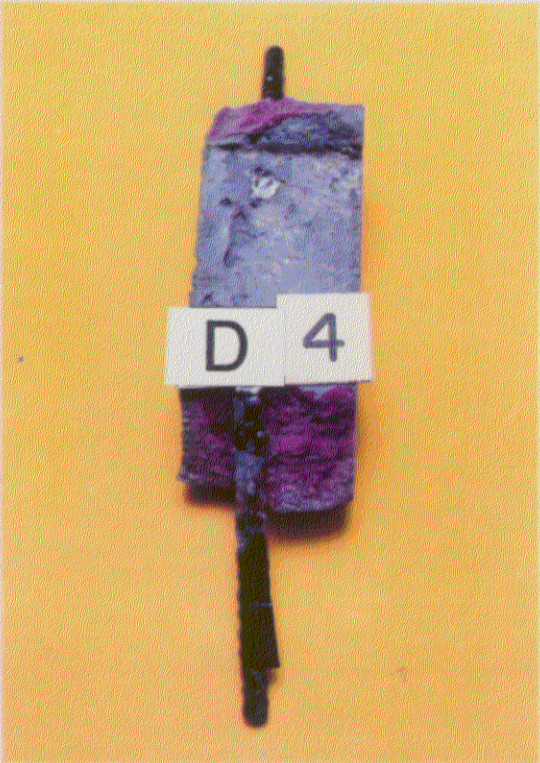


Figura 207

Figura 208



V.10. Efecto de la reacción árido-álcali en el período de iniciación de la corrosión

La figura 209 representa las distintas zonas de agresividad de la reacción árido-álcali en función de la cantidad y contenido en álcalis del cemento. El punto marcado en la gráfica correspondiente al contenido de álcali del cemento utilizado en este ensayo lo sitúa en la zona de elevada agresividad.

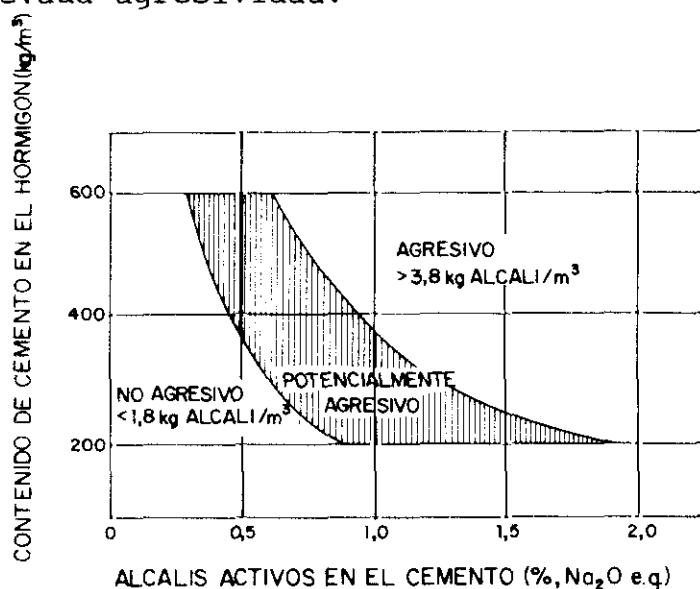


Figura 209

En el estudio realizado en probetas de $25,4 \times 25,4 \times 304,8$ mm tanto en condiciones de conservación del 100% de humedad relativa (probetas 1, 2 y 3 de la figura 210), como en inmersión total en una disolución de cloruro sódico al 3% en peso (probetas 4, 5 y 6 de la figura 210). Las figuras 211 y 212 muestran la segunda serie de probetas de $20 \times 40 \times 55$ mm.

En la primera serie de probetas se han registrado datos de expansión (figura 213) y de aumento de peso (figura 214) en función del tiempo, mientras que en la segunda serie se han medido el aumento de peso (figura 215), el potencial de corrosión (figura 216), la resistencia de polarización (figura 217) y la intensidad de corrosión (figura 218) de los aceros embebidos, a lo largo del tiempo.

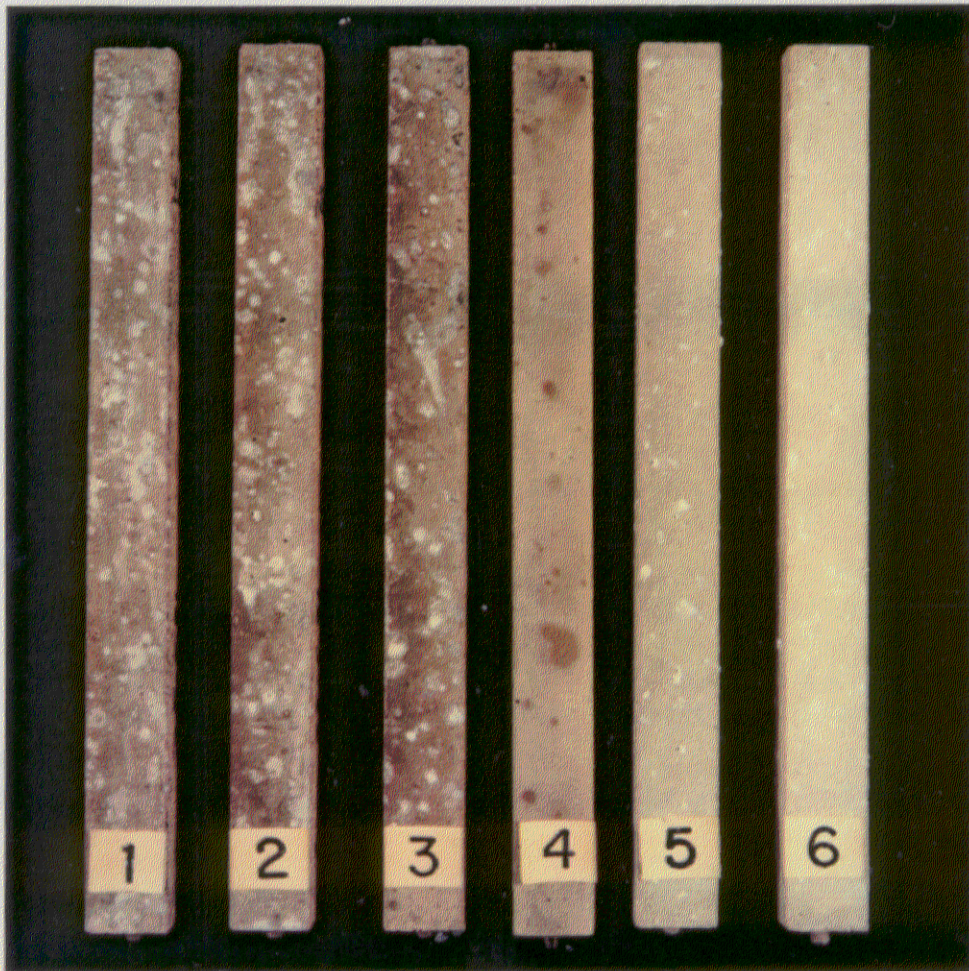


Figura 210



Figura 211

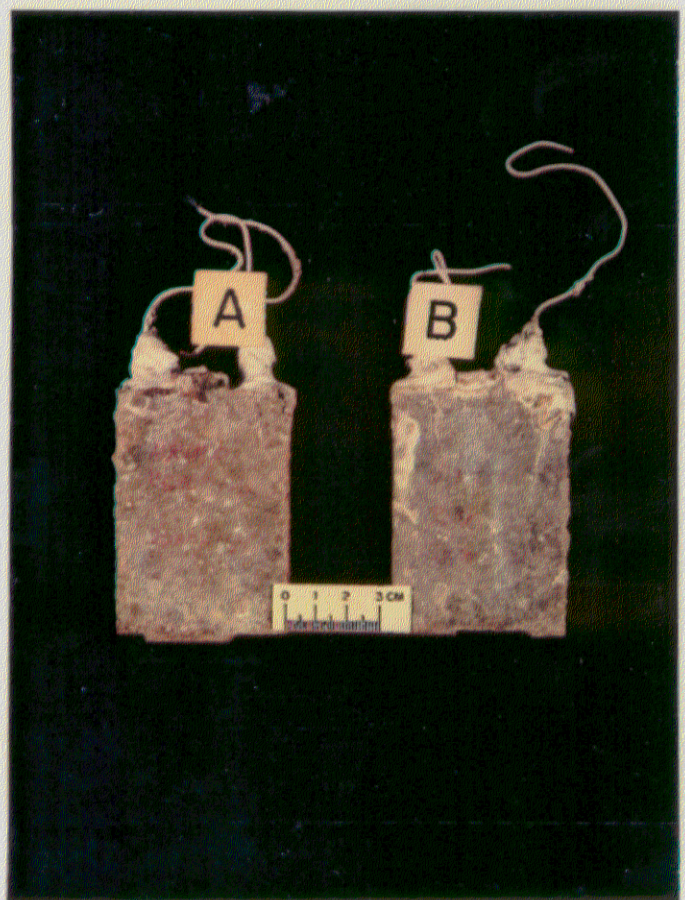
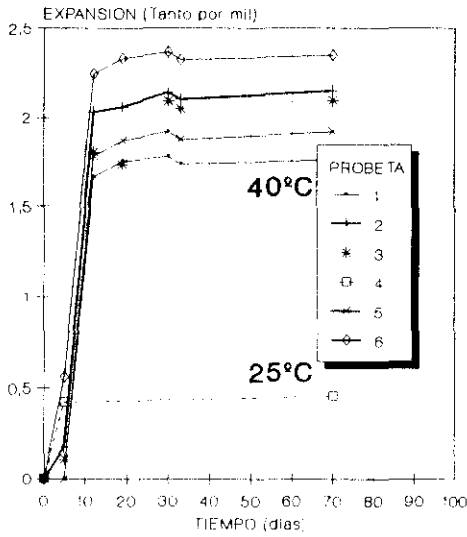


Figura 212

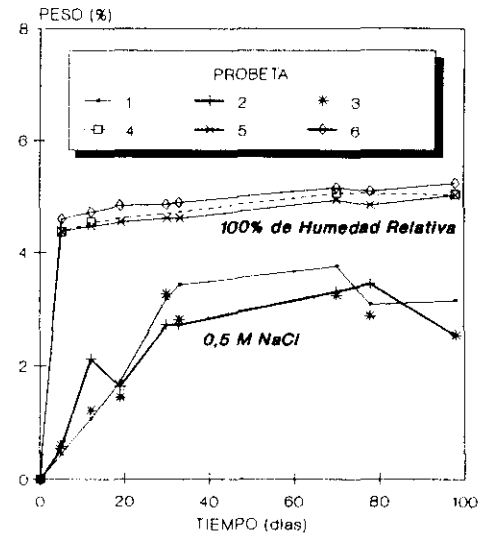
REACCION ARIDO-ALCALI
EXPANSION DE LAS PROBETAS



•AR.LA.1

Figura 213

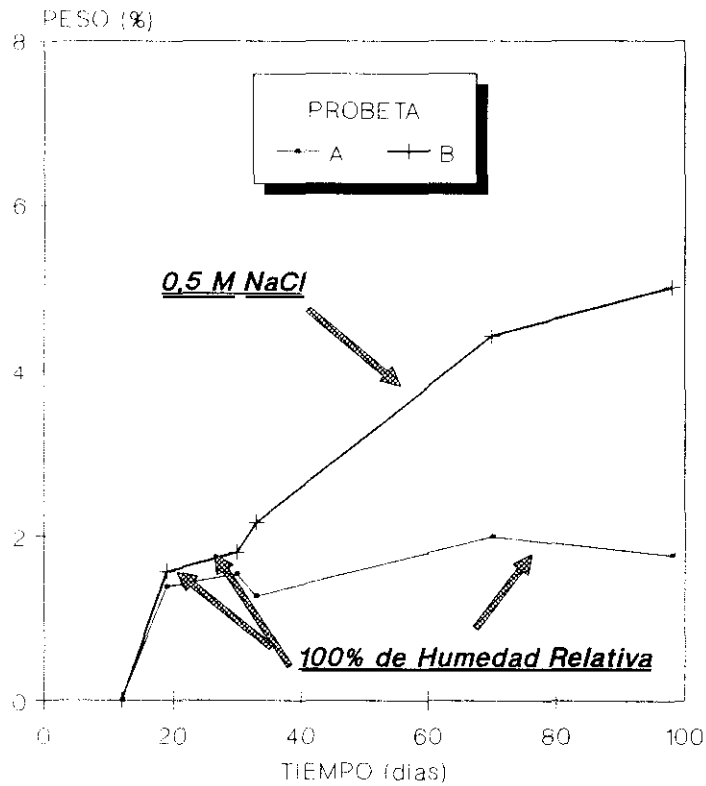
REACCION ARIDO-ALCALI
PESO DE LAS PROBETAS



•AR.LA.2

Figura 214

REACCION ARIDO-ALCALI
PESO DE LAS PROBETAS
TAMAÑO 2 X 5,5 X 8 CM



@AR.LA.1.3

Figura 215

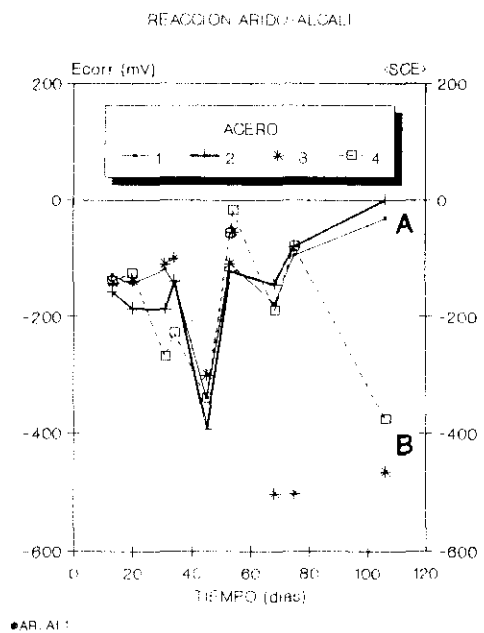


Figura 216

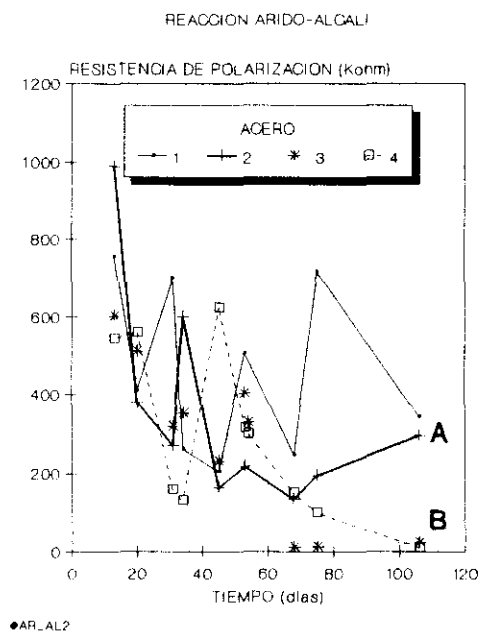


Figura 217

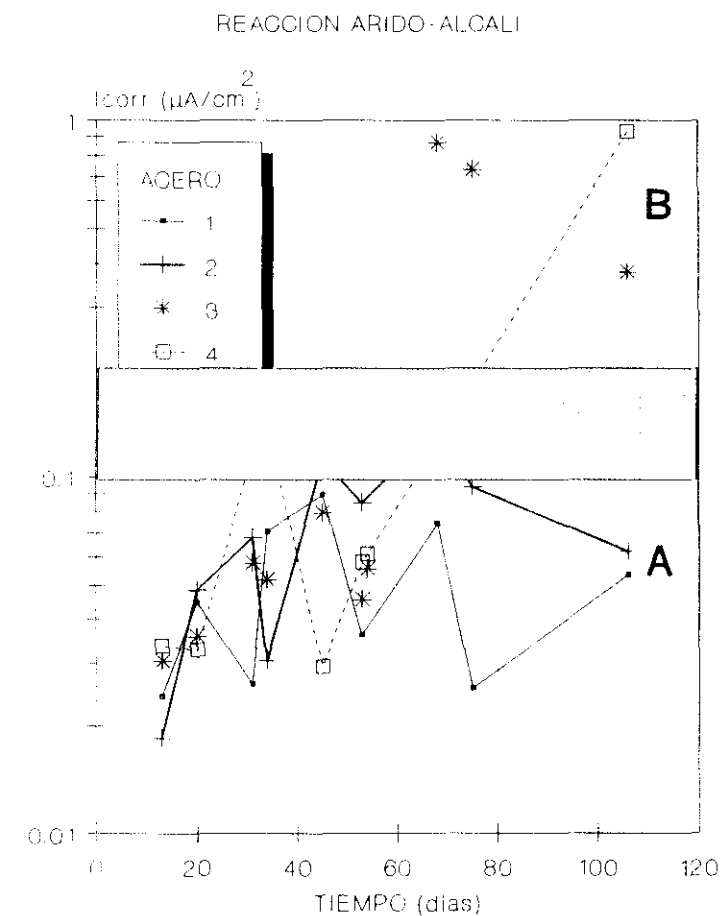


Figura 218

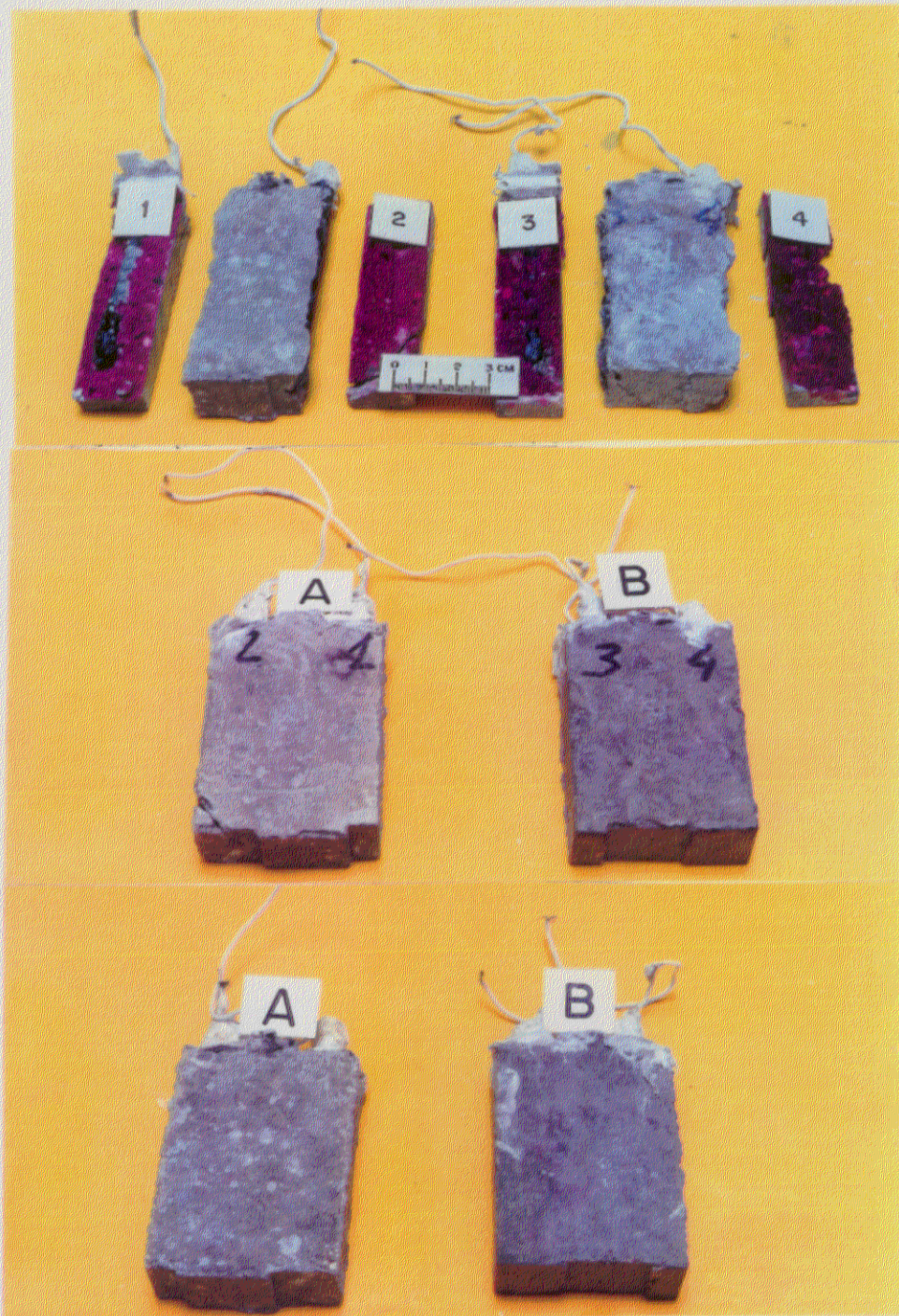


Figura 219



Figura 220

La Tabla LIV presenta los pesos de los aceros antes y después del ensayo, así como la proporción entre éstos.

Las figuras 219 y 220 presentan el aspecto de las probetas de la segunda serie y de sus aceros después del ensayo.

Como se observa en la figura 213, en una semana se obtiene el mayor desarrollo de la expansión, siendo ésta independiente de los medios de conservación estudiados, a una temperatura de 40°C.

La probeta nº 4 mantenida igualmente al 3% de cloruro sódico y 25°C experimentó una menor expansión, la cual se estabilizó a los pocos días.

En cambio, sí se registran grandes diferencias en cuanto al aumento de peso se refiere; las probetas sumergidas en la disolución de cloruro sódico absorben una mayor cantidad de líquido que las expuestas al 100% de humedad relativa (figura 215).

Los valores de la intensidad de corrosión encontrados han oscilado entre 0,01 y 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante los primeros 60 días de forma muy similar. A partir de entonces, la probeta B se conservó sumergida en una disolución del 3% en cloruro sódico mientras que la probeta A continuó en una cámara al 100% de humedad relativa, siendo la temperatura en ambos casos de 40°C.

Como puede comprobarse en la figura 218, los aceros embebidos en la probeta B comenzaron a corroerse a velocidades de corrosión cercanas a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabla LIV

ACERO	PESO INICIAL (GRAMOS)	PESO FINAL (GRAMOS)	PERDIDA DE PESO (%)
A1	17,4651	17,4426	0,1288
A2	17,1632	17,1160	0,2750
B1	17,4676	17,3497	0,6750
B2	17,6952	17,6400	0,3119

VI. MODELO PARA EL CÁLCULO DEL PERÍODO DE INICIACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA ARMADURA DEL HORMIGÓN

VI.1. Modelo de penetración del dióxido de carbono

Aunque la carbonatación no representa un riesgo en la práctica en hormigones de muy alta dosificación, bien compactados y con una baja relación agua/cemento (RILEM 12-CRC Committee, 1976), hay que tener en cuenta la enorme heterogeneidad del material en sí y la gran influencia de la puesta en obra y del curado. Por este motivo los datos de diseño deben obtenerse en unas condiciones que simulen lo mejor posible la situación real en obra (temperatura, velocidad del viento, tipo de curado, etc...).

En todo proceso de difusión de gases en medios porosos es fundamental el camino libre del que puedan disponer, es decir, depende de la estructura porosa y de la cantidad de materia que lo obstruye, reduciendo de esta manera el área de paso. En el caso de los poros del hormigón, éstos se encuentran normalmente conteniendo una fase líquida conocida como fase acuosa del hormigón. Puesto que la difusión del dióxido de carbono en esta fase es tres órdenes de magnitud más lenta que en el aire, este proceso de disolución-difusión en la fase acuosa se desprecia frente a la difusión en los poros vacíos.

Así pues, el modelo que se expone a continuación consistirá en aplicar coeficientes de difusión del dióxido de carbono en función del estado de humedad del hormigón. De forma práctica se presupone que en hormigones totalmente sumergidos la carbonatación no suele ser un problema preocupante.

Este modelo constará por lo tanto de períodos de humectación y secado, lo que supone la existencia de un coeficiente de difusión variable. Asimismo, se hará un ejemplo teniendo en cuenta la climatología española y se particularizará para Madrid-El Retiro.

VI.1.1. Período de humectación

Este período es mucho más rápido que el secado y pueden intervenir diferentes mecanismos:

1. Difusión de vapor de agua.

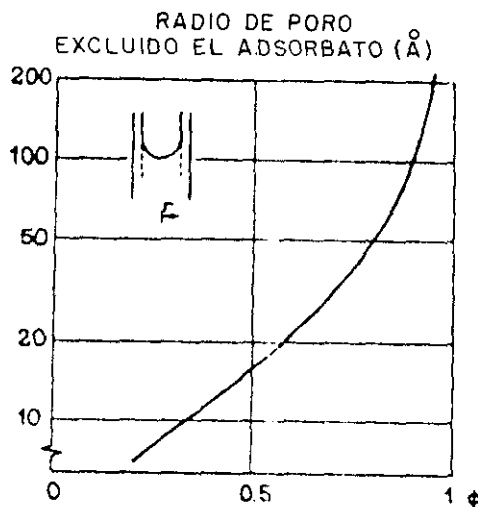
Se da cuando la humedad relativa externa es superior a la humedad relativa del hormigón. Como todo proceso difusional sigue la ley de Fick con un coeficiente D superior al de secado debido a que en este caso no existen fuerzas físicas que retengan al vapor en su entrada en los poros.

2. Absorción capilar.

Es el mecanismo más rápido y es función del tamaño del radio del poro. Cuando coexisten varios mecanismos la absorción capilar es el dominante, siendo despreciables los restantes. Habitualmente, el vapor de agua precipita en las superficies de los poros, y este agua en fase líquida comienza a desplazarse por succión capilar cuando constituye un menisco.

Cálculo del volumen de poros libres.

De acuerdo con la ley de Kelvin, la relación entre la humedad relativa y el tamaño de poro lleno será el dado por la figura 221 (desorción a 293 Kelvin). Por lo que, conociendo la distribución del tamaño de poros podemos hallar la cantidad de poros vacíos.



Asimismo, se puede relacionar la humedad relativa ambiental con la fracción volumétrica del poro ocupada por el agua, y ésta a su vez con el coeficiente de difusión del CO_2 , como indica la figura 222 (Papadakis, 1990).

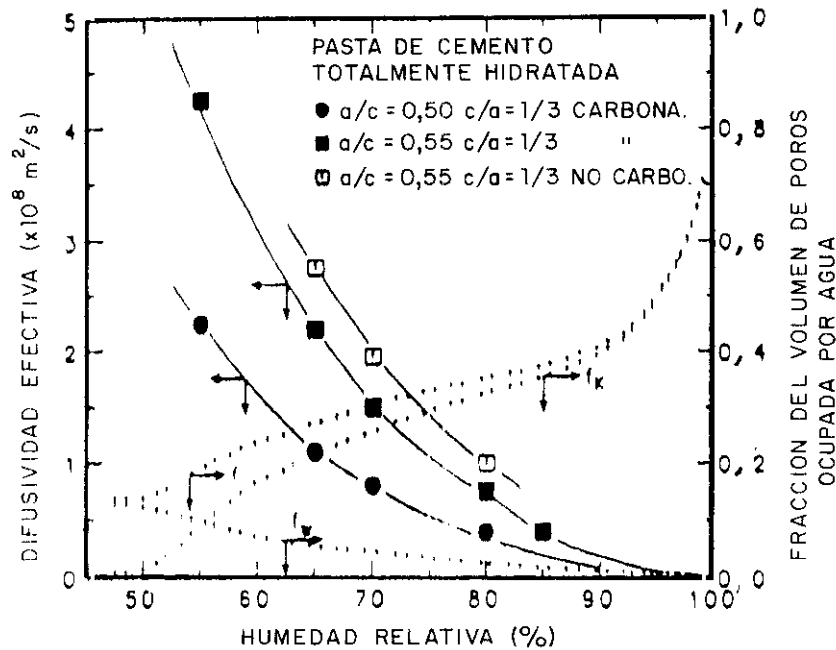


Figura 222

VI.1.2. Período de secado

Partiendo de un hormigón completamente saturado el proceso de secado comienza cuando el entorno del hormigón permite que se produzca la evaporación del agua contenida en los poros, es decir cuando la humedad relativa es inferior al 100%. El resultado final es un efecto combinado: una evaporación en la superficie y un flujo de humedad en el interior del material. Según diferentes autores (Parrott, 1988; Sakata, 1983; Bazant y Najjar, 1972), la velocidad de secado de la mayoría de los materiales porosos, incluido el hormigón, depende de su contenido propio de humedad. El secado inicial es muy rápido mientras que el segundo período es lento y a velocidad aproximadamente constante (poros de aire y poros capilares) (Figura 223).

Diversos autores han obtenido de forma experimental coeficientes de difusión del vapor de agua en hormigón muy similares (Figura 224) (Sakata, 1983; Pihlajavaara, 1965; Bray y Sellevold, 1973; Bazant y Najjar, 1972), los cuales se pueden englobar en los dos rangos presentados en la tabla LV.

Se considera un secado inicial rápido D_1 en función de la humedad relativa del ambiente, y un secado lento, D_2 , que suponemos constante e igual a $0,1 \text{ cm}^2/\text{día}$.

Tabla LV

HUMEDAD RELATIVA (%)	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN, D_{H_2O} (CM ² /DIA)
100 --> 70	$D_1 = a+b*(H.R.\%) : 1 \text{ --> } 0,1$
70 --> ...	$D_2 = \text{constante} : 0,1$

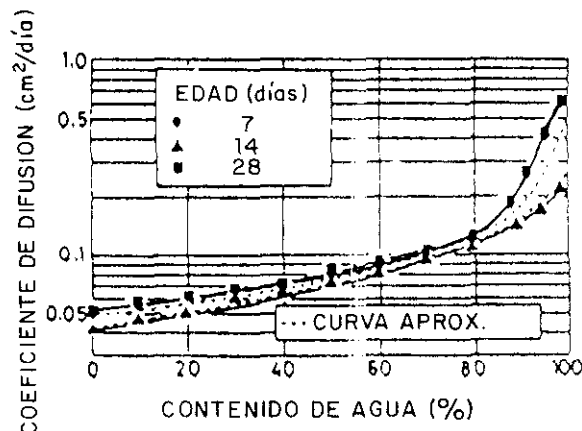


Figura 223

Por supuesto, la velocidad de secado también depende de la profundidad de la zona considerada; así, Parrott (Parrott, 1988) encuentra que la zona hasta 30 mm se ha secado rápidamente durante el primer o dos primeros meses de secado, mientras que el interior permanece considerablemente húmedo. De este modo, después de un año y medio de secado al 58% de humedad relativa, el hormigón ensayado no ha alcanzado el equilibrio de humedad. Esto se muestra en la figura 225 obtenida experimentalmente en unos hormigones con cenizas volantes, los cuales presentan una velocidad de secado similar a los hormigones con escorias y muy superior que los fabricados con cemento portland sin adiciones (Parrott, 1991).

En ensayos realizados a 60% de humedad relativa y 20°C (Nilsson, 1980) ha observado que después de tres meses de secado, a 100 mm de profundidad, el hormigón se conserva al 100% de humedad relativa, mientras que a 60 mm, sólo se ha reducido al 90%. Igualmente, Sakata ha comprobado que la pérdida de agua a 20mm es del 30%, mientras que a partir de 60 mm es inferior al 10% después de 120 días de secado (Sakata, 1983). La pérdida de peso a 60 mm de profundidad se puede aproximar a una ley lineal del tipo:

$$\% \text{pérdida de humedad} = 0,0625 * t \text{ (días)}$$

Esto indica que en zonas semihúmedas con períodos de secado inferior a tres meses los problemas de carbonatación entre 60 y 100 mm serían mínimos en un hormigón no fisurado.

Así pues, hay dos fenómenos: la velocidad de secado bajo presión del exterior y la profundidad de la muestra.

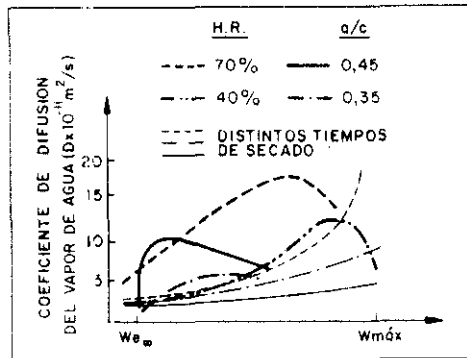


Figura 224

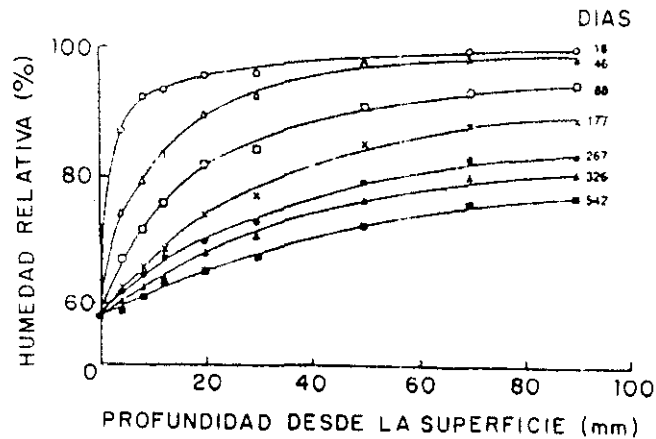


Figura 225

VI.1.3. Influencia de la climatología

Como ya se ha dicho, la humedad relativa ambiental actuaría en los procesos de secado y humectación del hormigón originando la fuerza impulsora del flujo de agua y, por lo tanto, afectará decisivamente sobre la velocidad de carbonatación. La cantidad de vapor de agua en la atmósfera disminuye rápidamente con la altura, en parte porque su fuente es el agua de la superficie terrestre y, en parte, porque la máxima cantidad posible disminuye con la temperatura; de esta forma, el contenido medio de vapor acuoso a 1.200 metros es sólo una décima parte de su valor a nivel del mar (Barry y Chorley, 1982).

La figura 226 muestra la distribución media anual de la humedad sobre la península. Las figuras 227 y 228 presentan la distribución media en enero y julio, respectivamente, a las 7 horas y a las 13 horas.

Según Lautensach (Lautensach, 1967) los valores medios mensuales más elevados de la península han sido registrados en San Lúcar de Barrameda, en la desembocadura del río Guadalquivir (89% de humedad relativa).

Además de la variación media de la humedad relativa habría que considerar los períodos de lluvia, ya que en estos, aparte de aumentar localmente la humedad relativa, permiten la acumulación de agua en la superficie del hormigón y la rápida absorción capilar del líquido, bloqueando los poros y disminuyendo radicalmente la difusión del dióxido de carbono en ellos.

La figura 229 presenta el mapa pluviométrico anual de la Península Ibérica (Font Tullot, 1982). Con este mapa y sabiendo que la intensidad de la precipitación en veinticuatro horas varía entre 4 mm y 10 mm por término medio, se puede estimar de forma aproximada la duración del período de lluvias en una zona en particular. Otra forma de estimación es empleando mapas de frecuencia de precipitaciones (figura 230).

Sin embargo, la humedad relativa en zonas lluviosas es alta, pero lo contrario no siempre es cierto, como sucede por ejemplo en Almería, que siendo la zona menos lluviosa de la península tiene una humedad relativa comparativamente alta.



Figura 226

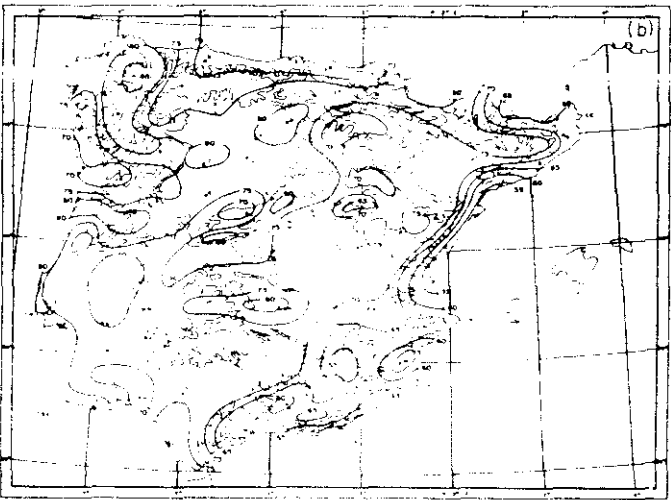
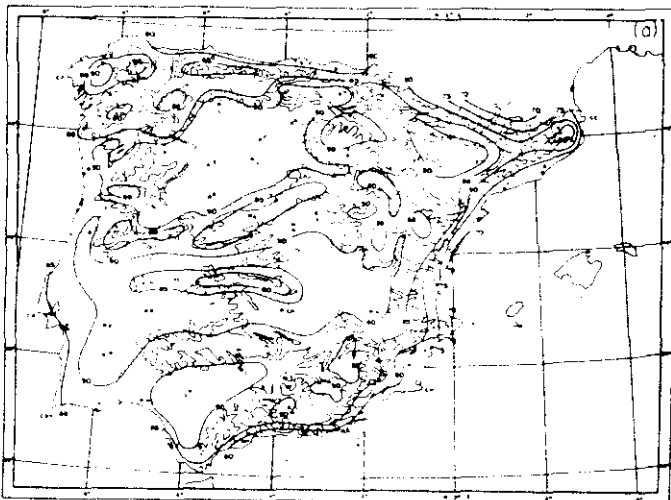


Figura 227

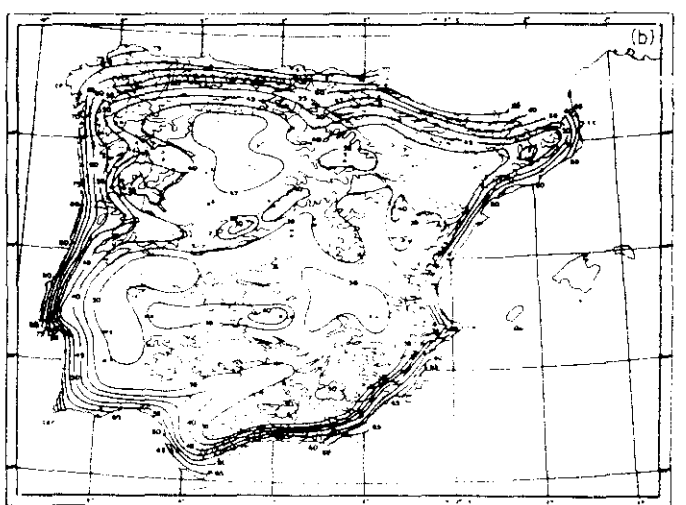
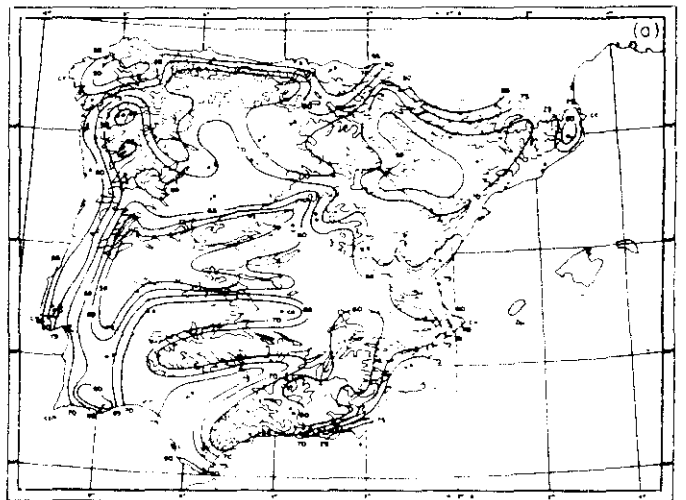


Figura 228

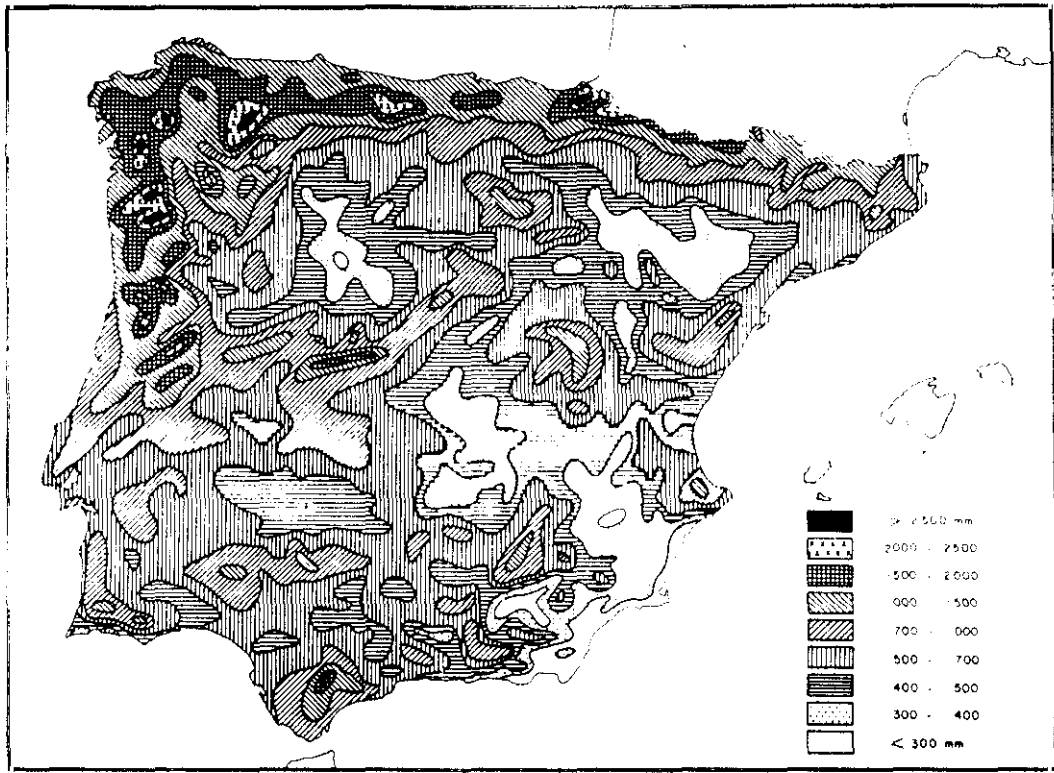


Figura 229

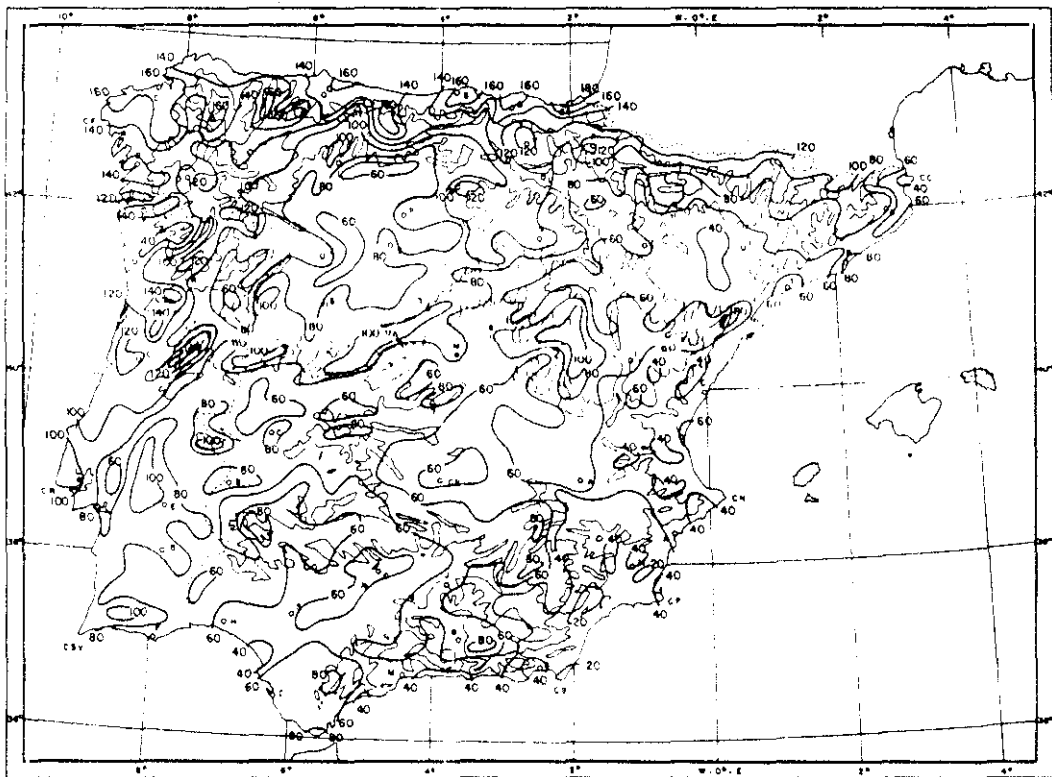


Figura 230

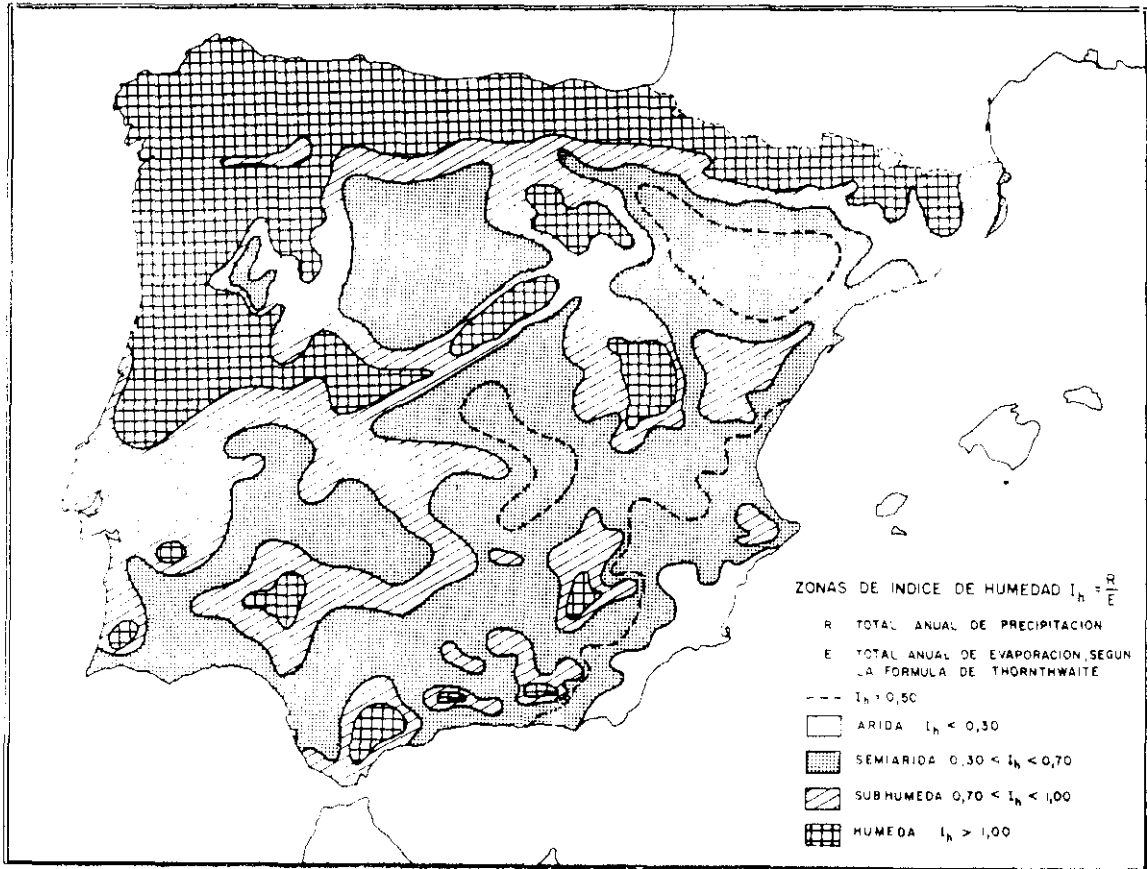


Figura 231

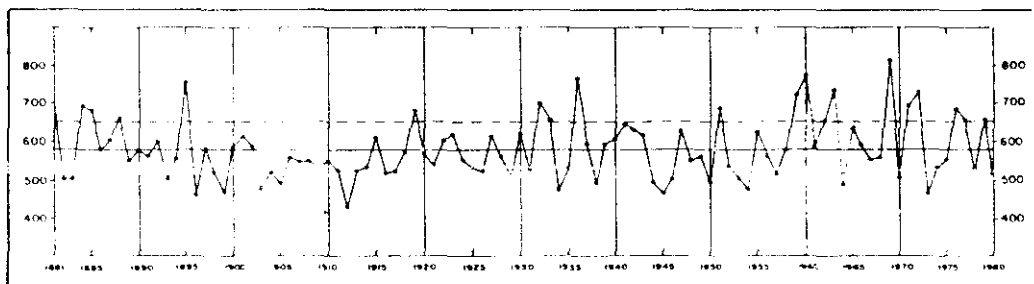


Figura 232

El conocimiento de los índices hídricos que reflejan el régimen precipitación-evaporación es de importancia primordial para la estimación de la humedad relativa. La UNESCO, en 1979, empleó el índice I_h , definido por el cociente entre los valores medios anuales de las cantidades de precipitación y de evapotranspiración anual, para elaborar el mapa mundial de zonas áridas (UNESCO, 1979) (figura 231).

La figura 232 muestra un estudio de la pluviosidad media en la Península Ibérica durante 100 años (Lorente, 1955; I.N.M., 1982a; 1982b), de los cuales 20 han sido húmedos, 23 regulares y 57 secos (de carbonatación favorable). Este hecho nos debe inclinar hacia el lado de criterios conservadores a la hora de estimar datos climatológicos en la zona en donde se ubicará la estructura.

Concretamente, en Madrid, la media anual de precipitaciones se sitúa en 430 mm; sin embargo, la gran variabilidad en las cantidades anuales reflejadas en la figura 233 dificultan la elección de valores aptos para el diseño. Así, la frecuencia del valor medio es tan sólo del 14% y, además, ni siquiera las máximas frecuencias corresponden al intervalo centrado por el valor medio.

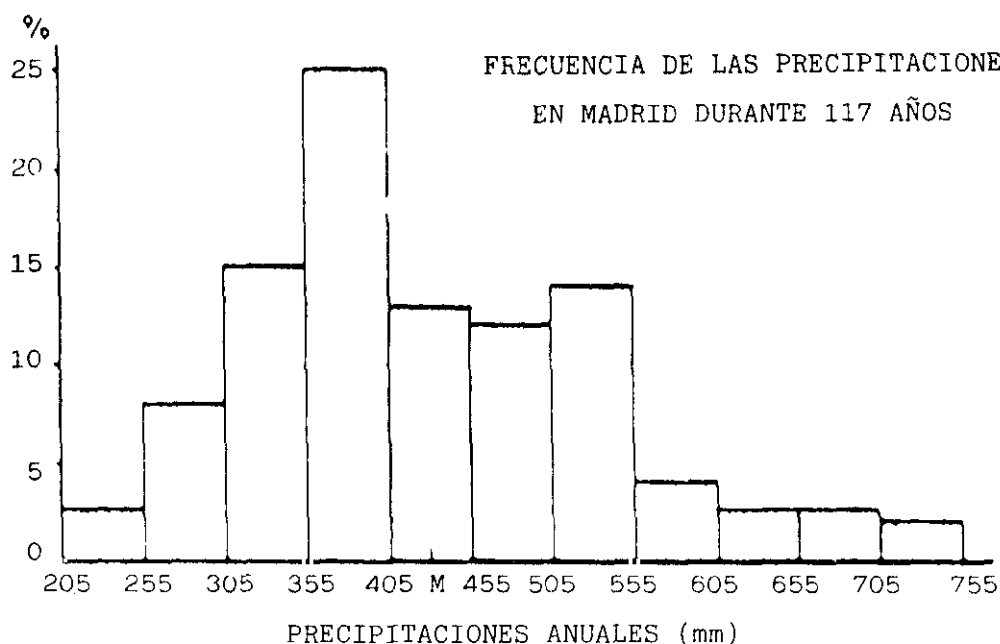


Figura 233

VI.1.4. Cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación

Datos

1. Climatología media.

Conviene elegir el período más favorable, el medio y el menos favorable de la historia de la zona, desde el punto de vista de la carbonatación (I.N.M., 1982a; 1982b; I.C.O.N.A., 1979).

- Pluviometría.
- Sequías.
- Temperaturas.
- Humedad relativa.

2. Calidad del hormigón.

- Coeficiente de permeabilidad.
- Relación agua/cemento.
- Distribución del tamaño de poros.
- Contenido y tipo de cemento.

Cálculo

1. Selección de los coeficientes de difusión de agua * Secado.

$$D1 = a x + b$$

$$D2 = 0,1 \text{ cm}^2/\text{día}$$

siendo a y b función del tiempo, de la humedad relativa y de la relación agua/cemento.

* Humectación.

- Suponer siempre absorción capilar en zonas con períodos muy húmedos (Humedad relativa > 90%).
- Se parte siempre de la humedad relativa media inferior de la zona para el cálculo de la absorción capilar potencial.

2. Generación cíclica.

Con ayuda de un programa de ordenador se simulan los ciclos más desfavorables de su historia (largas sequías).

3. Trazado de gráficos.

Humedad Relativa = $f(t)$

4. Cálculo de los coeficientes de carbonatación en función de:

1) Calidad del hormigón (relación a/c, cemento, permeabilidad al aire).

2) Humedad relativa y distribución del tamaño de poros.

Se confeccionará una tabla o se obtendrá una ecuación potencial del tipo:

$$A = a + b(\text{H.R.}) + c(\text{H.R.})^2 + \dots$$

Siendo A: $X_{\text{CO}_2} = A \sqrt{t}$

Este cálculo se podrá realizar empleando coeficientes de carbonatación experimentales, tabulados de otros hormigones similares, o extrapolados de ensayos acelerados de carbonatación.

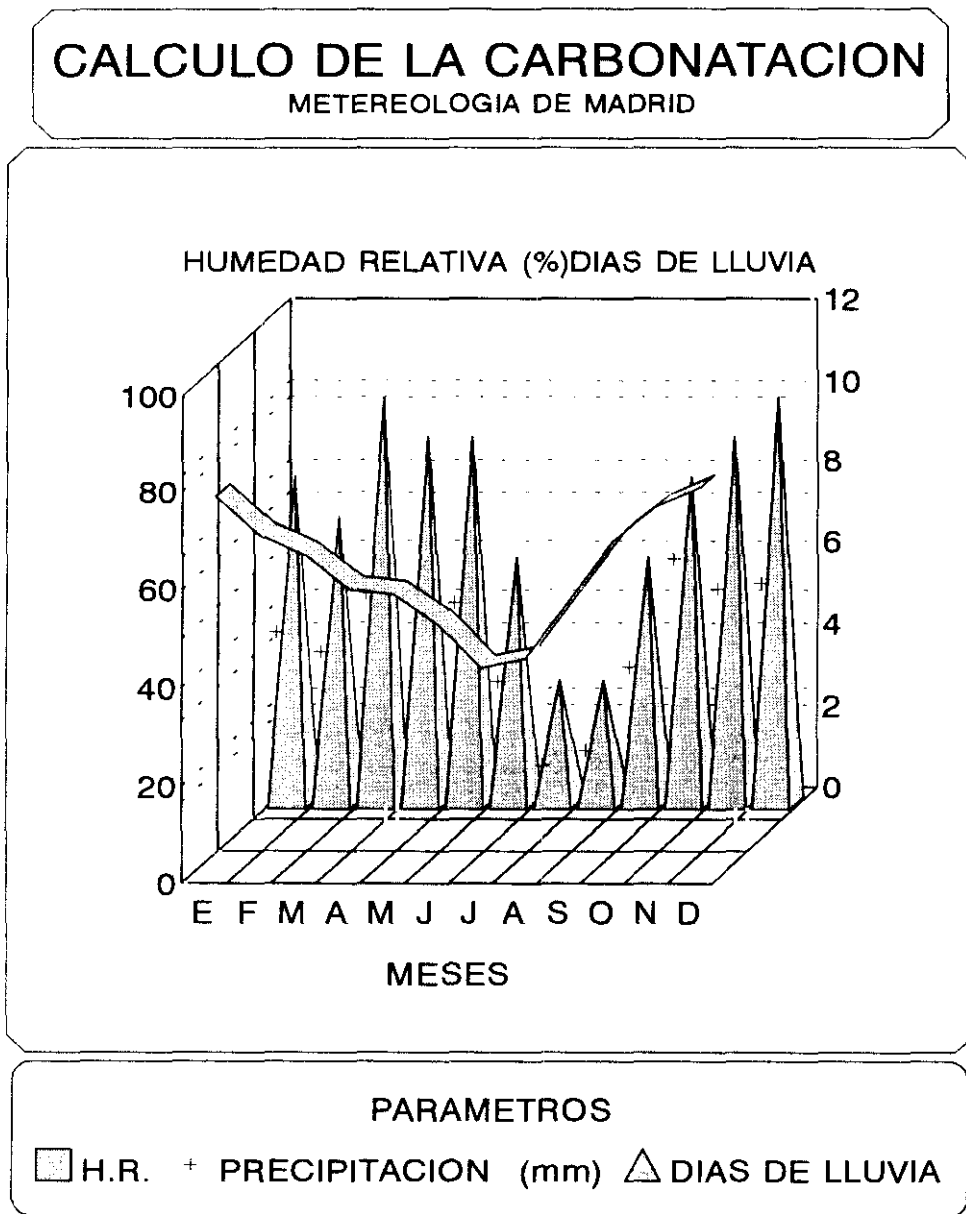
5. Acoplamiento entre humedad relativa y carbonatación.

VI.1.4.1. Ejemplo de aplicación del modelo de predicción del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación

Datos

1. Climatología media

La figura 234 recoge los datos climatológicos en Madrid-El Retiro que serán aplicados en el presente ejemplo.



@CLIMA1BN

Figura 234

2. Calidad del hormigón

La tabla LVI muestra los datos correspondientes a los hormigones TESTIGO, a su vez, los datos de los hormigones de la segunda fase se hayan en el apartado IV.2.

Tabla LVI Hormigones TESTIGO

PROPIEDADES	ATLANTICO		ASLAND	
CONTENIDO DE CEMENTO (Kg/m ³)	400		400	
CONTENIDO DE AGUA (Kg/m ³)	213		150	
RELACION AGUA/CEMENTO	0,53		0,38	
CaO	63%		46%	
GRADO DE HIDRATACION	68%		58%	
POROSIDAD (%)	10,15		9,51	
DENSIDAD (g/cm ³)	2,40		2,53	
PERMEABILIDAD AL AIRE A UNA PRESION DE 500 mmHg Y 20°C (Litros/m ² /h)	30,7		54,6	
ABSORCION DE AGUA (gr/dm ² /min ^{0,5})	13,2		33,0	
CARBONATACION NATURAL	LAB.	EXT.	LAB.	EXT.
6 MESES	2	1	3-4	1
12 MESES	1-3	0-1	3-5	1-2
24 MESES	6-7	3-3,5	7-8	3,5-4
36 MESES	7,2±0,9	2,4±0,8	7,7±0,8	2,8±0,9

3. Cálculo

En este caso se han seleccionado unos coeficientes de secado de $D_1 = 1 \text{ cm}^2/\text{día}$ (H.R. > 70%) y $D_2 = 0,1 \text{ cm}^2/\text{día}$ (H.R. \leq 70%).

Se supone que una lluvia por un tiempo superior a tres horas permite que el hormigón se sature de agua ($\approx 100\% \text{H.R.}$), en donde el coeficiente de carbonatación se supondrá despreciable. A su vez, se tendrán en cuenta los valores para el coeficiente de carbonatación A, de las tablas LVII (Parrott, 1991) y LVIII (Tuutti, 1982), en función de la humedad relativa ambiental.

Tabla LVII

HUMEDAD RELATIVA	ASLAND	ATLANTICO
97%	0,5	0,4
80%	2,8	2,2
60%	3,6	2,8
50%	4,5	3,5
45%	4,2	3,2

Tabla LVIII

HUMEDAD RELATIVA	D ($1\text{E}-8 \text{ m}^2/\text{s}$)	A ($\text{mm}/\text{año}^{0,5}$)
	ATL	
80%	2	2,25
50%	5	3,56
-	10	5,04
	asl	
80%	1,5	2,47
-	7 (G.H. = 58%)	5,32
50%	7 (G.H. = 80%)	4,46

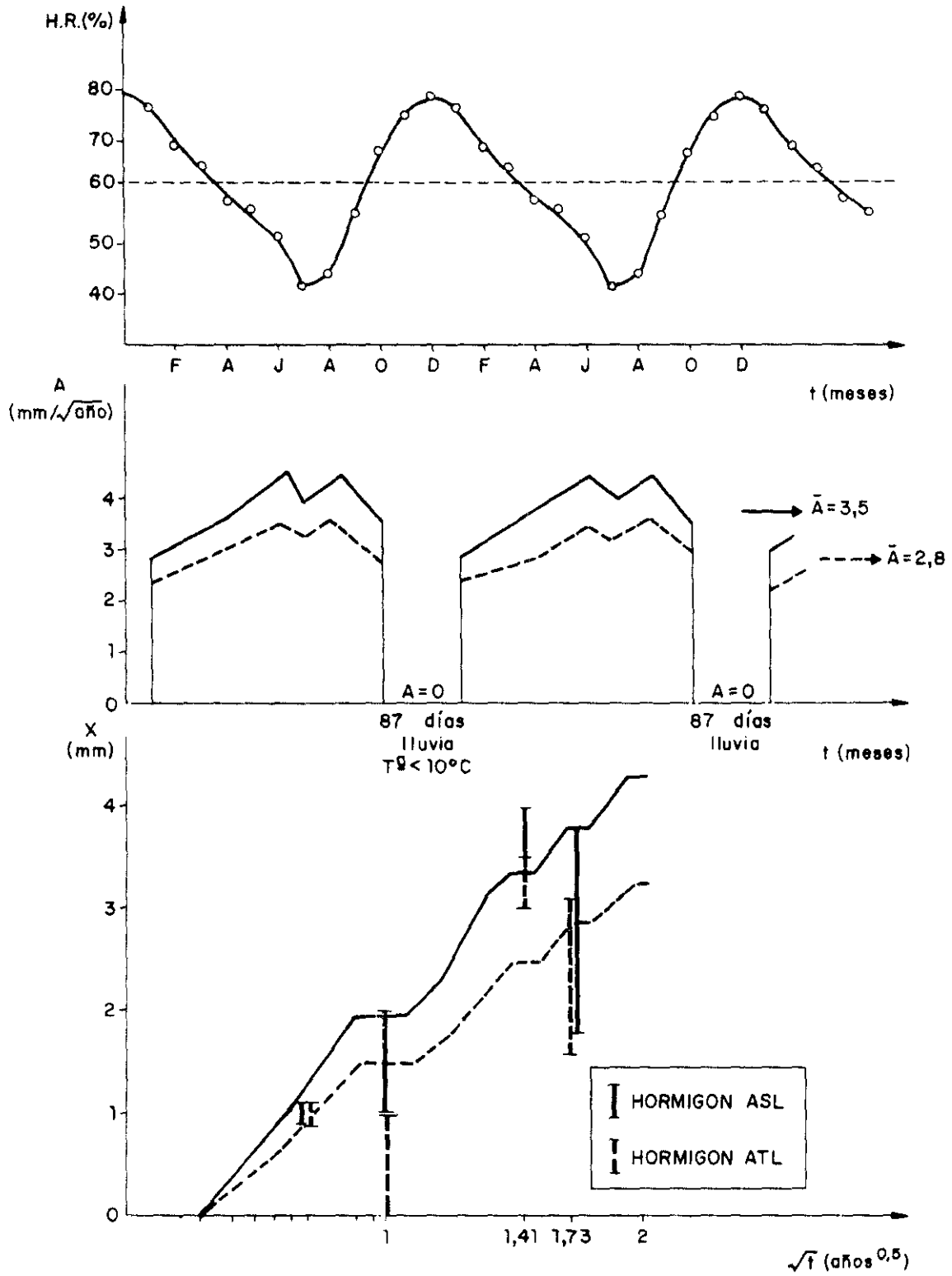
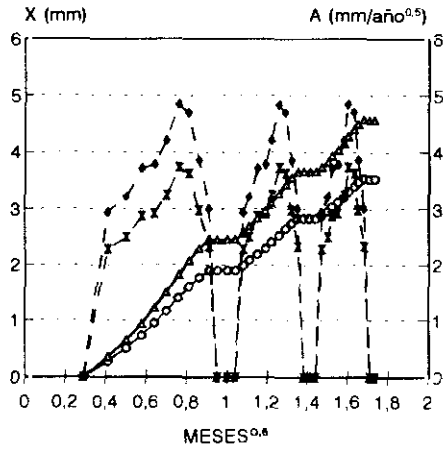


Figura 236

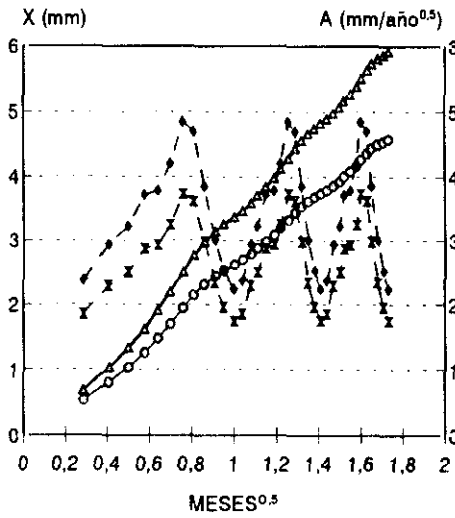
CALCULO DE LA CARBONATACION
EJEMPLO N°2



PARAMETROS
 → Aas (mm/AÑO^{0.5}) * X (mm)
 - - Aat (mm/AÑO^{0.5}) - - X (mm)

@CO2_1BB

Figura 237



PARAMETROS
 → Aas (mm/AÑO^{0.5}) * X (mm)
 - - Aat (mm/AÑO^{0.5}) - - X (mm)

@CO2_1B

Figura 238

En el caso de conservación en ambiente de laboratorio (60% H.R.), con ayuda de la ecuación de Kelvin (Figura 221) se obtiene un radio medio de poro de 20 Å, por lo que los poros menores no serán efectivos frente a la carbonatación al estar llenos de agua. A partir de la figura 222 aplicada al hormigón M (a/c= 0,43; tabla XL), se encuentra un coeficiente de difusión de CO₂ de $3,6 \cdot 10^{-8}$ m²/s, el cual corresponde con un coeficiente de carbonatación de 3 mm/año^{0.5} (tabla LVIII). Igualmente, se han estimado las fracciones volumétricas de los poros ocupados con agua empleando la figura 242 (fk=0,16; fw=0,07; f=0,23).

La fracción volumétrica ocupada por agua en el poro es de un 23%, de donde la porosidad efectiva en el proceso de carbonatación será $\epsilon=(1-0,23)$ ϵ . La fracción volumétrica de poros llenos de agua es la mitad del encontrado en los ensayos de absorción de agua de probetas preacondicionadas al 60% de humedad relativa (apartado V.4.).

VI.1.4.2. Ejemplo de cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación mediante ensayos acelerados

Los hormigones de la segunda serie han sido carbonatados en una atmósfera del 0,03% de CO₂, 50% de humedad relativa y 20-30°C, por lo que consideramos únicamente un secado progresivo sin períodos de humectación, en el cual se distinguen dos etapas: secado rápido (entre 100% y 70% de humedad relativa) y secado lento (en humedades inferiores al 70%). Los coeficientes de difusión serán $D_1=0,2$ cm²/día para hormigones de cemento portland y $D_{1c}=2 \cdot D_1$ para hormigones con adición de cenizas volantes (Parrott, 1991); el coeficiente de la segunda etapa de secado será $D_2=0,1$ cm²/día.

En este caso el coeficiente de carbonatación se ha calculado mediante ensayos de carbonatación acelerada. La constante de proporcionalidad existente entre los coeficientes de carbonatación obtenidos en atmósferas con el 5% y el 0,03% de CO₂ se ha encontrado que es aproximadamente igual a 5 (Figura 156).

VI.2. Modelo de penetración de iones cloro (I) en el hormigón

El período de iniciación de la corrosión de la armadura debido a la acción del ion cloruro comprende dos fases: la primera es la relativa al transporte por difusión o por arrastre con el fluido portador, la segunda la constituye el tiempo necesario para que la concentración de cloruros llegue a un nivel crítico a partir del cual se pueda iniciar la corrosión.

Como se ha visto anteriormente, el límite de cloruros para el inicio de la corrosión depende de la concentración de OH^- de la fase acuosa del hormigón, y por lo tanto, de la relación Cl^-/OH^- . Además, también pueden influir otros iones que compitan con el ion cloruro por obtener el contacto con la superficie del acero, o que reaccionen con éste y lo inmovilicen. Asimismo, si el potencial del acero varía, ya sea por cambios de humedad, corrientes vagabundas, protección catódica, etc., el valor crítico también variará.

Como se puede entender, el problema es bastante complejo. En nuestro modelo se elegirá un valor crítico bastante conservador, y a fines prácticos consideraremos el período de iniciación como el tiempo que tarda el ion cloruro en llegar a la armadura.

La primera aproximación que siempre se hace es mediante un transporte por difusión, el cual sólo se produce de forma pura en hormigones totalmente sumergidos. En estos casos no hay que olvidar que se produce un deslavado del hormigón, es decir, iones OH^- se difunden hacia el exterior con la consecuente neutralización del material; de esta forma, para un valor límite constante de la relación Cl^-/OH^- en la fase acuosa, aumenta el riesgo de corrosión.

Otra forma de penetración de iones cloruro se produce por el arrastre del fluido que los contiene, ya sea por la acción de fuerzas capilares o por la acción de un gradiente de presión. La migración iónica del ion cloruro debida a un campo eléctrico podría suceder en presencia de corrientes erráticas, pero este caso es muy poco habitual y sólo será estudiado como un método acelerado de penetración.

Los modelos propuestos por diversos autores a lo largo del tiempo, como se ha visto en el apartado III.4.2.3., han intentado ser más precisos haciéndolos cada vez más complejos y difíciles de aplicar. Nuestro objetivo es proponer un modelo sencillo, rápido, y válido para las aplicaciones técnicas habituales. En él se calcula la profundidad de penetración del ion cloruro considerando la suma de las distancias debidas a la difusión y a la absorción. Con este fin, y para el cálculo del período de difusión partimos de las suposiciones siguientes:

- El mecanismo de penetración del ion cloruro es por difusión, lo cual sólo es cierto en estructuras sumergidas.
- La fisisorción y quimisorción de los iones cloruro es inmediata y existe una relación lineal de los iones libres y los inmovilizados.
- La difusión se produce en estado no estacionario y en una dirección.

Definimos la distancia de penetración máxima X_p como la distancia desde la superficie del hormigón hasta un plano imaginario paralelo a ésta, en el cual la concentración del ion cloruro es el 1% de la concentración superficial; es decir, $(C-C_0)/(C_s-C_0)=0,01$.

En la figura 239 se ve que este valor se alcanza cuando Z es igual a 1,82; dedonde $X=3,64*\sqrt{(D*t)}$

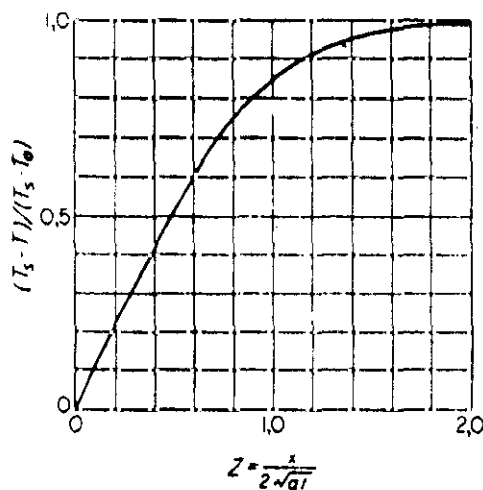


Figura 239

Este modelo ha sido aplicado a una selección de datos experimentales encontrados en la bibliografía con el fin de obtener el coeficiente de difusión efectivo del ion cloruro, en función de una serie de parámetros que determinen la calidad del hormigón y las condiciones del entorno.

El procedimiento de obtención de dicho coeficiente se resume en los siguientes pasos:

- 1.- Obtención de la curva $X_{Cl} = f(\text{concentración de cloruros})$ (figura 240)
- 2.- Representación de los datos del punto 1 en papel probabilístico como se muestra en la figura 241. Extrapolar de la recta el valor X_p , definido anteriormente.
- 3.- Obtención del coeficiente de difusión aplicado a la ecuación
- 4.- Introducción de este coeficiente calculado en el modelo propuesto (ecuación [133]), y trazado de las curvas teóricas $X_{Cl} = f(c)$.

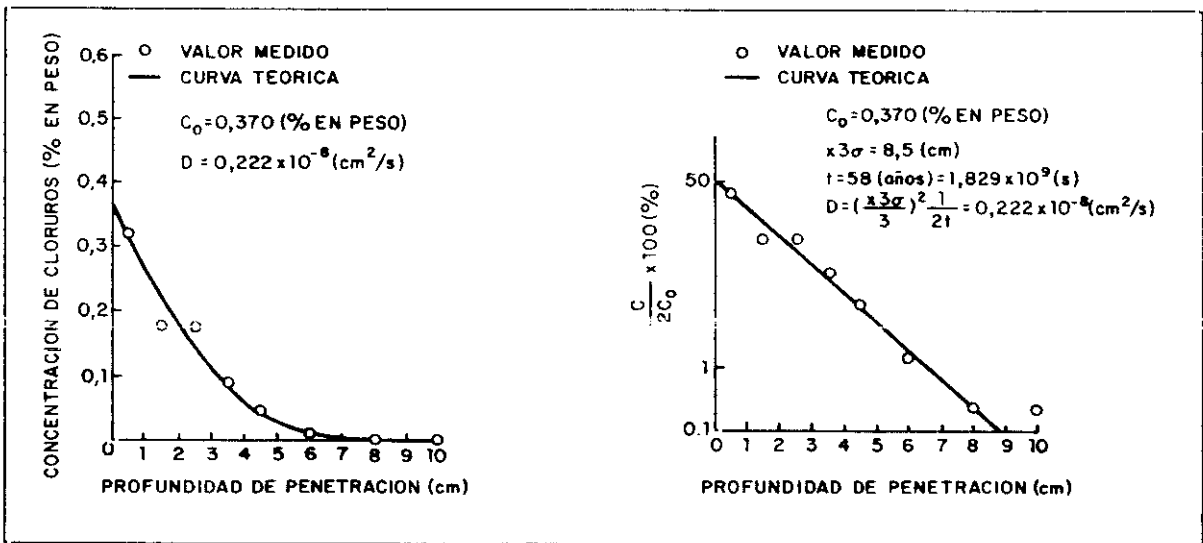


Figura 240

Figura 241

Otra forma de calcular el coeficiente de difusión efectivo es empleando un método gráfico, es decir, como por ejemplo utilizando la gráfica de la figura 242 en la cual se representa la solución de la segunda ley de Fick.

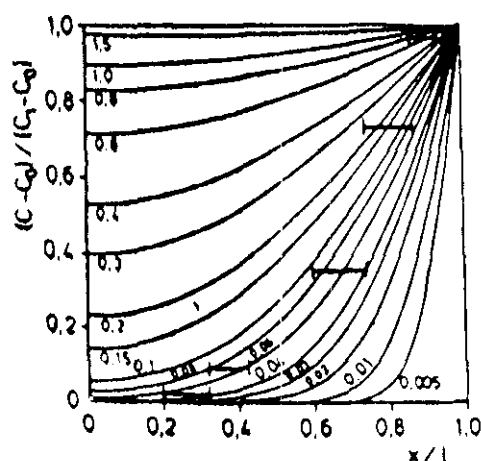


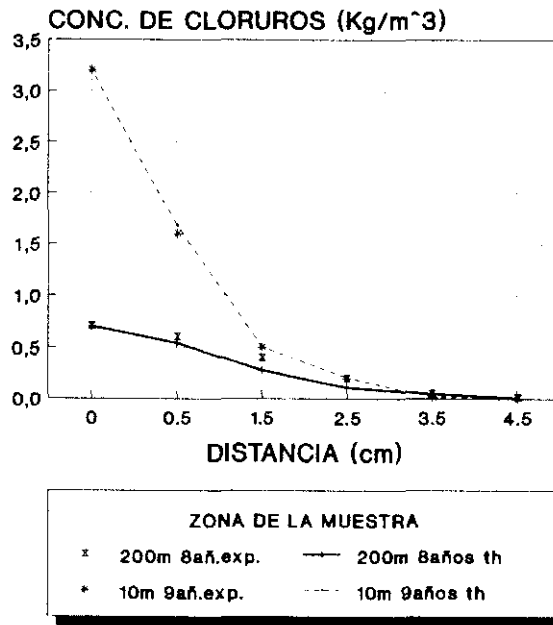
Figura 242

Con el fin de poder comprobar la validez del modelo se han tomado datos bibliográficos correspondientes a la difusión de cloruros en hormigón expuestos a condiciones tan diferentes como niebla salina, inmersión en agua marina, disoluciones de cloruro sódico y exposición a salpicaduras. También se ha seleccionado una amplia variedad de cementos: Portland sin adición y con adiciones de cenizas volantes y escorias. Así mismo, se han escogido hormigones de distintas calidades (varios contenidos de cemento y relaciones agua/cemento).

Desde la figura 243 hasta la 248 se muestran los valores experimentales recogidos, éstos están representados por puntos; los cuales han sido ajustados a la ecuación [133] para obtener el coeficiente de difusión efectivo teórico.

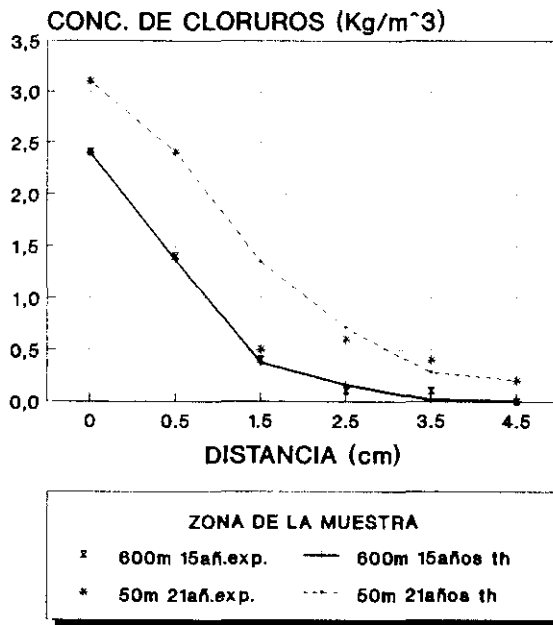
Posteriormente, la curva teórica, obtenida con este coeficiente de difusión calculado a partir de datos experimentales, se dibujó junto con los puntos experimentales de las figuras de la 243 a la 248. En estas gráficas se puede comprobar la buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados.

DIFUSION DE CLORUROS EN HORMIGON
masuda-1
NIEBLA SALINA



•masuda_1

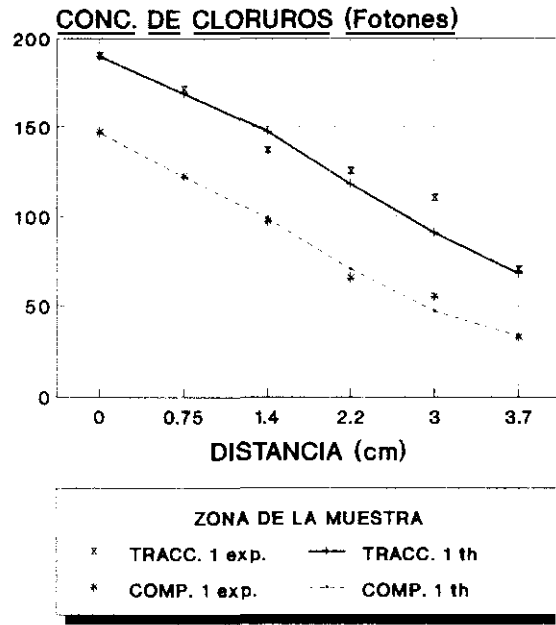
DIFUSION DE CLORUROS
masuda_2
NIEBLA SALINA



•masuda_2

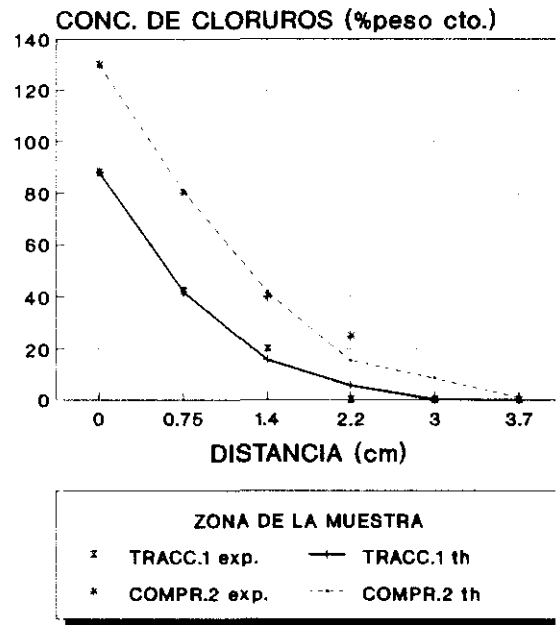
Figura 243

**DIFUSION DE CLORUROS EN HORMIGON
MASO_1
0.6 años en NIEBLA SALINA**



•maso.1

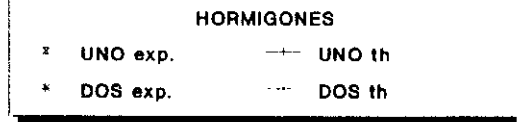
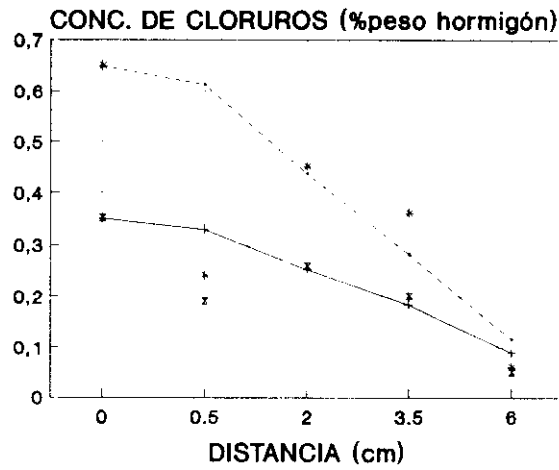
**DIFUSION DE CLORUROS EN HORMIGON
MASO_2
0.6 años en NIEBLA SALINA**



•maso.2

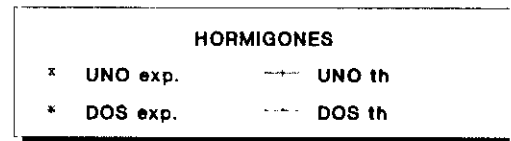
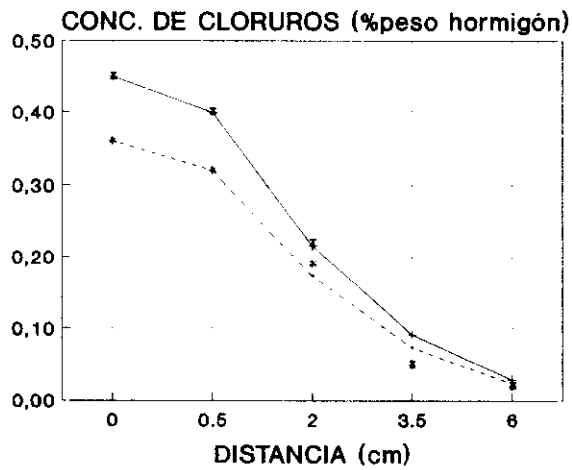
Figura 244

DIFUSION DE CLORUROS EN HORMIGON
WIEBENGA
49 AÑOS - 26.6MPa 300Kg/m³



•WIEB..1

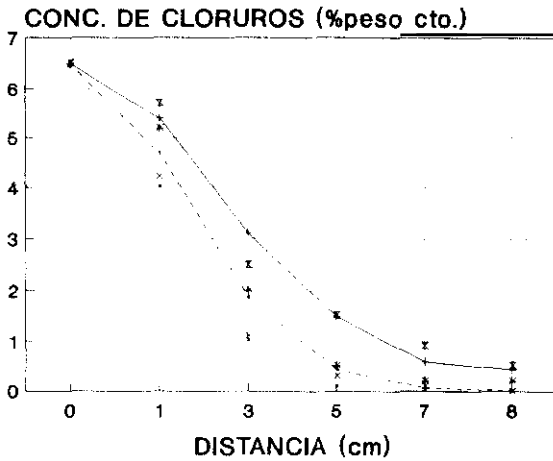
DIFUSION DE CLORUROS EN HORMIGON
WIEBENGA
26 AÑOS - 60.7MPa 340Kg/m³



•WIEB..2

Figura 245

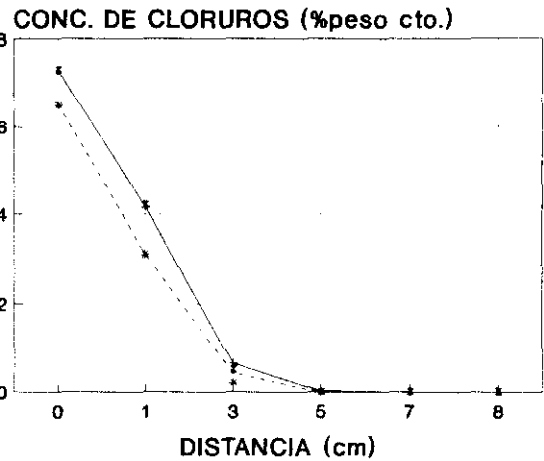
DIFUSION DE CLORUROS EN HORMIGON
CTO. PORTLAND (SMOLCZYK)
1 AÑO SUMERGIDO EN SOL. NaCl 3M



AGUA / CEMENTO		
x 0.66 exp.	+ 0.66 th	* 0.56 exp.
- - 0.56 th	- 0.5 exp.	- 0.5 th

esmol_1

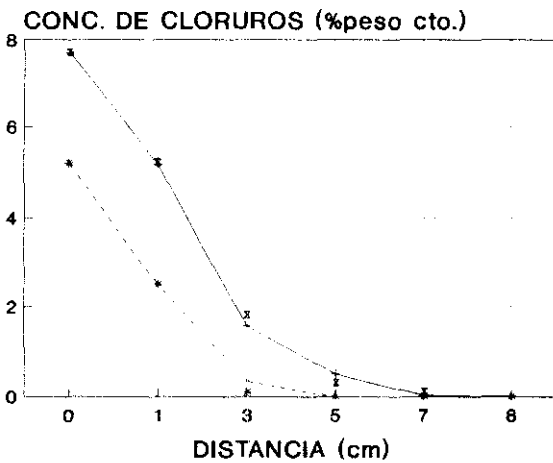
DIFUSION DE CLORUROS EN HORMIGON
CTO. ESCORIAS W/C=0.66 (SMOLCZYK)
INMERSION 1 AÑO EN NaCl 3M



ESCORIAS (%)	
x 40% exp.	+ 40% th
* 60% exp.	- - 60% th

esmol_2

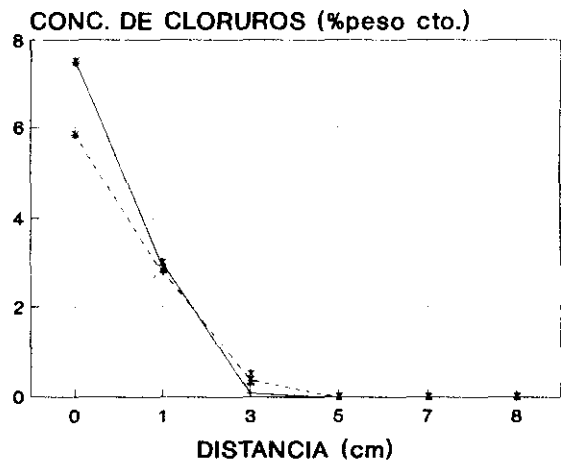
DIFUSION DE CLORUROS EN HORMIGON
CTO. ESCORIAS W/C=0.56 (SMOLCZYK)
INMERSION 1 AÑO EN NaCl 3M



ESCORIAS (%)	
x 15% exp.	+ 15% th
* 55-70% exp.	- - 55-70% th

esmol_3

DIFUSION DE CLORUROS
CTO. ESCORIAS W/C=0.50 (SMOLCZYK)
INMERSION 1 AÑO EN NaCl 3M

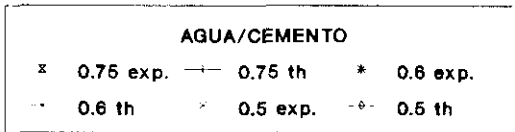
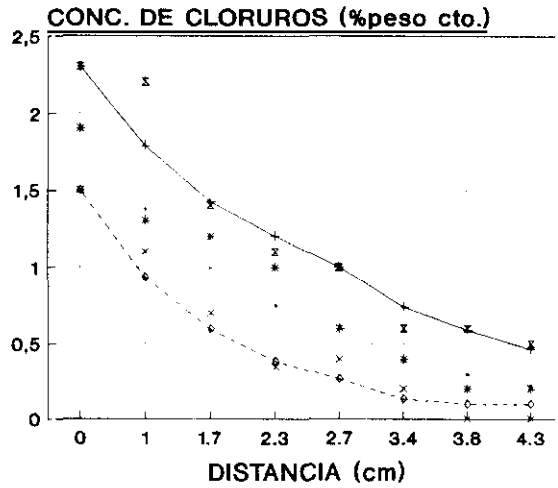


ESCORIAS (%)	
x 25% exp.	+ 25% th
* 55-77% exp.	- - 55-77% th

esmol_4

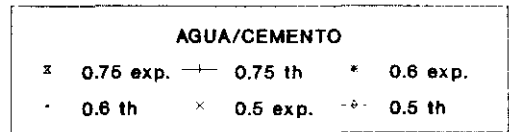
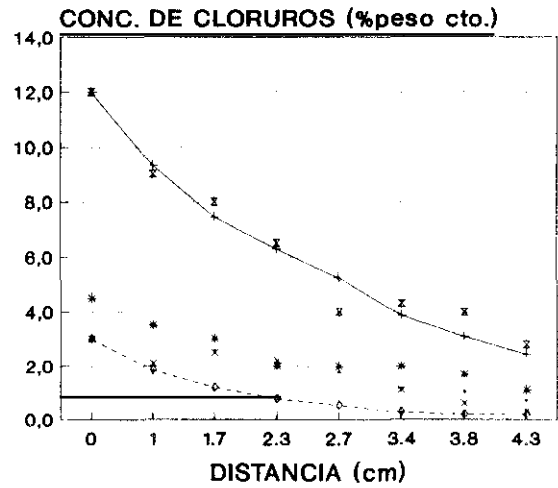
Figura 246

**DIFUSION DE CLORUROS
CURADO 1 DIA (JAEGERMANN)**



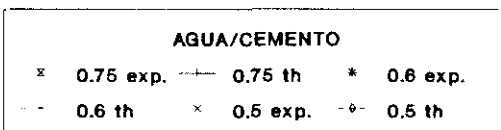
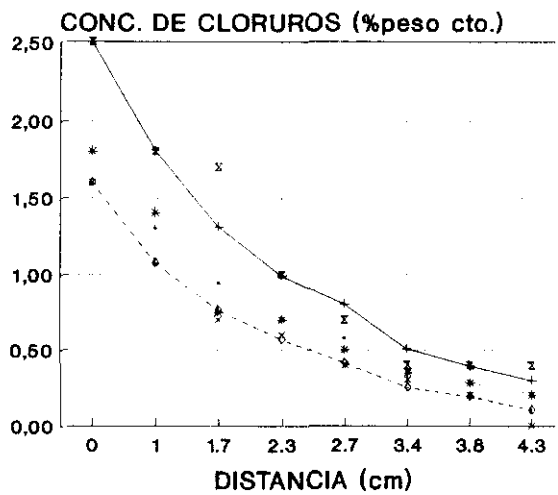
•JA_C1.1

**DIFUSION DE CLORUROS
CURADO 1 DIA (JAEGERMANN)**



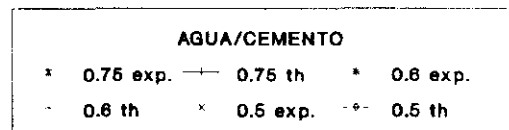
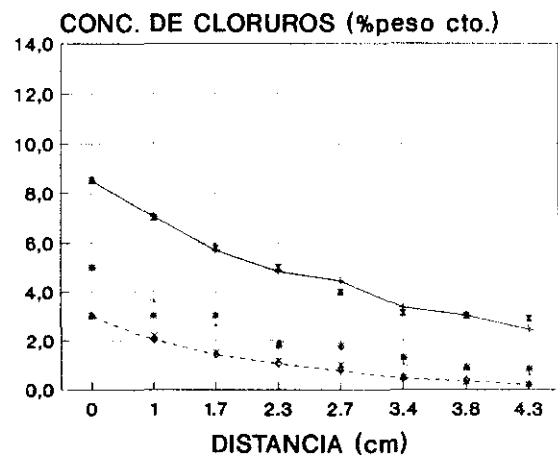
•JA_C1.2

**DIFUSION DE CLORUROS
CURADO 3 DIAS (JAEGERMAN)**



•JA_C3.1

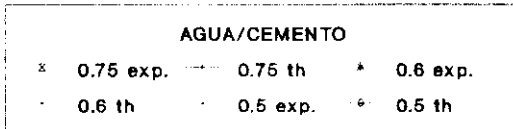
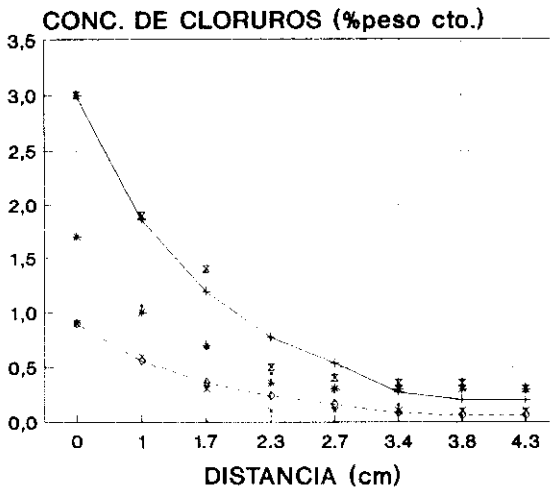
**DIFUSION DE CLORUROS
CURADO 3 DIAS (JAEGERMANN)
2 AÑOS**



•JA_C3.2

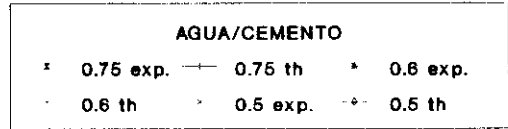
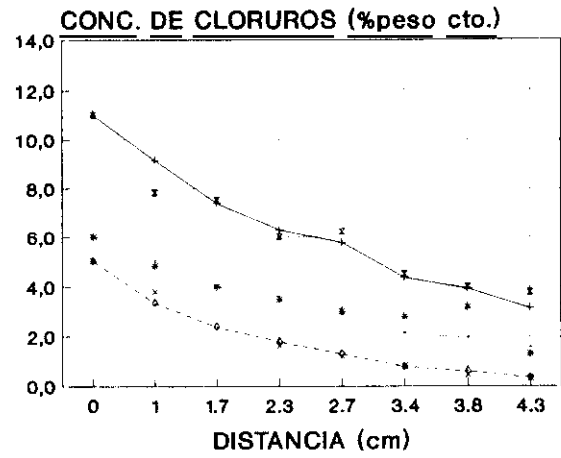
Figura 247

**DIFUSION DE CLORUROS
CURADO 7 DIAS (JAEGERMANN)**



•JA..C7..1

**DIFUSION DE CLORUROS
CURADO 7 DIAS (JAEGERMANN)
2 AÑOS**



•JA..C7..2

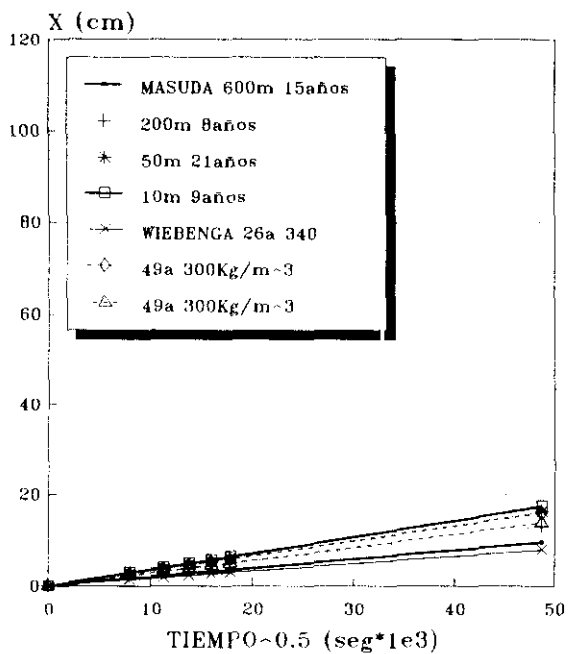
Figura 248

Finalmente, y con el objeto de poder calcular el recubrimiento necesario para una vida en servicio dada, se han obtenido las figuras de la 249 a la 250 a partir de los diferentes coeficientes efectivos de difusión del ion cloruro calculados de los datos anteriores.

En los casos en los que la estructura pueda estar sometida a condiciones ambientales de humectación y secado, o incluso cuando un hormigón que inicialmente no está saturado se sumerge en agua de mar, La penetración global del ion cloruro será la suma de la calculada por el método descrito anteriormente más el valor obtenido de absorción de agua obtenido experimentalmente en unas probetas del mismo hormigón y con el mismo contenido inicial de humedad.

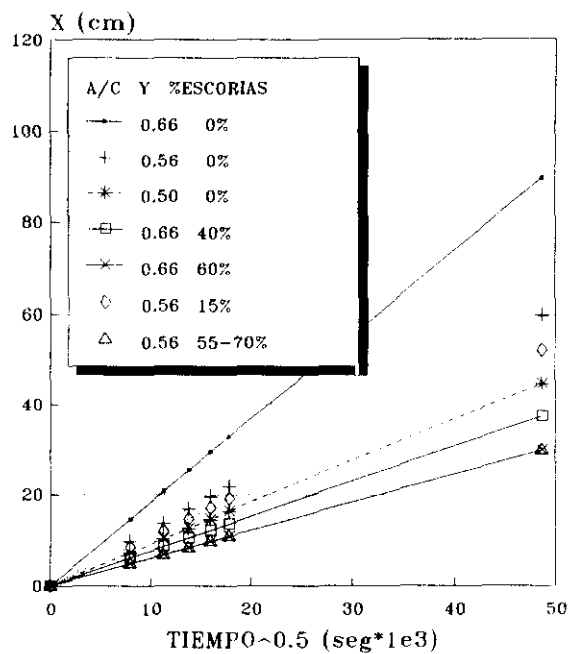
.....

DIFUSION DEL ION CLORO(I) EN HORMIGON MASUDA & WIEBENGA



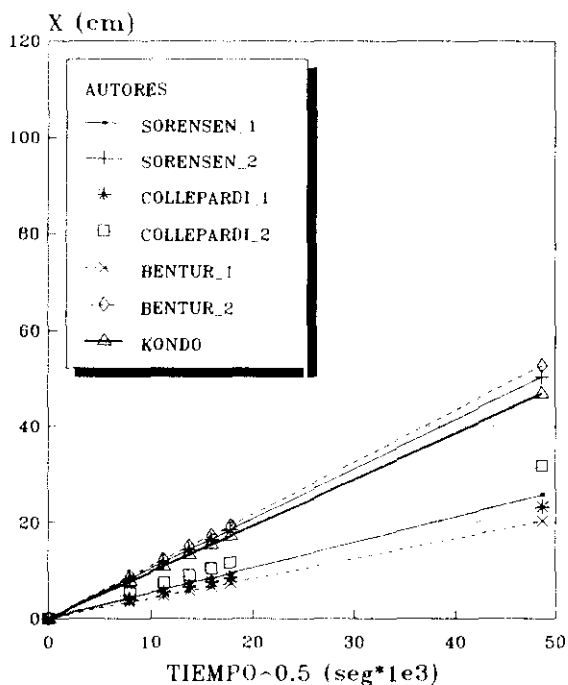
⊙D.CI.7

DIFUSION DEL ION CLORO(I) EN HORMIGON SMOLCZYK (CTO. CON ESCORIAS)



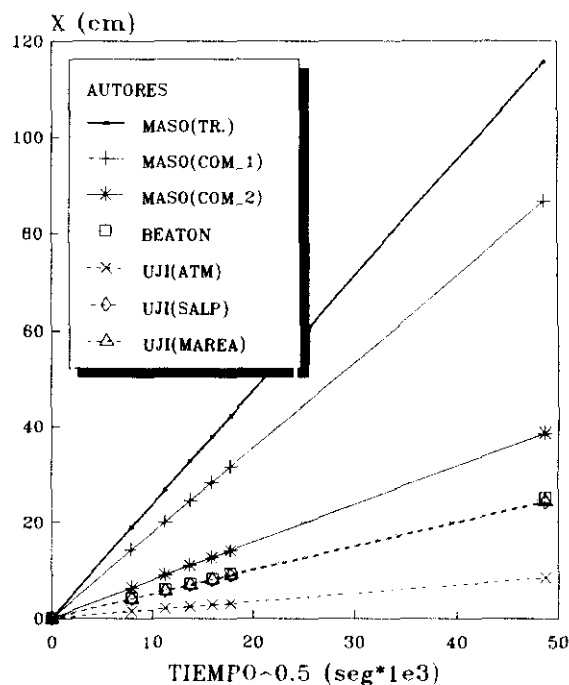
⊙D.CI.8

DIFUSION DEL ION CLORO(I) EN HORMIGON



⊙D.CI.1

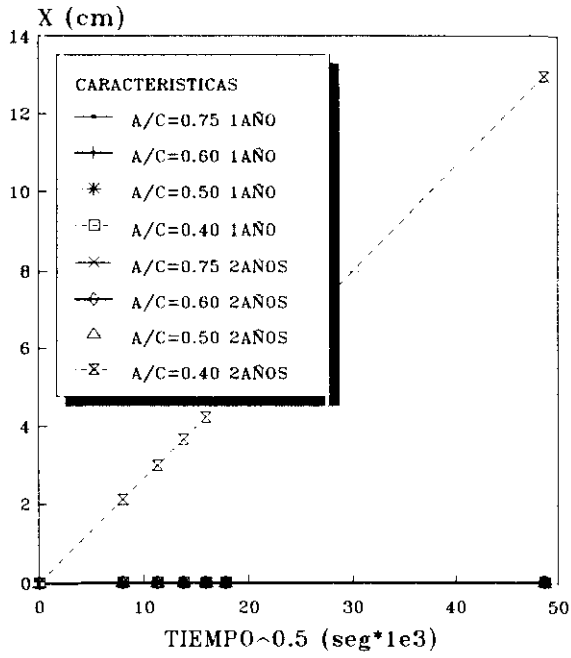
DIFUSION DEL ION CLORO(I) EN HORMIGON



⊙D.CI.2

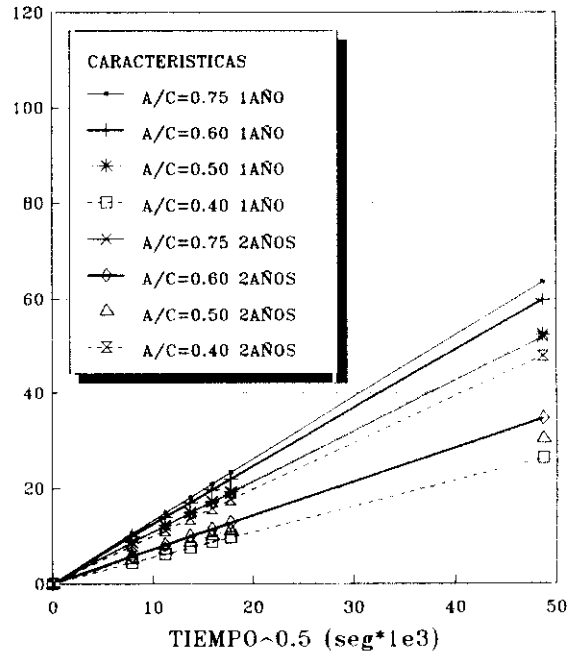
Figura 249

DIFUSION DEL ION CLORO(I) EN HORMIGON
JAEGERMANN CURADO 3DIAS



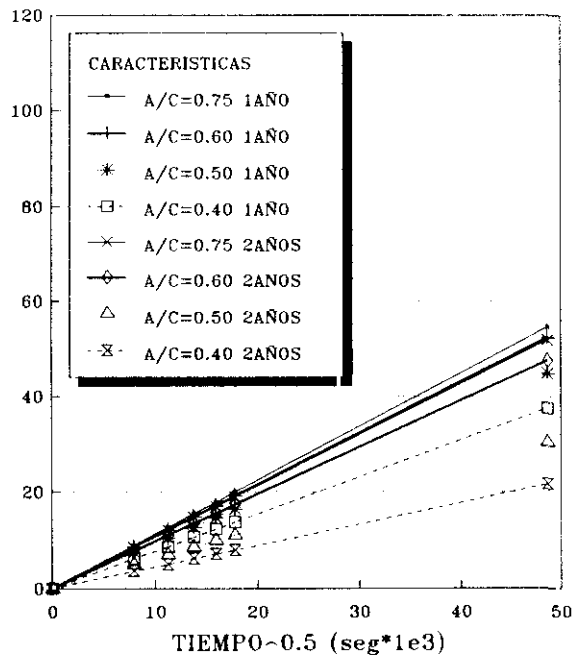
©D.Cl.4

DIFUSION DEL ION CLORO(I) EN HORMIGON
JAEGERMANN CURADO 3DIAS



©D.Cl.5

DIFUSION DEL ION CLORO(I) EN HORMIGON
JAEGERMANN CURADO 7DIAS



©D.Cl.6

Figura 250

VI.2.1. Cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la penetración de iones cloro (I)

Como ya se ha comentado, el modelo propuesto consta de dos partes: 1) absorción capilar y consecuente arrastre del ion cloruro y 2) difusión iónica.

La penetración del ion cloruro debida a la etapa de absorción capilar se calcula a partir de valores empíricos de absorción de agua suponiendo que el ion cloruro no es retenido en los poros de forma aparente, y avanza a la misma velocidad que el frente de agua como consecuencia de ser este un proceso bastante rápido (apartado III.3.3.4.).

La penetración del ion cloruro en la etapa difusiva se calcula empleando la solución de la segunda ley de Fick dada en por la ecuación [133], en donde el coeficiente de difusión aparente D_{cl} engloba todas las simplificaciones efectuadas y la heterogeneidad misma del material. Este coeficiente se obtendrá experimentalmente o se elegirá de los presentados en el apartado 2.a.

La figura 251 esquematiza el modelo propuesto.

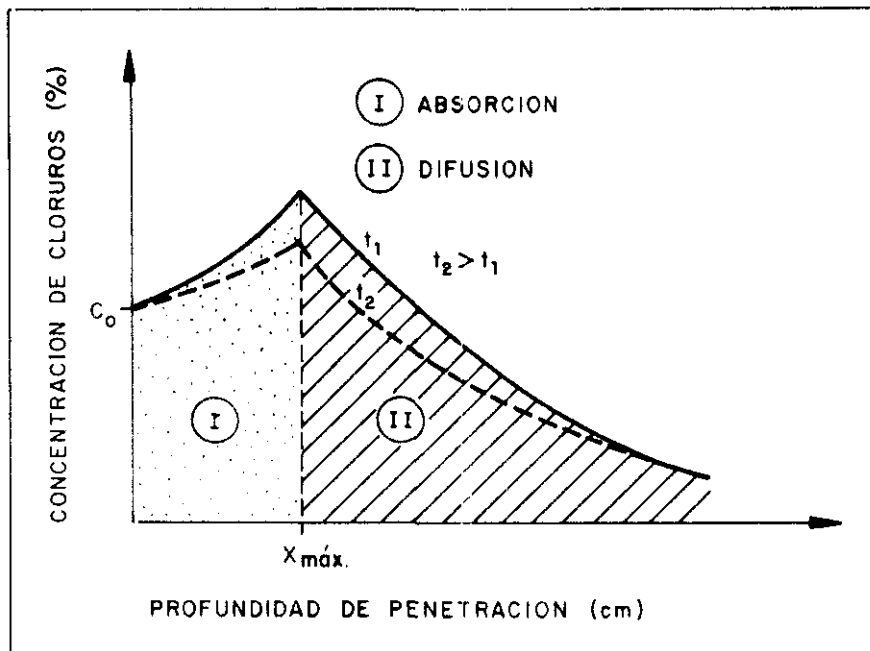


Figura 251

1.- Penetración debida a la absorción

La profundidad de penetración debida a la absorción de disoluciones que contengan iones cloruro se calcula mediante ensayos de absorción de agua (apartado III.3.4.5.). Este valor será nulo en estructuras permanentemente sumergidas.

2.- Penetración causada por difusión

En esta etapa se aplicará un coeficiente de difusión a la solución de la segunda ley de Fick (ecuación [133]), el cual se obtendrá experimentalmente o se estimará de las figuras de la 252 a la 256, según casos. Estas figuras recogen el intervalo de coeficientes de difusión encontrados en la revisión bibliográfica efectuada. Como se puede apreciar, el rango de valores es muy amplio y la determinación de valores más ajustados sólo será posible teniendo en cuenta la climatología característica del entorno del hormigón y la calidad a pie de obra del material.

2.a.- Coeficientes de difusión

Immersion total

Este es la única situación en la cual sólo existe un proceso difusivo. El ejemplo más habitual se encuentra en estructuras totalmente sumergidas en el mar (Figura 252).

Zona de mareas y salpicaduras

En este caso el hormigón se ve sometido a períodos de humectación y de secado y, en consecuencia, existirá absorción capilar y difusión de vapor de agua a la vez que difusión de iones cloruro (Figura 253).

Zona atmosférica

En ambientes marinos es habitual que el vapor de agua existente en el aire arrastre cantidades de iones cloruro en disolución que deben ser tenidas en cuenta. Como es lógico, un factor determinante será la humedad ambiental y la distancia a la fuente de iones, en la mayoría de los casos el mar.

Este valor es más difícil de estimar y a su vez es el que puede dar lugar a mayores errores ya que, por una parte se combinan varios mecanismos de penetración (absorción y difusión), y por otra la concentración del ion en el ambiente es muy variable y depende de factores difícilmente controlables ni predecibles (H.R., viento, lluvia,...) (Figuras 254-256).

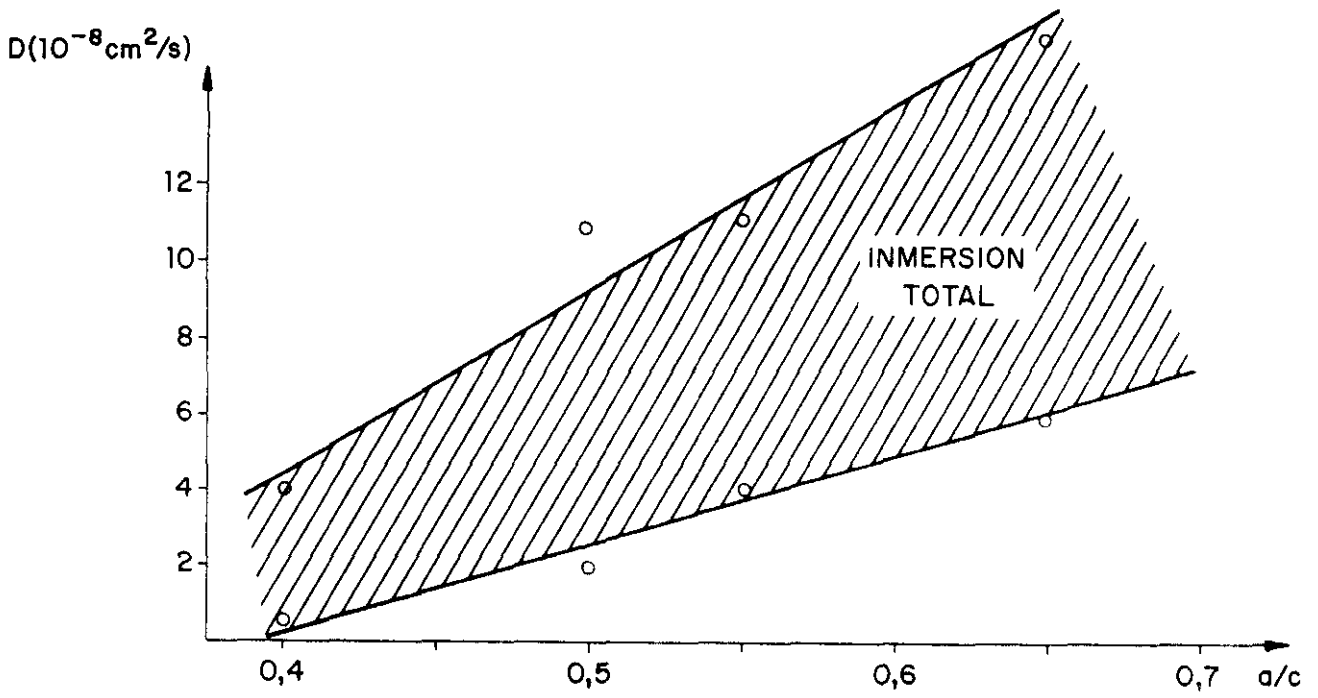


Figura 252

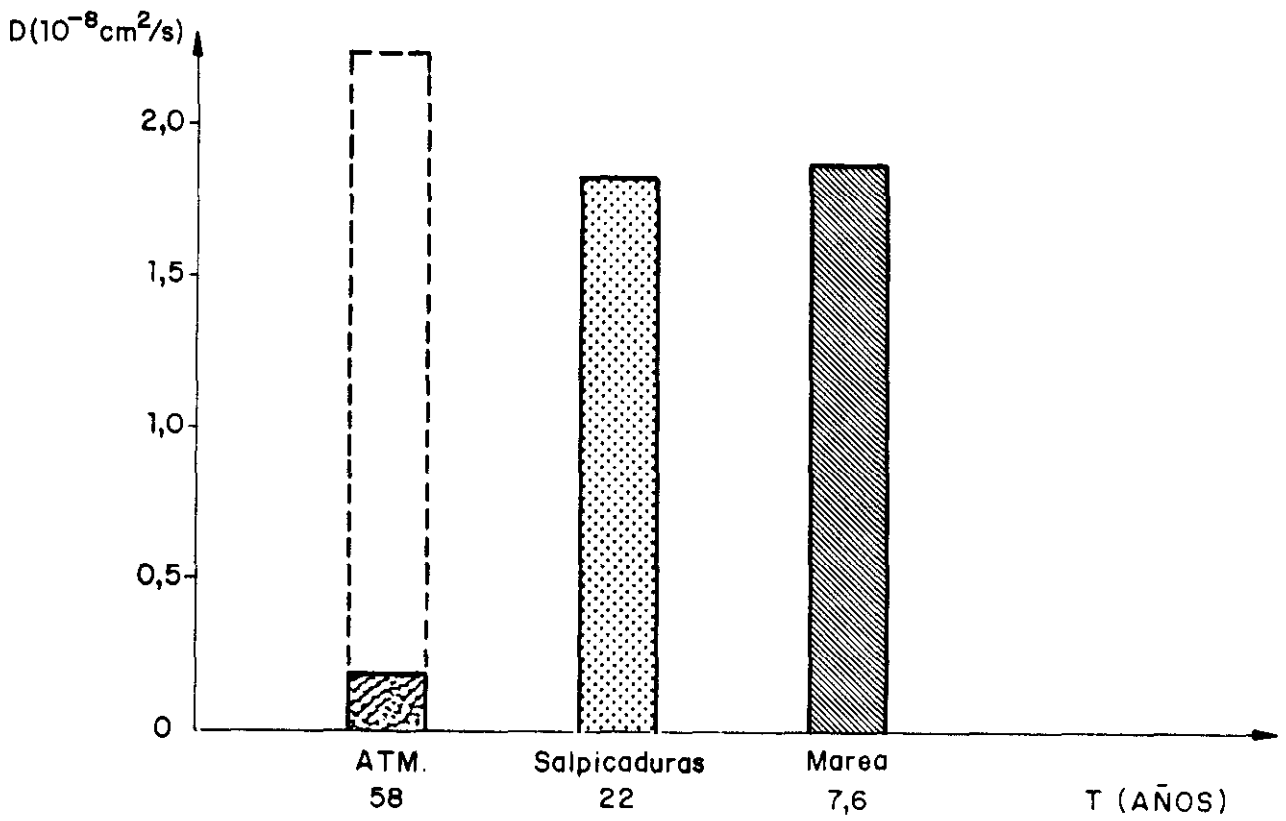


Figura 253

ENSAYOS EN LABORATORIO

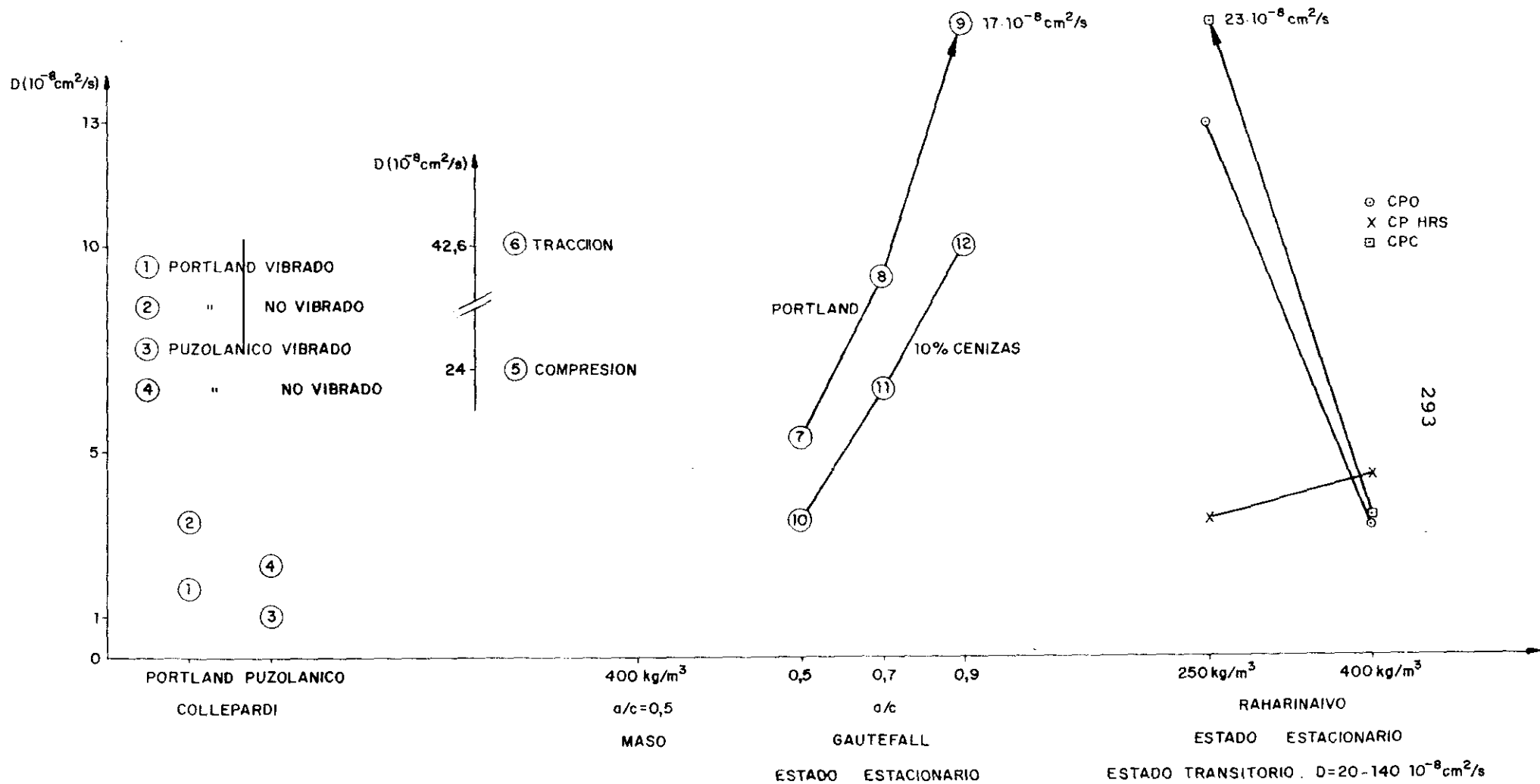
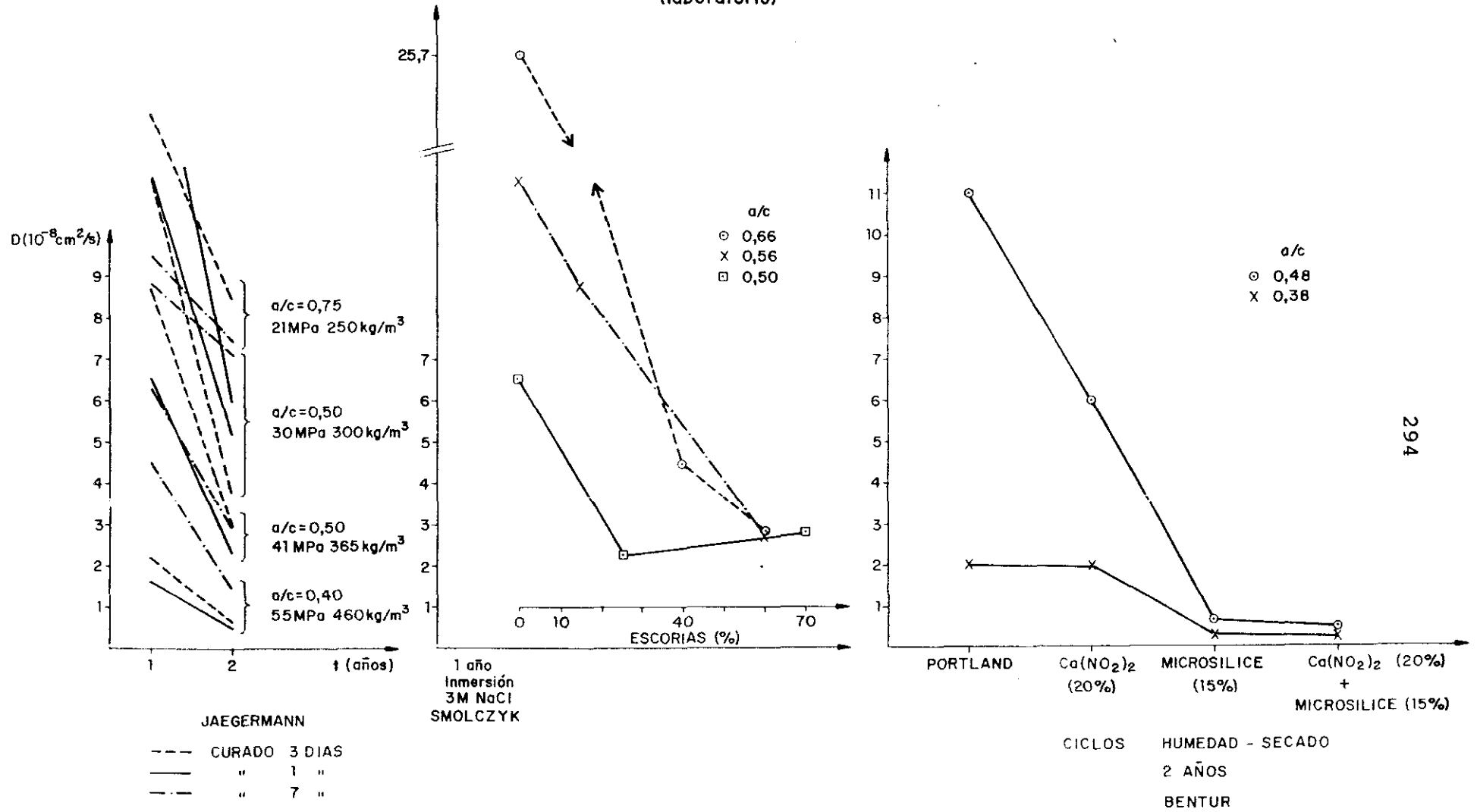


Figura 254

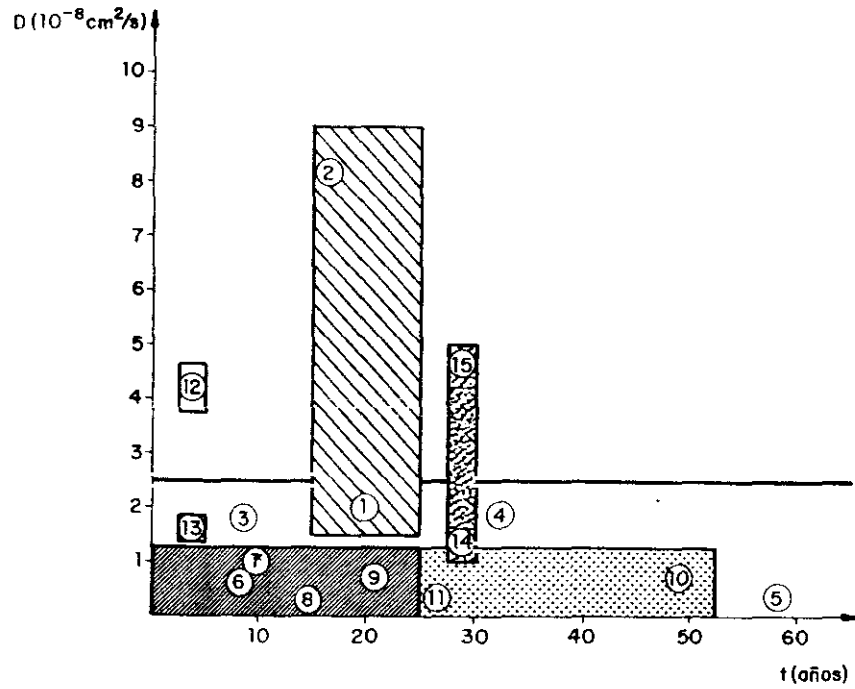
ESTRUCTURAS PREPARADAS
(laboratorio)



294

Figura 255

ESTRUCTURAS EN SERVICIO



- SORENSEN**
- ▨ Puentes en zona marina (20 años)
 - ① 1,5 m
 - ② 1,8 m
- UJI**
- Coeficiente límite
 - ③ Zona atmosférica
 - ④ Zona de salpicaduras
 - ⑤ Zona de mareas
- MASUDA**
- ▨ Niebla salina 200 m
 - ▨ Zona de salpicaduras 10 m
 - ▨ Niebla salina 600 m
 - ▨ Zona de salpicaduras 50 m
- WIEBENGA**
- ▨ 300 kg/m³ de cemento (26,6 MPa)
 - ▨ 340 kg/m³ de cemento (60,7 MPa)
- FUNAHASHI**
- Sales de deshielo
 - ⑫ Zona superior
 - ⑬ Viga en T
- CLEAR**
- ▨ Sales de deshielo (garaje)
 - ⑭ a/c = 0,4
 - ⑮ a/c = 0,6

Figura 256

VI.2.1.1. Cementos de adición

Los iones cloro (I) se pueden encontrar en el hormigón inmovilizados en los poros por fisisorción o quimisorción, o libres en la fase acuosa. Estos últimos, como se ha dicho anteriormente, son los que en una concentración suficiente inician la corrosión de la armadura.

El efecto de las adiciones en la capacidad para retener iones cloro (I) e impedir su difusión hasta la armadura aún no está clara. Autores como Tritthart (Tritthart, 1988) y Tuutti (Tuutti, 1982) no encuentran una mayor capacidad de enlace al añadir al cemento portland cenizas volantes, escorias de alto horno o humo de sílice, respectivamente. Cochet y Jesús (Cochet y Jesús, 1991) tampoco encuentran mejoras en morteros con filler calizo o silíceo, sin embargo, sí encuentran una relación directa entre la porosidad total o la resistencia del mortero con la difusión de cloruros. En cambio, algunos autores (Page et al, 1986; Andrade y Page, 1986; Blunk et al, 1986) observaron una mayor capacidad de enlace de los cloruros al añadir cenizas volantes, al igual que otros en el caso de escorias (Luping y Nilsson, 1991; Page et al, 1986), o al adicionar humo de sílice (Byfors et al, 1987). Las figuras 257 (Dhir, 1991a) y 258 (Thomas, 1991) muestran el efecto de la adición de cenizas volantes al cemento portland sobre el coeficiente de difusión del ion cloro (I).

En vista de los resultados encontrados durante los últimos años se puede pensar que los cementos portland con adición de cenizas volantes, escorias o humo de sílice, tienen mayor capacidad para retener iones cloruro que el cemento portland sin adición. Aún así, a la hora de proponer un modelo de penetración de iones cloruro, como primera aproximación, se va a seguir un criterio conservador ignorando el posible efecto de fijación de iones por parte de la adición.

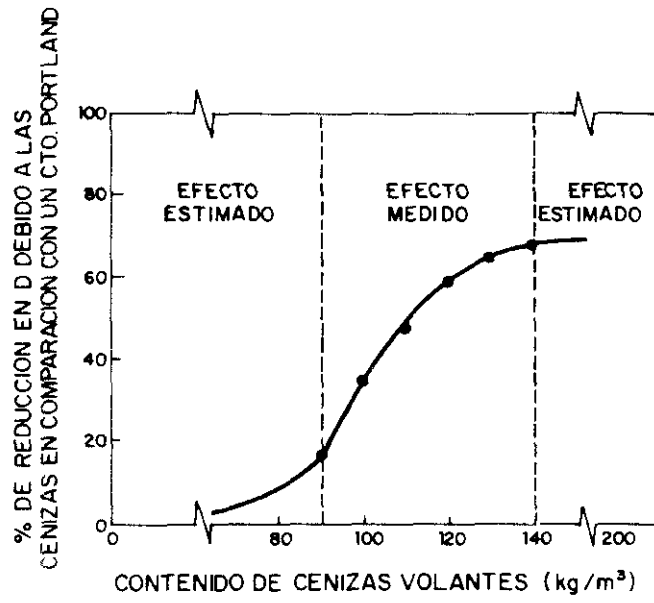


Figura 257

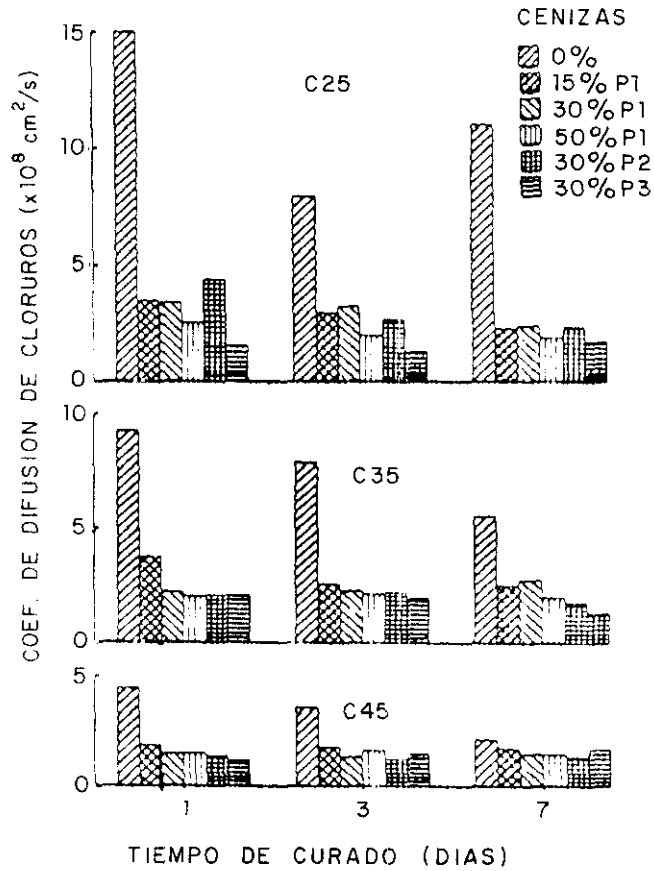


Figura 258

VI.2.2. Ejemplo de aplicación del modelo de predicción del período de iniciación de la corrosión debida al ion cloro (I)

Datos del hormigón

Los hormigones que servirán de ejemplo son los correspondientes a la segunda serie de la parte experimental, cuyas características se encuentran en los apartados siguientes.

Cálculo

1.- Absorción de la disolución

El cálculo de la resistencia a la absorción de agua, m , se ha realizado como se ha explicado en el apartado III.3.4.5., y el resultado se ha recogido en el apartado VI.4. El tiempo de exposición al aire se ha supuesto de 6 horas, ya que éste es el período medio de bajamar, y una humedad en el hormigón del 60%, conseguida mediante un secado en ambiente de laboratorio durante 3 meses. En la práctica, este valor de humedad del hormigón no se recuperará nunca puesto que, como hemos visto anteriormente, la velocidad de secado es muy lenta, el tiempo de secado es muy corto (\approx 6 horas de bajamar) y la humedad relativa al nivel del mar es muy elevada (como ya se ha dicho, en la desembocadura del río Guadalquivir se registra la mayor humedad relativa de la Península Ibérica). Asimismo, hay que recordar que el hormigón es un material higroscópico. Partiendo de estas premisas, la predicción tenderá hacia valores por encima de los reales, lo cual concuerda con el criterio conservador que nos hemos propuesto a la hora del diseño.

La tabla LIX presenta los valores máximos de penetración del ion cloro (I), H_1 y H_2 , para un tiempo de exposición de 6 horas, calculados a partir del dato experimental del coeficiente de absorción, K , para una porosidad efectiva E_e , o para la porosidad total, E_t , respectivamente. Este valor también se ha calculado a partir de la resistencia a la absorción, m , obteniéndose una profundidad de penetración H_3 .

Tabla LIX

HORMIGON	K $\times 10^{-4}$ (Kg/(m ² /s ^{0.5}))	m $\times 10^{-6}$ (s/m ²)	Ee (%)	Et (%)	H1 (mm)	H2 (mm)	H3 (mm)
M	47	104	4,8	8,3	14	8	14
O	30	196	4,3	7,5	10	6	11
CS	30	121	3,2	9,1	14	5	13
CF	43	100	4,3	9,1	15	7	15
H	35	196	4,9	7,1	11	7	11
CS+H	30	256	4,8	7,1	9	6	9

2.- Difusión del ion cloro (I).

La penetración del ion cloruro en la etapa difusiva se calcula empleando la solución de la segunda ley de Fick dada en por la ecuación [133], en donde el coeficiente de difusión aparente D_{cl} engloba todas las simplificaciones efectuadas y la heterogeneidad misma del material. Este coeficiente se ha obtenido por dos vías:

- 1) Experimentalmente
- 2) Seleccionado de los presentados en el apartado 2.a.en función de su similitud en cuanto a la calidad del hormigón y medio entorno se refiere.

La tabla LX muestra los coeficientes de difusión considerados y las profundidades de penetración calculadas para un año.

Tabla LX

HORMIGON	H4	H5	H6
	$D * 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$		
	2 (UJI)	5	8 (JAEGERMANN)
O	10 mm	25 mm	40 mm
M		25 mm	
CS	7,5	22	30
CF		22	
H	1	3	4
CS+H	1	3	4

CS = 5,5 % en peso de cemento.

3.- Resultado final

La tabla LXI resume los resultados calculados al tener en cuenta la suma de los dos mecanismos de penetración precedentes.

Tabla LXI

HORMIGON		$X_{calculada}$	X_{real}	% error
M	H1+H4	24	30	20
	H1+H5	34		13
	H1+H6	54		80
	H2+H4	18		40
	H2+H5	33		10
	H2+H6	48		60
	H3+H4	24		20
	H3+H5	34		13
	H3+H6	54		80
O	H1+H4	20	20	0
	H1+H5	35		75
	H1+H6	50		150
	H2+H4	16		20
	H2+H5	31		55
	H2+H6	46		130
	H3+H4	22		10
	H3+H5	30		50
	H3+H6	38		90
CS	H1+H4	24	30	20
	H1+H5	34		13
	H1+H6	54		80
	H2+H4	12		60
	H2+H5	27		10
	H2+H6	35		17
	H3+H4	20		33
	H3+H5	35		17
	H3+H6	43		43
CF	H1+H4	22	20	10
	H1+H5	37		85
	H1+H6	45		125
	H2+H4	15		25
	H2+H5	29		45
	H2+H6	37		85
	H3+H4	22		10
	H3+H5	37		85
	H3+H6	45		125

H	H1+H4	12	<10	20
	H1+H5	14		40
	H1+H6	15		50
	H2+H4	8		20
	H2+H5	10		0
	H2+H6	11		10
	H3+H4	12		20
	H3+H5	14		40
	H3+H6	15		50
CS+H	H1+H4	10	<10	0
	H1+H5	12		20
	H1+H6	13		30
	H2+H4	7		30
	H2+H5	9		10
	H2+H6	10		0
	H3+H4	10		0
	H3+H5	12		20
	H3+H6	13		30

En los hormigones M y CS se comprueba que los errores menores, sobreestimando la profundidad de carbonatación, se han producido empleando el valor H5 correspondiente a un coeficiente de difusión de $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, independientemente del valor de absorción considerado. En cambio, en los hormigones O y CF la tendencia se repite pero con el valor H4 ($D=2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Los hormigones fabricados con humo de sílice, H y CS+H, han presentado profundidades de carbonatación inferiores a 10 mm, sin embargo se ha considerado este valor para el cálculo del error del método. Viendo los resultados de la tabla LXI se puede deducir que en estos hormigones el mecanismo de penetración que más influye, en la predicción a cortas edades, es la absorción de la disolución ya que existe una gran dispersión de errores y no se puede extraer ninguna conclusión como en los casos anteriores debido a que estos hormigones son muy densos.

VII. DISCUSIÓN

VII.1. Método de predicción del período de iniciación de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón

En el modelo propuesto se han tratado de forma independiente la penetración y reacción del CO_2 y la correspondiente al ion cloruro; aunque la presencia de uno influye en la velocidad de penetración del otro (Kayyali y Hague, 1988), como se ha comentado en el apartado III.4., no se cree conveniente a efectos prácticos elaborar un modelo conjunto ya que su interrelación queda englobada en los correspondientes coeficientes de transporte efectivos. Por lo tanto, en los casos en los que coexistan ambos procesos, se debe considerar siempre el criterio más conservador a la hora del diseño.

VII.1.1. Método de cálculo del período de penetración del dióxido de carbono en el hormigón

El modelo utilizado es una mejora de otros propuestos en el sentido de tener en cuenta los cambios de humedad relativa. Otros autores lo abordan cualitativamente pero nadie lo ha cuantificado.

El método presentado, aplicado a casos reales, ha permitido obtener unas predicciones de profundidad de carbonatación con una buena concordancia. Este hecho es debido a la gran influencia que tiene la variación del contenido de humedad sobre la velocidad de carbonatación del hormigón, y a la validez de las vías propuestas de selección del coeficiente de carbonatación en función de la Shumedad relativa ambiental.

En todo proceso de difusión de gases en medios porosos es fundamental el camino libre del que puedan disponer, es decir, depende de la estructura porosa y de la cantidad de materia que lo obstruye. Por este motivo, el modelo propuesto consta de períodos de humectación y secado, con lo cual se tendrá un coeficiente de difusión variable.

La humedad relativa ambiental actuaría en los procesos de secado y humectación del hormigón originando la fuerza impulsora del flujo de agua y, por lo tanto, afectaría decisivamente sobre la velocidad de carbonatación.

Un aspecto no bien desarrollado todavía en el modelo propuesto es la consideración de los períodos de lluvia, que sólo se han tratado como períodos de velocidad de carbonatación nula. Sin embargo, además de la variación media de la humedad relativa habría que considerar los períodos de lluvia, ya que en estos, aparte de aumentar localmente la humedad relativa, permiten la acumulación de agua en la superficie del hormigón y la rápida absorción capilar del líquido, bloqueando los poros y disminuyendo radicalmente la difusión del dióxido de carbono en ellos. El conocimiento de los índices hídricos es de importancia primordial para la estimación de la humedad relativa (apartado VI.1.3.). Asimismo, éste sería un parámetro que convendría correlacionar con la velocidad de carbonatación, e incluso puede ser más interesante su aplicación práctica que la humedad relativa.

En cambio, no parece recomendable el cálculo del volumen de poros libres empleando la ecuación de Kelvin que relaciona la humedad relativa y el tamaño de poro lleno para posteriormente calcular el coeficiente de difusión del CO_2 . Este no parece un método válido para aplicarlo en el diseño de hormigones durables, ya que, por un lado, la velocidad de secado depende de la profundidad de la muestra (Parrott, 1991), y por otro las condiciones son variables con el tiempo.

Así pues, el modelo propuesto de cálculo de la velocidad de carbonatación:

- 1) Permite utilizar cualquier fórmula existente en la bibliografía para estimar el coeficiente de permeabilidad del hormigón frente al dióxido de carbono.
- 2) Considerar los períodos de humectación-secado reales.

VII.1.2. Método de cálculo del período de penetración del ion cloruro en el hormigón

El modelo que se propone para el cálculo de la profundidad del ion cloruro debida al mecanismo de difusión se ha utilizado extensamente durante los últimos años, ya que es el único que sólo requiere de un parámetro característico del hormigón: el coeficiente efectivo de difusión del ion cloruro. Sin embargo, la estimación de este valor constituye un problema no resuelto hasta el momento debido a: 1) las correlaciones entre ensayos acelerados y naturales son poco fiables; 2) las condiciones ambientales que se encuentran en la práctica son variables; 3) la excesiva duración de los ensayos más realistas.

Partiendo del coeficiente de difusión estimado, si en la ecuación [133] se sustituye el valor de x por el valor del espesor del recubrimiento de la armadura, y C por el valor de la concentración umbral a partir de la cual la armadura empieza a corroerse, entonces el valor de t resultante será el período de iniciación de la corrosión de la armadura.

La influencia del espesor del recubrimiento en la ecuación [133] sobre el tiempo de iniciación de la corrosión es potencial. Así, al duplicar el espesor del recubrimiento se cuadruplica el período de iniciación de la corrosión.

En cambio, duplicando el coeficiente de difusión sólo se reduce a la mitad ($D_{Cl} \approx 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Esto indica la enorme importancia que tiene el recubrimiento en el período de iniciación de la corrosión.

El coeficiente de difusión variará con el tiempo debido a los cambios microestructurales del material, así como con las condiciones ambientales: humedad relativa y temperatura.

Los cambios microestructurales son difíciles de predecir, de todas formas la mayor variación de D_{Cl} se debe a la humedad existente en los poros y a la temperatura. A fines prácticos se puede suponer que siempre están llenos y la difusión es continua, y la variación de la D_{Cl} con la temperatura se puede estudiar aplicando la ley de Arrhenius. Los valores de la energía de activación oscilan

entre 17,6 y 17,4 KJ/mol en agua y 44,6 y 50 KJ/mol para pasta de cemento (Page et al, 1981; Goto et al, 1981). La elección de un valor u otro influirá enormemente en la estimación del coeficiente de difusión a otra temperatura distinta de la experimental.

El coeficiente de difusión presenta mayores diferencias entre distintas relaciones agua/cemento, curado y tipo de cemento que entre pasta y hormigón. Aunque se piense que el efecto de los áridos sería el de reducir la permeabilidad del hormigón, ya que son menos porosos, la verdad resulta que el efecto de las interfases es considerable y hay que tenerlo en cuenta. Por lo tanto, los coeficientes de difusión siempre deben tomarse del material, mortero u hormigón que se va a poner en obra. Asimismo, se debería hacer un estudio del período de iniciación de la corrosión empleando los coeficientes más restrictivos, permitiendo así un margen de seguridad en el momento del diseño.

En los casos en los que la estructura pueda estar sometida a condiciones ambientales de humectación y secado, o incluso cuando un hormigón que inicialmente no está saturado se sumerge en agua de mar, La penetración global del ion cloruro será la suma del valor debido al mecanismo de difusión más el valor obtenido de absorción de agua obtenido experimentalmente en unas probetas del mismo hormigón y con el mismo contenido inicial de humedad.

La consideración conjunta de ambos fenómenos (absorción y difusión) es la parte más original desarrollada en este modelo, dándose soluciones para el cálculo no basadas, como hasta ahora, en coeficientes de difusión medios aparentes de la suma de ambos procesos.

VII.2. Juicio crítico de los métodos de ensayo empleados

Es importante comenzar recordando que el objetivo de los ensayos acelerados era doble:

- 1.- Por un lado se trataba de comprobar si los resultados de los ensayos acelerados pueden ser introducidos en los diferentes modelos matemáticos para predecir, en un corto espacio de tiempo, el comportamiento a largo plazo. En definitiva, se trata de comprobar si la aceleración del fenómeno por los métodos de ensayo elegidos alteran o no, los mecanismos básicos reflejados en las fórmulas matemáticas.
- 2.- Y por otro lado, se trataba de comprobar si un solo ensayo puede ser capaz de reflejar la durabilidad, en general, del hormigón objeto de estudio. Es decir, si por ejemplo un ensayo de permeabilidad al aire o de resistencia mecánica puede reflejar de forma global la resistencia de ese hormigón a la penetración de CO_2 o de iones cloruro.

VII.2.1. Capacidad de predicción de los métodos acelerados

En cuanto al primer objetivo aludido se van a comentar las deducciones distinguiendo los dos tipos de ataque: carbonatación y cloruros.

VII.2.1.1. Carbonatación

Los métodos estudiados para estimar la velocidad de penetración del CO_2 fueron:

- resistencia a compresión
- permeabilidad al aire
- carbonatación directa (0,03%, 5% y 100% de CO_2)

Todos estos ensayos tienen la característica común de ser bastante sencillos y, excepto en el caso de la carbonatación natural (0,03% CO₂), son rápidos. El ensayo de resistencia a compresión es el que presenta menos problemas ya que, después de 28 días de curado bajo agua, la probeta no necesita ser preacondicionada. Además, la hidratación del cemento a esa edad es suficientemente elevada. Esto no sucede así con los métodos restantes. El curado y el preacondicionado de las muestras es una fuente posible de errores, por lo que los resultados obtenidos por diferentes autores no suelen ser comparables.

Una observación que confirma las observaciones previas de Verbeck (Verbeck, 1958) es que a partir de concentraciones de CO₂ superiores al 5% la aceleración relativa se atenúa (ver figura 137). Es decir, la relación entre velocidad de aceleración del proceso de carbonatación con la concentración del CO₂ empleado resulta también ser de tipo exponencial y, por lo tanto, a partir de concentraciones de CO₂ por encima del 5% la aceleración ya no es significativa.

Por otro lado, el uso de concentraciones de CO₂ por encima de las habituales en la atmósfera del 0,03% lleva a introducir en la microestructura del hormigón una serie de alteraciones que hacen que, en principio, no sea deseable carbonatar en condiciones no naturales. Así, una concentración de CO₂ más elevada reacciona no sólo con los compuestos de la fase acuosa sino que también ataca a las fases sólidas produciendo la descomposición de los silicatos en sílice (Venuat y Alexandre, 1969; Aschan, 1963), aumentando el residuo insoluble de los hormigones carbonatados (Gaspar, 1977), y variando el tipo de carbonatos cálcicos. Aunque este ataque a los silicatos se produce también en condiciones naturales, la mayor concentración de CO₂ lleva a la formación de cristales de tamaño diferente de CaCO₃ y a un ataque más profundo de las fases. A todo ello debe contribuir que la mayor presión parcial del CO₂ produce una mayor proporción de bicarbonatos en la fase acuosa (Alonso, 1987), y por lo tanto, menor pH en la misma.

Este ataque a los silicatos será en principio proporcionalmente mayor cuanto mayor sea la proporción de cemento en el hormigón, como se ha confirmado en los presentes ensayos. También se ha podido comprobar que las condiciones aceleradas modifican la clasificación encontrada en condiciones naturales, principalmente en el caso de los cementos con adición de humo de sílice, lo que sería necesario explorar con más detalle. Hilsdorf y Kropp encuentran también que los cementos con escorias al carbonatarse dan lugar a pastas con mayores porosidades que las no carbonatadas (Hilsdorf y Kropp, 1992). Así pues, una aceleración del ataque empleando una mayor concentración de CO_2 puede no reflejar exactamente la misma clasificación que en condiciones naturales, especialmente en el caso de los cementos de adición, como se ha encontrado en los presentes ensayos.

Todo ello lleva a deducir que lo mejor es emplear condiciones de aceleración suficientes pero, a la vez, moderadas. Por tanto, concentraciones entre el 1% y el 5% pueden resultar idóneas.

Este método acelerado sirve para distinguir de una forma clara las distintas calidades de hormigón fabricadas con distintos contenidos de cemento (M y O). Asimismo, permite obtener un frente de carbonatación lineal. Sin embargo, no es tan evidente la evaluación del efecto de las adiciones. Buttler et al lo justifican como consecuencia de la diferente madurez de los hormigones a la hora de realizar el ensayo, debido a la menor velocidad de la reacción puzolánica (Buttler et al, 1983).

En cuanto a la permeabilidad al aire se ha comprobado que refleja bastante bien la velocidad de carbonatación y aunque no tiene en cuenta la capacidad de reacción del cemento con el dióxido de carbono, las clasificaciones obtenidas son concordantes con los resultados de carbonatación natural. Hay que recordar que Parrott basa su fórmula de predicción en el valor de la permeabilidad al oxígeno, corregido por el efecto de la humedad relativa y la capacidad de reacción de cada tipo de cemento (Parrott, 1991).

VII.2.1.2. Cloruros

En este apartado los tipos de ensayos efectuados fueron:

- Ciclos de inmersión en una disolución de cloruro de sodio 0,5 M y secado en corriente de aire.
- Cámara de niebla salina.
- Ensayo de difusión simple.
- Absorción capilar de disoluciones de cloruro de sodio 0,5 M.

El mecanismo básico que se ha pretendido ensayar es el de difusión simple, con el fin de obtener el parámetro del coeficiente de difusión para ser introducido en la correspondiente fórmula matemática.

El ensayo de ciclos de inmersión y secado, no presenta grandes diferencias de concentración del ion cloruro en el interior de los hormigones A y B. Además, las medidas electroquímicas no muestran claras diferencias en cuanto a la corrosión del acero embebido en ambos tipos de hormigones. Por lo que no parece servir para los objetivos perseguidos ni ayuda siquiera a discriminar entre dos hormigones tan diferentes.

En los ensayos realizados en la cámara de niebla salina, el interior del hormigón A presentó un 50% más de concentración del ion cloruro que el hormigón B. Sin embargo, todos los aceros embebidos en las probetas comenzaron a corroerse al mismo tiempo, presentando en todo momento la misma tendencia independientemente de la calidad del hormigón. Otros ensayos con materiales de reparación han dado resultados mucho más prometedores con este método de ensayo (Nepomuceno, 1992, *in litt.*¹) que aquí no parece haber resultado en absoluto ilustrativo.

¹ Comunicación personal de los resultados de la Tesis Doctoral de Antonio Nepomuceno.

Así pues, estos dos ensayos no se consideran adecuados para el estudio del período de iniciación de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón y, como ya se ha mencionado, no se utilizaron para ensayar los hormigones de la segunda serie.

El ensayo de difusión simple (ensayo de la balsa) se aplicó a las dos series de hormigones. En la serie I no se consiguió una clara diferencia en función del tipo de hormigón empleado debido al poco tiempo de exposición (15 días), aunque el ion cloruro penetró más en el hormigón A, de peor calidad. Igualmente, no se apreciaron diferencias significativas entre las distintas calidades de hormigón estudiadas de la serie II, debido a la velocidad de difusión tan pequeña característica de este tipo de procesos. Este ensayo se debe realizar durante un espacio de tiempo mucho mayor (al menos 6 meses o un año), con el fin de obtener mayores diferencias.

En conclusión, este ensayo es sencillo y fácil de realizar y, además, es bastante realista pero consume excesivo tiempo. Por lo tanto, no se recomienda si se quiere obtener información de forma rápida con el fin de diseñar un hormigón durable: es necesario emplear otros métodos más rápidos que aceleren la penetración del ion cloruro y que, además, se puedan correlacionar con la penetración natural.

En cuanto al ensayo de la absorción de disoluciones de NaCl para el que se empleó el método de la norma suiza (apartado IV.3.2.), se puede decir que la altura de absorción es muy difícil de determinar de forma visual ya que el frente de avance no es uniforme y se distingue con dificultad. Aparentemente, no se encuentran diferencias entre los niveles de absorción de las probetas con y sin cloruros. En el caso de las probetas expuestas a la disolución de NaCl, se aprecia mejor el frente húmedo, posiblemente debido al carácter higroscópico de las sales. Este hecho puede motivar que a veces parezca que el frente de absorción es mayor en estos casos.

Con la segunda serie de hormigones se efectuó un estudio más completo al igual que en el apartado precedente.

La tendencia es bastante similar en todos los casos, y entre 40 ó 100 mm de profundidad se observó un valor máximo marcando el límite entre los dos mecanismos de penetración que actúan de forma prioritaria: 1) absorción + difusión, 2) difusión simple.

El pico máximo de concentración del ion cloruro se debe a la absorción capilar de la disolución combinada con la evaporación del disolvente que, inicialmente, arrastra a los iones disueltos y, posteriormente, favorece su acumulación. Sin embargo, este valor tiende a disminuir por difusión de los iones concentrados en dicha zona máxima, hacia el resto de la probeta.

La fase 2, característica de un proceso difusional, es común y muy parecida en todos los hormigones estudiados, como se puede apreciar viendo las rectas paralelas de la figura 158. Este hecho se confirmó al estudiar los resultados obtenidos en el ensayo de difusión simple (apartado V.8.).

El coeficiente efectivo de difusión del ion cloruro en la zona de penetración II, calculado de acuerdo con la segunda ley de Fick es extremadamente elevado debido a que en el cálculo se han tomado concentraciones iniciales de cloruros muy elevadas. En la práctica, este valor tiende a disminuir con el tiempo y sólo mientras existan períodos de absorción de disoluciones con iones cloruro, este valor se mantendrá.

Finalmente, en la tabla LXII se han resumido los aspectos más relevantes relativos a la capacidad de los ensayos para predecir de forma adecuada el período de iniciación de la corrosión de la armadura del hormigón

Tabla LXII

PROPIEDAD		AGENTE AGRESIVO		OBSERVACIONES
		CO ₂	CL	
RESISTENCIA A COMPRESION A 28 DIAS		SI	NO	SENCILLO NO ES UN BUEN INDICATIVO DE LA DURABILIDAD
CARBONATACION	NATURAL	SI	NO	REALISTA PERO MUY LENTO
	ACELERADA	SI	NO	RAPIDO. CORRELACIONES NO SIEMPRE PROPORCIONALES
ABSORCION CAPILAR DE AGUA	METODO 1	NO	SI	RAPIDO. INCOMPLETO NO EXISTE UNA CLARA RELACION CON LA CARBONATACION
	METODO 2	NO	SI	RAPIDO. DA INFORMACION MUY COMPLETA NO EXISTE UNA CLARA RELACION CON LA CARBONATACION
ABSORCION DE DISOLUCIONES DE NaCl		NO	SI	RAPIDO. DA INFORMACION MUY COMPLETA
CICLOS DE INMERSION-SECADO		NO	SI	EFECTO DE LOS CICLOS NO COMPARABLE. PUEDE SER REALISTA.
NIEBLA SALINA		NO	SI	COMPLICADO. PRESENTA ANOMALIAS.
DIFUSION DE IONES CLORURO		NO	SI	REALISTA PERO MUY LENTO.

VII.2.2. Establecimiento de un ensayo general

Con respecto a este objetivo que se pretendía explorar hay que afirmar que en los resultados de la presente Memoria, no se han encontrado bases sólidas para proponer un método como reflejo de la durabilidad en general, sino más bien todo lleva a reafirmar que cada mecanismo de ataque necesita ser reproducido específicamente.

Así, para predecir la carbonatación, dado que influye simultáneamente en el proceso tanto la microestructura del material, como la capacidad de fijar el CO_2 de la pasta cementante, parece lo más apropiado un ensayo de carbonatación directa, del cual obtener el coeficiente de carbonatación correspondiente. Cualquier otro ensayo no tiene en cuenta la capacidad de fijación del cemento y por lo tanto, no reproducen la clasificación de resistencia al CO_2 con la misma secuencia. Tal vez el que la ha reproducido mejor ha sido el ensayo de permeabilidad al aire como se comprueba en la tabla LXIII, a pesar de no tener en cuenta la reacción del CO_2 con la pasta cementante.

En el caso de la resistencia a la penetración de iones cloruro la situación es algo diferente, ya que se trata de reproducir con los ensayos acelerados el mecanismo de difusión pura, y lo que ocurre es que los distintos métodos utilizados introducen mecanismos de penetración adicionales como absorción u otros, todavía no bien identificados (Ver tabla XLVIII) donde se indicaban unos coeficientes de difusión muy elevados en la zona por encima de la línea de absorción de agua en el ensayo de absorción de disoluciones de NaCl).

En este caso de los cloruros, tampoco se ha podido encontrar qué ensayos como el de absorción de agua, resistencia mecánica o permeabilidad al aire reflejan la clasificación de resistencia que se obtiene en condiciones naturales.

La tabla LXIII presenta un resumen de los resultados obtenidos que servirá de apoyo para la presente discusión. A continuación se van a analizar los métodos de ensayo seleccionados y se estudiará su viabilidad para ser empleados en los métodos de cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la penetración de iones

cloruro o CO₂. Asimismo, se analizarán las relaciones entre las distintas propiedades estudiadas.

Tabla LXIII

PROPIEDAD		CLASIFICACION
RESISTENCIA A COMPRESION A LOS 28 DIAS		CS+H > H > O > CF > CS ≈ M
PERMEABILIDAD AL AIRE		M > CF > O ≈ H > CS+H
CARBONATACION	0,03 % CO ₂	M > CS > CF = CS+H > H > O
	5 % CO ₂	M > H > CS > CS+H > CF > O
ABSORCION DE AGUA	a ₃	CF > M > H ≈ CS ≈ O > CS+H
	a ₁₅	M ≈ CF > CS > H > O > CS+H
	m	CS ≈ M ≈ O > H > CS + H > CS
	k	CS > CF ≈ M > CS+H > H > O
POROSIDAD TOTAL		CF > CS > M > O > H ≈ CS+H
POROSIDAD EFECTIVA		CF > CS = M > O > CS+H ≈ H
ABSORCION DE DISOLUCIONES DE NaCl		CF > CS+H > M > CS > O ≈ H

A continuación, y a título de ilustrar lo que se acaba de comentar se presentan una serie de correlaciones efectuadas con todos resultados de los ensayos efectuados.

VII.2.2.1. Relaciones entre propiedades

En ensayos realizados en pasta de cemento hidratada (Powers, 1948 y 1958) se han encontrado correlaciones entre la resistencia a compresión, R , y su porosidad capilar, ϵ , del tipo:

$$R = R_0 (1 - \epsilon)^n \quad [157]$$

siendo: R_0 = Resistencia a compresión de la pasta sin poros capilares.

n = Exponente.

Asimismo, se han encontrado relaciones entre la permeabilidad al agua, K , y la porosidad capilar, ϵ , (Powers, 1954) con la siguiente forma:

$$K = K_0 \frac{1}{(1 - \epsilon)^m} \quad [158]$$

siendo: K_0 = Coeficiente de permeabilidad de la pasta sin poros capilares.

m = Exponente.

En el caso de permeabilidad a los gases se debería sustituir ϵ por la porosidad capilar útil, ϵ_u , es decir, el camino libre para que el gas pueda atravesar el material. Si llamamos α a la relación entre porosidad capilar libre y bloqueada ($\alpha = 1$: todos los poros vacíos y $\alpha = 0$: todos los poros bloqueados) llegamos a la ecuación:

$$D = \frac{D_0}{(1 - \alpha \epsilon)^l} \quad [159]$$

siendo: D = Coeficiente de permeabilidad de la pasta de cemento a los gases.

D_0 = Coeficiente de permeabilidad de la pasta de cemento sin poros libres a los gases.

Combinando las ecuaciones 1, 2 y 3 se obtienen relaciones teóricas entre la porosidad capilar, la resistencia a compresión y la permeabilidad al agua y a los gases. Sin embargo, en estas relaciones no se ha tenido en cuenta la distribución del tamaño de poros, la cual juega un papel importante en todos los procesos de permeabilidad.

Cuando se quiere relacionar estas propiedades en el caso del hormigón, se deben considerar unos factores, F , que relacionen la propiedad en el caso de la pasta de cemento, P_c , y del hormigón, P_H :

$$P_H = F * P_c \quad [160]$$

Lógicamente, estos factores no son constantes y dependen del contenido y tipo de pasta de cemento, de la distribución de tamaño de áridos, y de la interfase árido-pasta.

Por este motivo, es difícil encontrar relaciones simples entre propiedades que se puedan aplicar a cualquier hormigón, ya que el número de variables es muy grande y el grado con que afectan a las distintas propiedades no es el mismo.

VII.2.2.1.1. Estudio de la resistencia a compresión a 28 días frente a la porosidad, absorción de agua, carbonatación y permeabilidad al aire

La resistencia a compresión ha servido durante muchos años como indicador de la durabilidad potencial de los hormigones. Sin embargo, es sabido que sólo es cierto en los casos en los que la porosidad total del hormigón sea el único factor determinante de dicha durabilidad, como puede ser el caso de comparar la resistencia a la carbonatación de hormigones en los que se ha empleado el mismo tipo de cemento y se conservan secos.

La figura 259 presenta la relación lineal entre la porosidad total y la resistencia a compresión a la edad de 28 días para hormigones de la primera serie, A y B, y las de la segunda serie. Este hecho también ha sido comprobado por otros autores (Day y Marsh, 1988). Comparando estos resultados con los presentados en la figura 37 (Uchikawa, 1988a), es lógico pensar que los áridos empleados hayan influido en la obtención de dos rectas diferentes. Por otra parte, la porosidad efectiva y la resistencia a compresión a la edad de 28 días siguen una tendencia lineal no muy definida (figura 260). Las ecuaciones obtenidas han sido:

Serie I :

$$\varepsilon_T = 14,3818 - 0,0636 R_{28} ; COR = -1 \quad [161]$$

Serie II :

$$\varepsilon_T = 11,048895 - 0,07347 R_{28} ; COR = -0,77 \quad [162]$$

$$\varepsilon_e = 6,8445 - 0,06854 R_{28} ; COR = -0,81 \quad [163]$$

La causa principal por la que han aparecido dos rectas distintas para cada serie ha sido que la segunda se ha fabricado añadiendo plastificante, lo que ha permitido una mayor trabajabilidad y mejor elaboración de las probetas. Asimismo, el tipo de cemento en cada serie y, por lo tanto, los productos de hidratación son diferentes. Además, representando la porosidad total (Figura 261) y efectiva (Figura 262) frente a la inversa de la raíz cuadrada de la resistencia a compresión se obtienen dos relaciones lineales con una dispersión considerable:

$$\varepsilon_T = 1,761 + 39,5726 \frac{1}{R_{28}} ; COR = 0,78 \quad [164]$$

$$\varepsilon_e = -1,9574 + 37,7049 \frac{1}{R_{28}} ; COR = 0,8213 \quad [165]$$

Además, estudiando la porosidad efectiva, deducida de la absorción capilar, observa que todos los hormigones, excepto los que contienen como adición ceniza volante (CF y CS) y el patrón malo (M), han llegado a un nivel similar después de un preacondicionado de 3 meses en ambiente de laboratorio (Figura 260). El comportamiento diferente de los hormigones con cenizas volantes se puede justificar de dos formas :

1.- La reacción puzolánica ha modificado la microestructura del material de tal forma que los productos de reacción han bloqueado parte de los poros.

2.- La menor velocidad de secado de estos hormigones hace que necesiten un preacondicionado más intenso para que puedan llegar a los mismos niveles de secado que el resto.

En definitiva, este hecho va a influir en los resultados de absorción capilar como se verá más adelante.

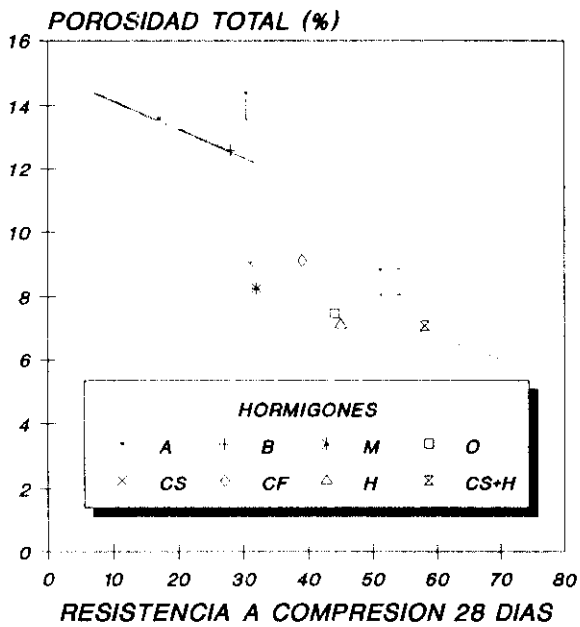
Las figuras de la 263 a la 266 muestran las relaciones entre la resistencia a compresión a 28 días y los coeficientes de absorción capilar a 3 horas y 15 días, a_3 y a_{15} , la resistencia a la absorción, m , y el coeficiente de absorción capilar, K .

En la tabla LXIII se comprueba la coincidencia entre la secuencia de valores a_{15} (método 1) y m (método 2) si omitimos el dato del hormigón CS. La resistencia a la penetración, m , se ha correlacionado omitiendo el valor correspondiente al hormigón CS, obteniéndose las relaciones:

$$A_{15} = 3,5423 - 0,0304 R_{18} ; COR = -0,8671 \quad [166]$$

$$m = 347,675 - 3,48795 R_{18} ; COR = -0,8197 \quad [167]$$

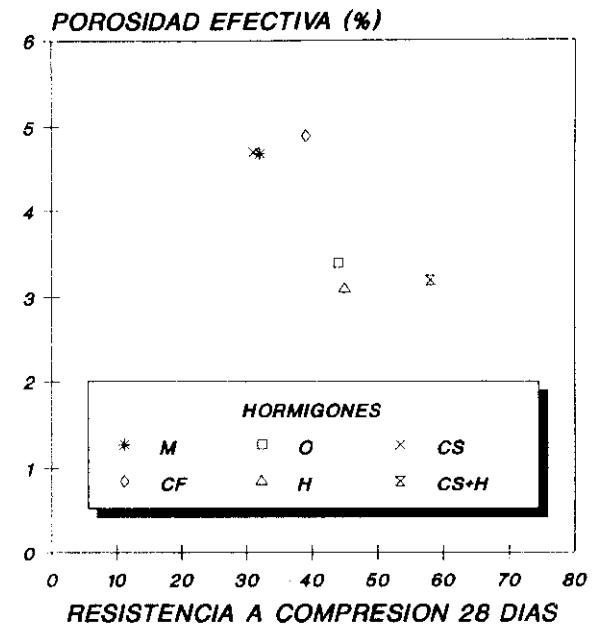
**DISCUSION
RES-POROSIDAD TOTAL**



•DIS_5

Figura 259

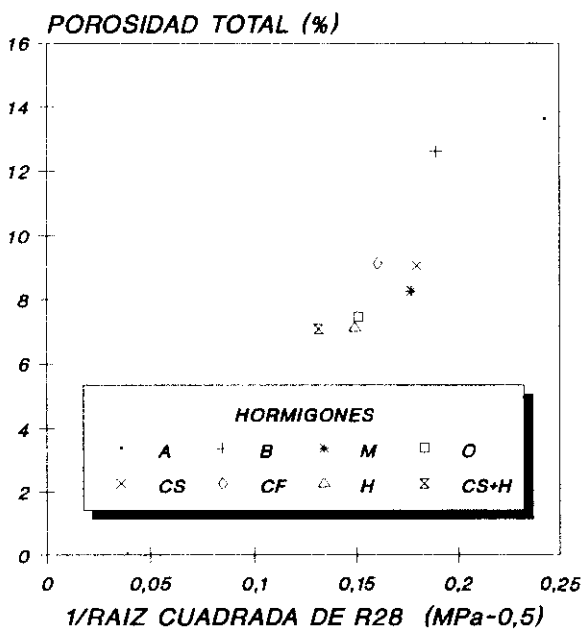
**DISCUSION
RES-POROSIDAD EFECTIVA**



•DIS_6

Figura 260

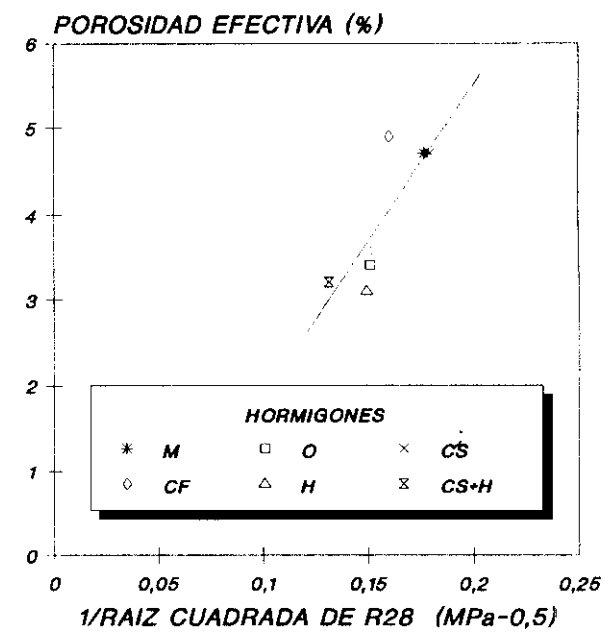
**DISCUSION
RES-POROSIDAD TOTAL**



•DIS_4

Figura 261

**DISCUSION
RES-POROSIDAD TOTAL**



•DIS_4B

Figura 262

**DISCUSION
RES-A3**

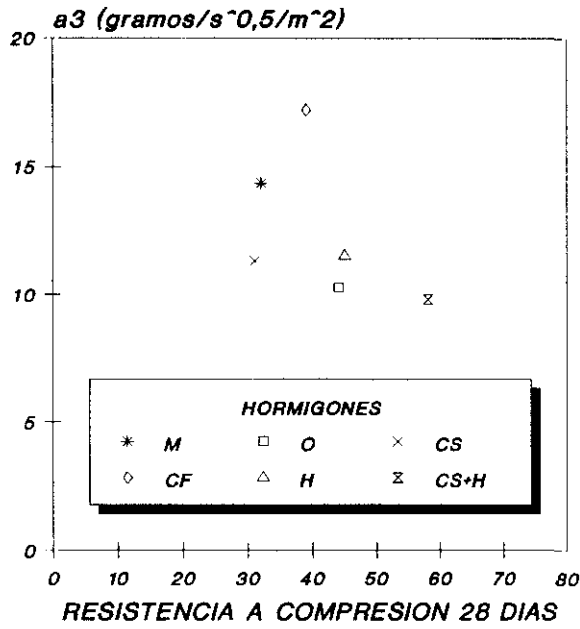


Figura 263

**DISCUSION
RES-A15**

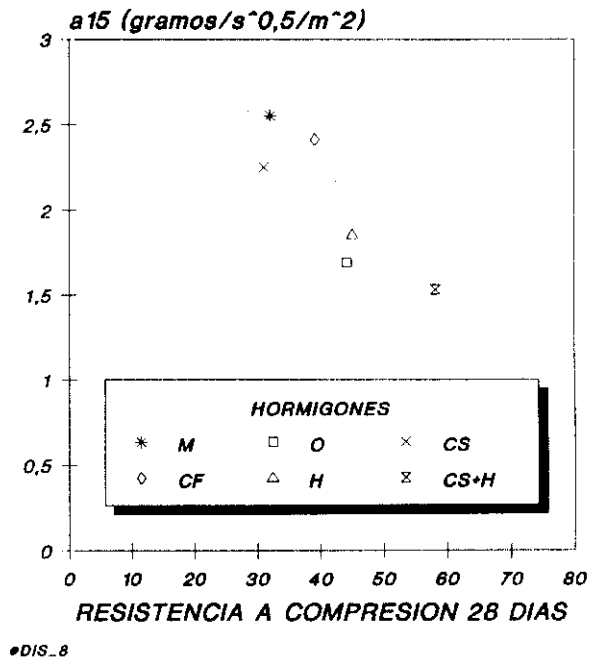


Figura 264

**DISCUSION
RES-m**

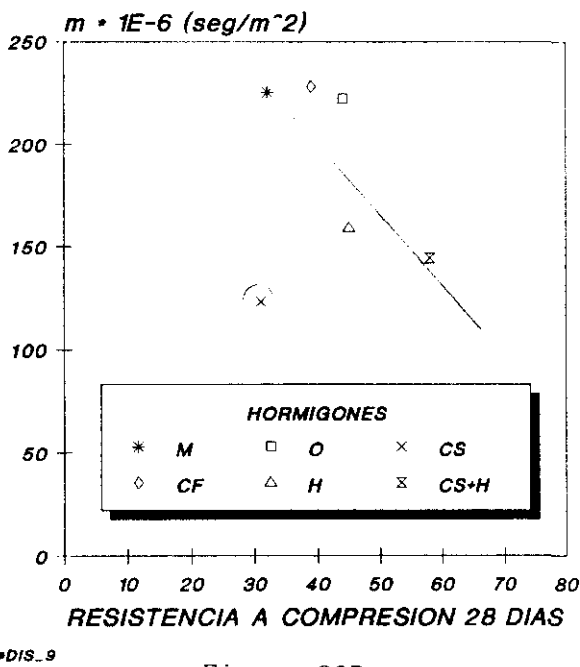


Figura 265

**DISCUSION
RES-k**

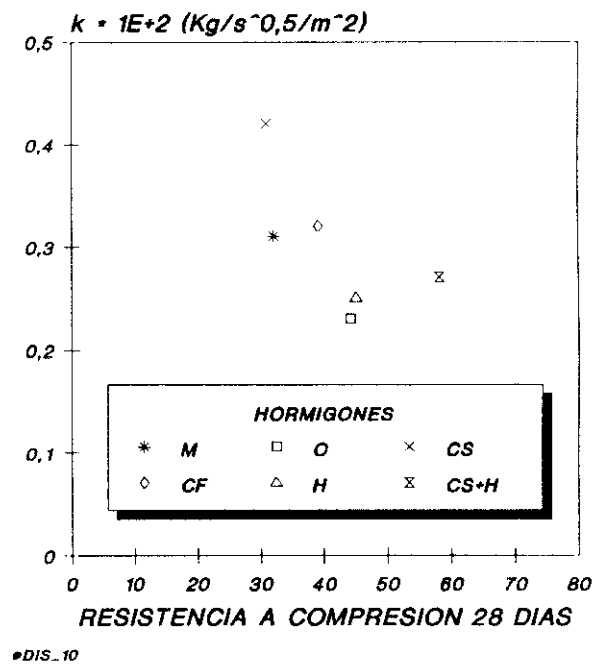


Figura 266

La correlación es bastante mala lo que indica que no es posible estimar de una forma fiable la capacidad de absorción de un hormigón a partir de su resistencia a compresión. Aún más, la figura 263 muestra que no existe ninguna relación entre la absorción capilar a las 3 horas y la resistencia a compresión.

Este mismo hecho se repite en la resistencia a la carbonatación natural (figuras 267 y 268), en donde se ha encontrado una relación lineal en cada serie estudiada :
Serie I :

$$A_N = 7,3182 - 0,1364 R_{18} ; COR = 1 \quad [168]$$

Serie II :

$$A_N = 17,9828 - 0,3205 R_{18} ; COR = -0,96 \quad [169]$$

$$A_N = -17,5196 + 142,113 \frac{1}{R_{18}} ; COR = 0,96 \quad [170]$$

El valor correspondiente al hormigón CS + H se ha omitido ya que presentaba un alejamiento anómalo a esta relación lineal. Este hecho se ha repetido en otras propiedades, como se comentará posteriormente. Estas relaciones son similares a las encontradas en la bibliografía. No obstante, la gran diversidad de ecuaciones demuestra que la resistencia a compresión y a la carbonatación no tienen una conexión única y simple, si no que afectan otra serie de parámetros interrelacionados.

La relación entre la resistencia a compresión y la carbonatación ha sido extensamente estudiada, así como la influencia de factores tales como el tipo de cemento y el curado.

Para minimizar el efecto del curado, en las correlaciones entre resistencias mecánicas y la resistencia a la carbonatación, una posible solución puede ser ensayar la resistencia a compresión al final del curado. (Parrott, 1990).

La carbonatación acelerada ha dado una dispersión generalizada cuando se representan valores de resistencia a compresión a 28 días frente a los coeficientes de carbonatación, A (figura 269). La figura 270 ofrece una dispersión de valores aún mayor. Uniendo con una recta los valores correspondientes a los hormigones sin adicción, M y O , se comprueba que los hormigones con cenizas se encuentran a la izquierda de dicha línea, mientras que los hormigones con humo de sílice se sitúan a la derecha. Esto indica que los datos acelerados de los hormigones con cenizas subestiman la profundidad de carbonatación esperada para una resistencia similar. En cambio, sucede lo contrario en los hormigones con humo de sílice. Esta conclusión se explicará más ampliamente en los siguientes apartados. Esto se debe a que tanto los productos de carbonatación como las modificaciones microestructurales son diferentes en unos casos y en otros.

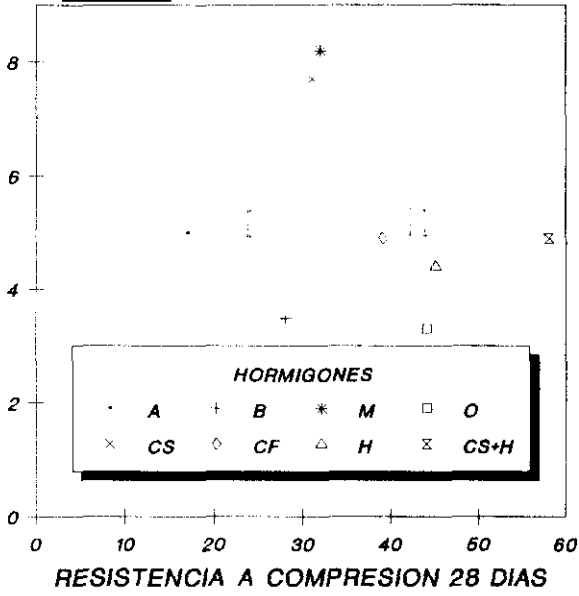
Paradójicamente, los hormigones de la serie I, que tienen una porosidad total mayor (figura 259), son menos permeables al aire en hormigones de resistencia similar (figura 271). Esta diferencia en ambas series es atribuible a la distinta calidad de los materiales en ambos casos. De todas formas, se ha obtenido una buena correlación, al igual que otros autores (Torrent, 1991) (Figura 84).

$$\log D = 6,53918 - 0,1225 R_{18} ; COR = 0,99 \quad [171]$$

Los datos calculados mediante la ecuación [154] no se corresponden con los hallados experimentalmente. El error es superior al 100 % en todos los casos. Esto es debido a que el preacondicionado de las probetas empleadas en ambos casos ha sido distinto y, como ya se mencionó anteriormente, el contenido de humedad de la probeta influye enormemente en la permeabilidad al aire, mientras que en la resistencia a compresión es menos importante.

**DISCUSION
RES-CO2 NAT.**

A (mm/año^{0,5})

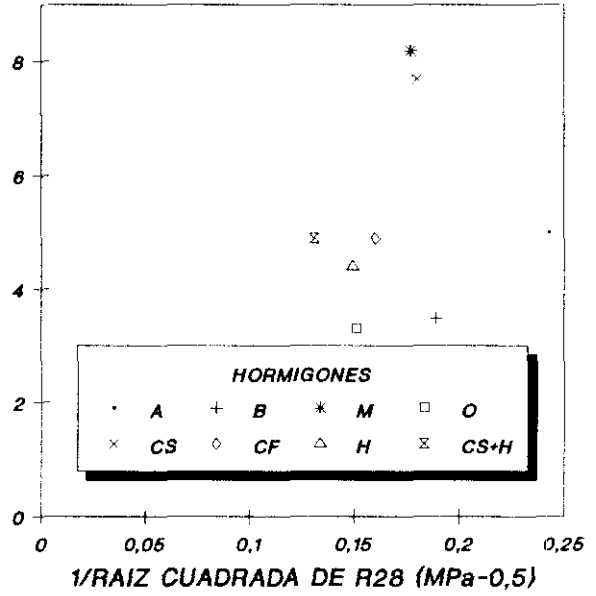


•DIS_2

Figura 267

**DISCUSION
RES-CO2 NAT.**

A (mm/año^{0,5})

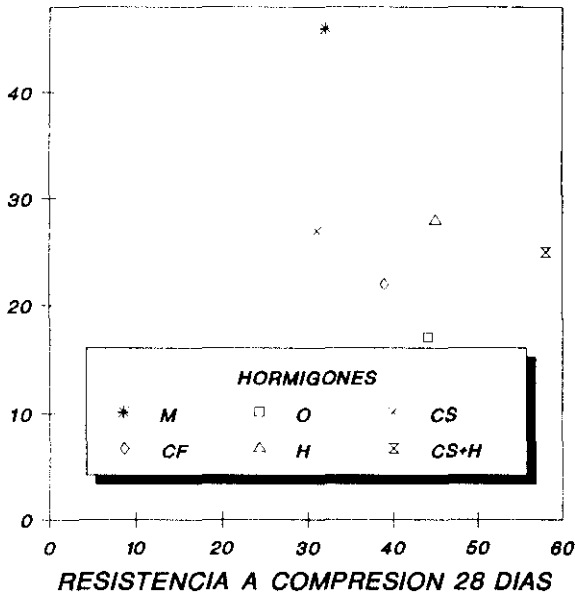


•DIS_33

Figura 268

**DISCUSION
RES-CO2 ACEL.**

A (mm/año^{0,5})

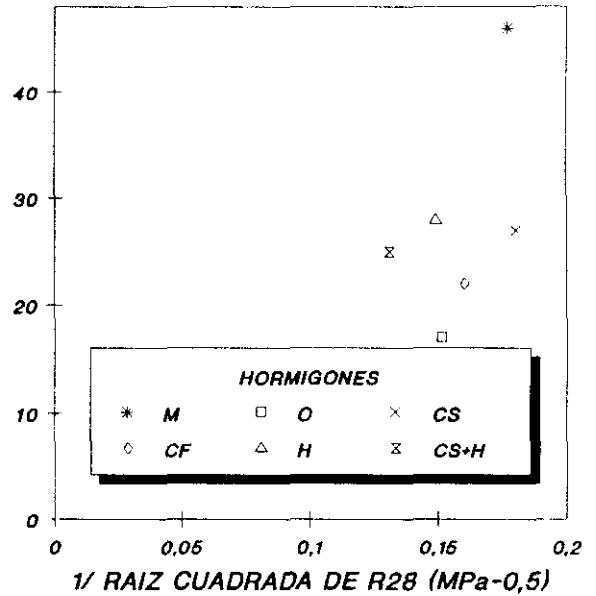


•DIS_3

Figura 269

**DISCUSION
RES-CO2 ACEL.**

A (mm/año^{0,5})



•DIS_34

Figura 270

DISCUSION RES-PERM

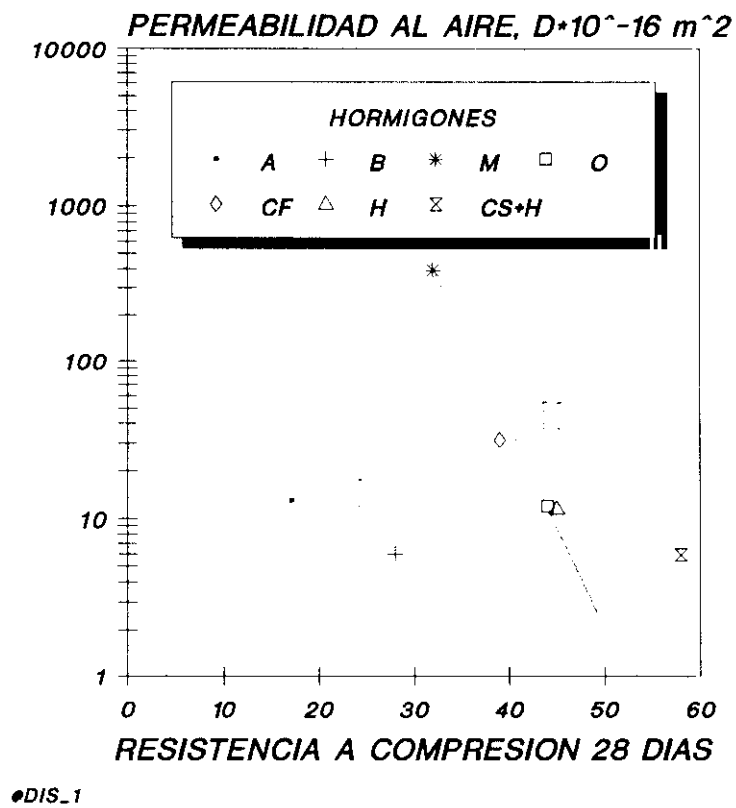


Figura 271

La correlación entre permeabilidad al aire y resistencia a compresión es única si la estructura porosa es la misma. Por este motivo, la influencia del curado es muy importante. Asimismo, el preacondicionado de las probetas influirá enormemente a la hora de obtener correlaciones comparables, si bien hay que tener en cuenta que, en hormigones densos, se subestima la permeabilidad al aire al ser su velocidad de secado menor.

VII.2.2.1.2. Estudio de la permeabilidad al aire frente a la porosidad y a la carbonatación

Esta propiedad se ha intentado correlacionar con la porosidad total (figura 272). la porosidad efectiva (figura 273), el coeficiente de carbonatación natural (figura 274) y el coeficiente de carbonatación acelerada (figura 275).

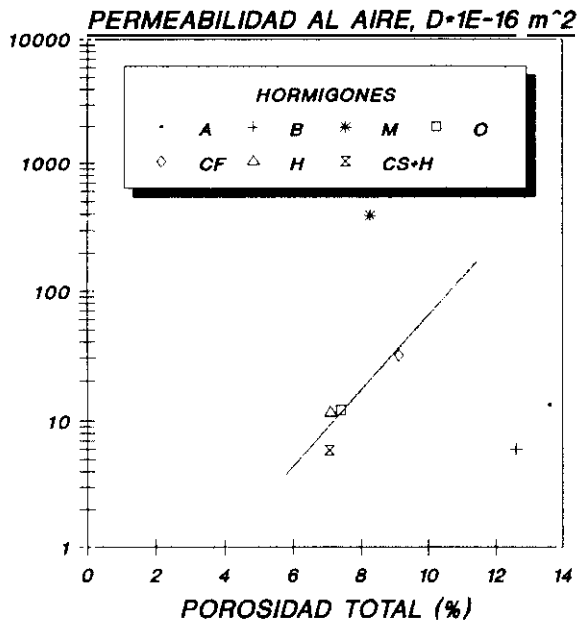
Se ha encontrado que en hormigones de relación agua/cemento parecida (Serie II excepto M) existe una relación lineal entre el logaritmo de la permeabilidad al aire y la porosidad total (Figura 272) o la efectiva (Figura 273).

Estos resultados concuerdan con los datos presentados en las figuras 40 y 41 (Nyame e Illston, 1981; Odler y Köster, 1991). Por otro lado, las adiciones no parecen afectar a la relación de estas dos propiedades. La relación agua/cemento es la responsable del % de la porosidad total de poros capilares interconectados, y que directamente influyen en la permeabilidad al aire.

La porosidad efectiva, desde el punto de vista de la absorción capilar, no influye en los resultados de permeabilidad al aire (figura 273). No obstante sí se ha correlacionado el valor de la porosidad total con la permeabilidad al aire (figura 272):

$$\log D = -17,0377 + 0,2789 \epsilon_T; COR = 0,92 ; a/b = 0,32 \quad [172]$$

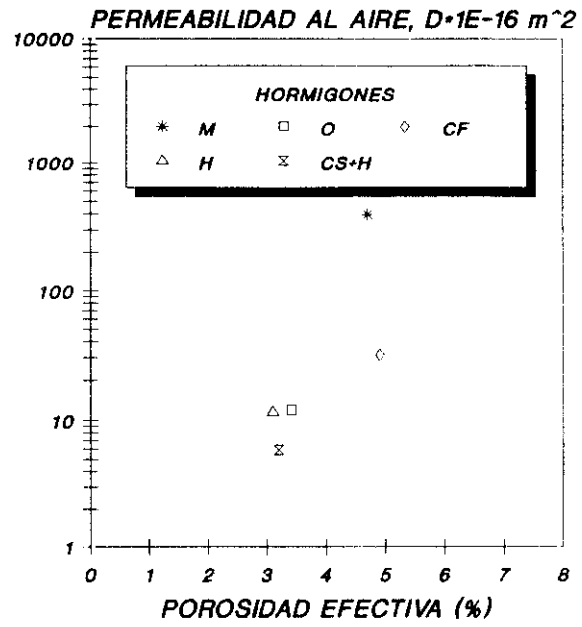
**DISCUSION
POROSIDAD TOTAL-PERM**



•DIS_23

Figura 272

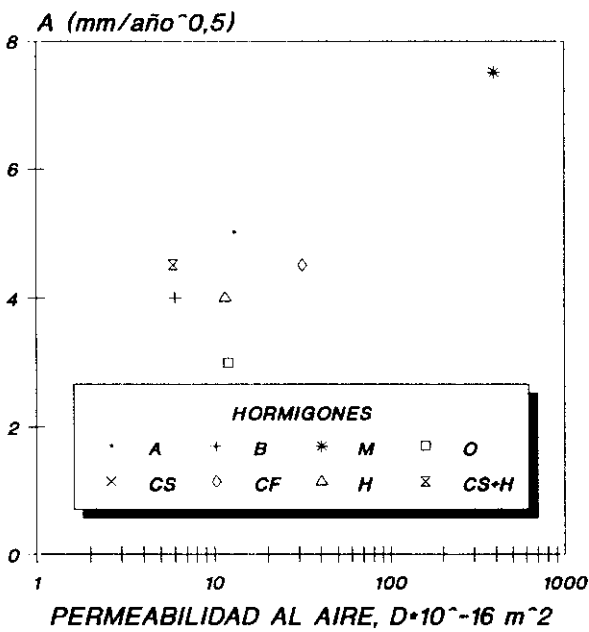
**DISCUSION
POROSIDAD EFECTIVA-PERM**



•DIS_24

Figura 273

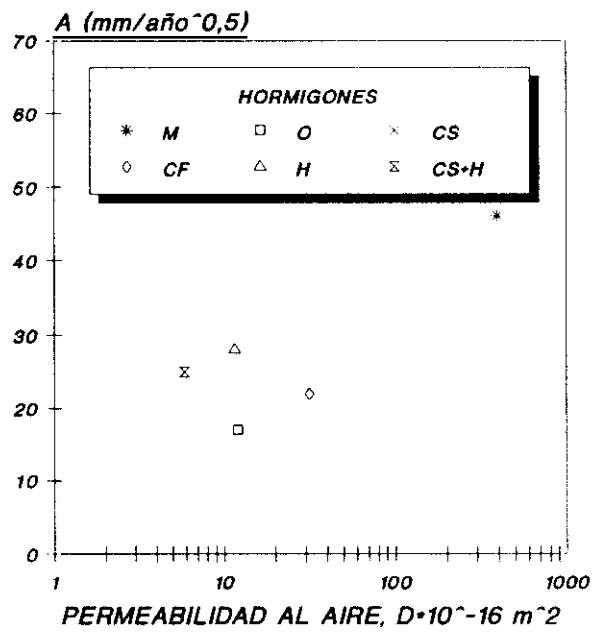
**DISCUSION
PERM AIRE-CO2 NAT.**



•DIS_11

Figura 274

**DISCUSION
PERM AIRE-CO2 5%**



•DIS_12

Figura 275

En contra de lo hallado por algunos autores que tratan de estimar el tiempo de penetración del CO₂ a partir de una única medida de permeabilidad al aire (Parrott, 1992), no encontramos una relación directa entre la permeabilidad al aire y el coeficiente de carbonatación natural o acelerada de los hormigones estudiados.

Hilsdorf et al (Hilsdorf et al, 1991) obtienen una relación directa entre el cuadrado de la profundidad de carbonatación y el logaritmo de la permeabilidad al aire independientemente del tipo de cemento (Hardt, 1988).

Dhir et al (Dhir et al, 1989b) igualmente obtienen una relación lineal entre la profundidad de carbonatación y el logaritmo de la permeabilidad al aire en los hormigones con y sin cenizas volantes.

En nuestro caso hay que decir que son los hormigones con humo de sílice los que se apartan de estas relaciones, tendiendo a presentar mayores carbonataciones para una misma permeabilidad al aire.

La adición de humo de sílice provoca un desplazamiento hacia valores de mayor coeficiente de carbonatación para la misma permeabilidad (figuras 274 y 275). Esto es debido a que además de la relación que tiene ambas propiedades con la microestructura del hormigón y el contenido de humedad de los poros, la primera depende estrechamente de la alcalinidad de la fase acuosa del hormigón y este tipo de relaciones sólo existiría en hormigones con tipos de cemento y adiciones similares, es decir, hay que tener en cuenta que mientras que la primera depende del tipo de cemento, la segunda no. Además, la influencia del curado en la permeabilidad al aire es mayor en cementos de adición que en los portland (Kasai et al, 1983). Esta diferencia se reduce si se prolonga el curado inicial del hormigón.

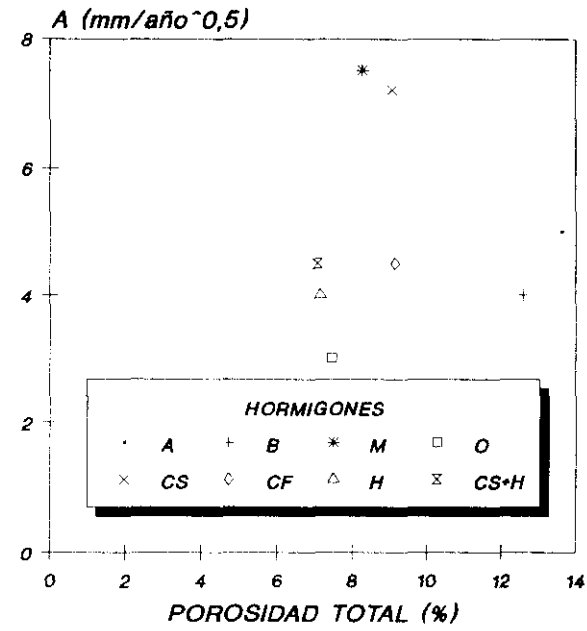
La figura 78 (Paulmann y Rostasy, 1990) obtenida en edificios de 10 a 38 años y en la que se representa la carbonatación calculada para una edad de 25 años y el logaritmo del coeficiente de permeabilidad al aire se comprueba que no es posible obtener una relación universal entre la carbonatación y la permeabilidad al aire.

Finalmente, se introducen los valores de permeabilidad al aire teórico, K , y experimental, D , en la figura 83 para estimar el coeficiente de carbonatación. Dicha figura representa los datos experimentales de la permeabilidad al oxígeno a 35 y 56 días en función de la carbonatación natural a 3 años, para distintos hormigones y condiciones de conservación. El valor obtenido, A_d , se ha comparado con el experimental, A_{natural} , y se ha calculado el error que se comete al estimar el coeficiente de difusión del CO_2 a partir del dato de permeabilidad al aire. Se ha comprobado que los errores que se cometen son muy grandes (30%-100%), lo que nos vuelve a indicar que sólo son válidas las correlaciones entre propiedades cuando se han obtenido en hormigones de la misma calidad (dosificación, elaboración y curado).

VII.2.2.1.3. Estudio de la resistencia a la carbonatación frente a la porosidad y la absorción de agua

Ya se ha visto la relación que se encuentra entre la resistencia a 28 días (figura 267 y 268), y la permeabilidad al aire (figura 274) con la carbonatación natural. Igualmente, se ha comprobado que la carbonatación con el 5 % de CO_2 no conduce a ninguna relación clara con estas dos propiedades (figuras 269, 270 y 275). No se ha obtenido una correlación aceptable entre la porosidad total y la carbonatación con el 0,03 % ó el 5 % de CO_2 (figuras 276-279), ya que la resistencia a la carbonatación depende, además de la microestructura, de la composición química de la fase acuosa, y ésta, a su vez, del tipo de cemento y adiciones.

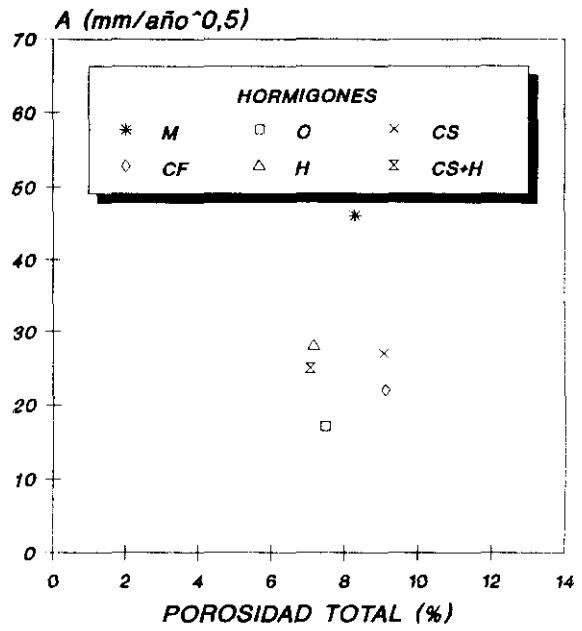
**DISCUSION
POROSIDAD TOTAL-CO2 NAT.**



•DIS_19

Figura 276

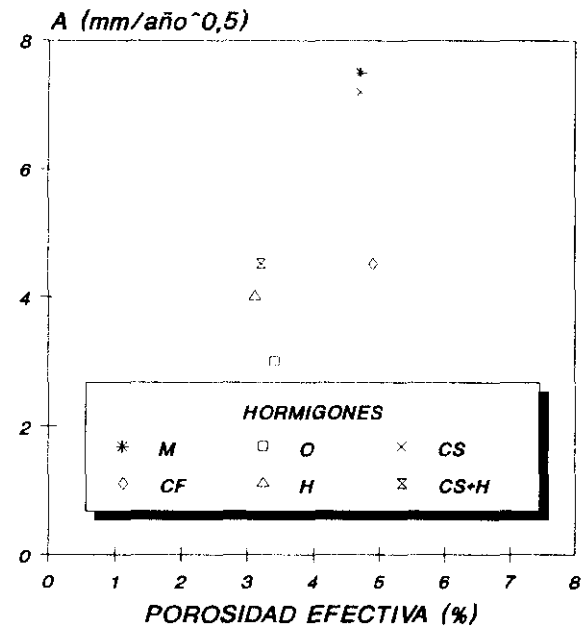
**DISCUSION
POROSIDAD TOTAL-CO2 5%**



•DIS_20

Figura 277

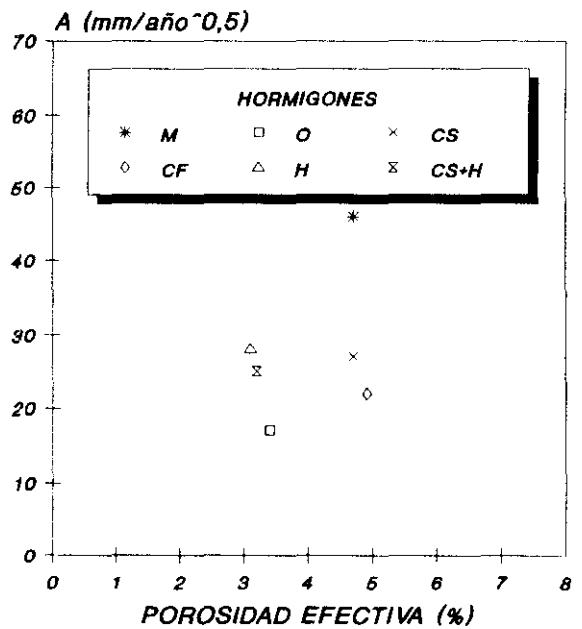
**DISCUSION
POROSIDAD EFECTIVA-CO2 NA.**



•DIS_21

Figura 278

**DISCUSION
POROSIDAD EFECTIVA -CO2 5%**



•DIS_22

Figura 279

En las figuras de la 280 a la 283 se representan los distintos coeficientes de absorción de agua a_3 y a_{15} en función del coeficiente de carbonatación, en donde no se ha encontrado ninguna relación entre dichos parámetros. La recta dibujada uniendo los hormigones sin adiciones, M y O, se ha trazado con el fin de visualizar mejor la tendencia del resto de los hormigones, comparando los cuatro gráficos no se extrae ninguna similitud entre ellos.

Por el contrario, se han encontrado unas buenas correlaciones entre los parámetros m y K del segundo método de absorción capilar de agua y los coeficientes de carbonatación natural y acelerado, en todos los casos con la excepción del valor del hormigón M (Figuras 284 y 287) y de CF (Figura 284). Estos datos concuerdan con los encontrados por otros autores (Hilsdorf et al, 1991; Parrott, 1992).

$$A_N = 11,4072 - 3,8779 \cdot 10^{-8} m; \text{COR} = 0,84 \quad [173]$$

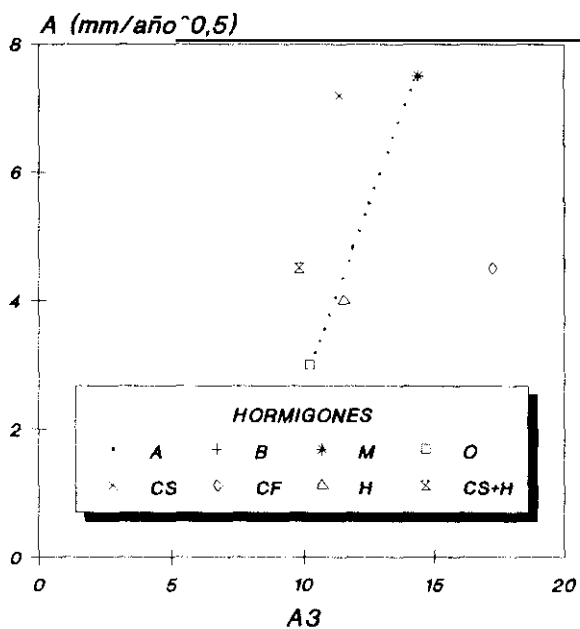
$$A_N = -1,3603 + 2161,1785 K; \text{COR} = 0,96 \quad [174]$$

$$A_A = 37,242 - 7,6722 \cdot 10^{-8} m; \text{COR} = -0,82 \quad [175]$$

$$A_A = 16,34 + 2504 K; \text{COR} = 0,43 \quad [176]$$

Considerando los resultados de carbonatación conjuntamente con los de absorción de agua a las 4 horas, y empleando la figura 108 (Parrott, 1992), se estimaron las profundidades de penetración de CO_2 para estos hormigones en carbonatación natural a 6 y 18 meses (Figura 288); también se calculó el coeficiente de carbonatación, A (Tabla LXIV), a partir de estas estimaciones. Se observa que para los hormigones A y B se obtienen valores medios, entre 6 y 18 meses, con muy poca dispersión ($A: 8,3 \pm 0,2$ y $B: 5,7 \pm 0,1 \text{ mm}/\sqrt{\text{año}}$).

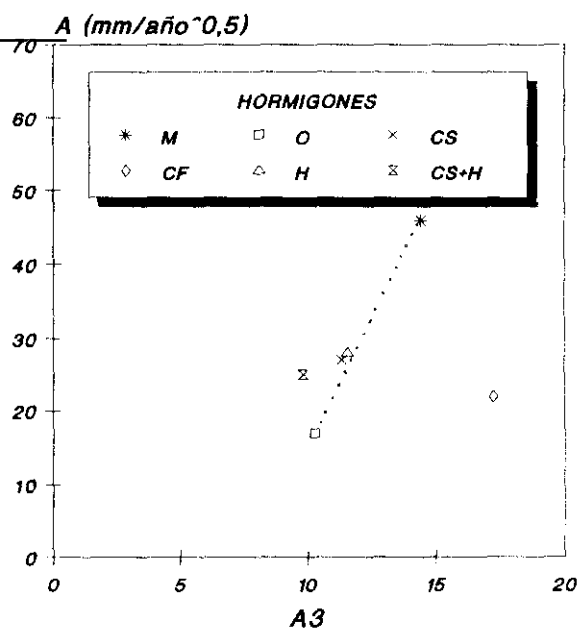
**DISCUSION
A3-CO2 NAT**



•DIS. 14

Figura 280

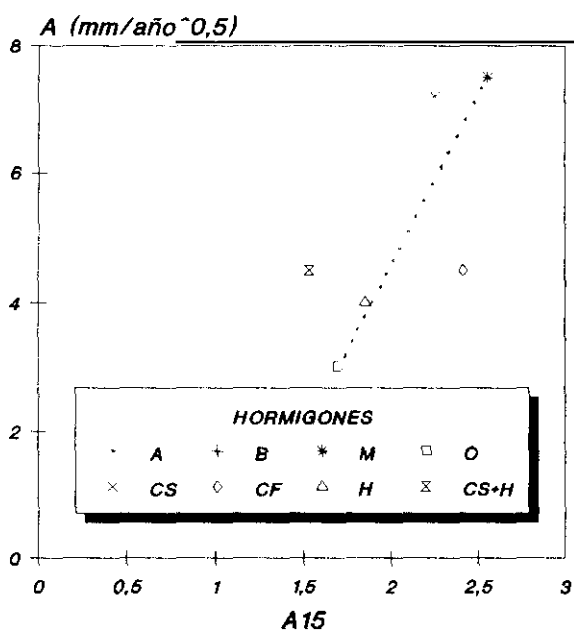
**DISCUSION
A3-CO2 5%**



•DIS. 13

Figura 281

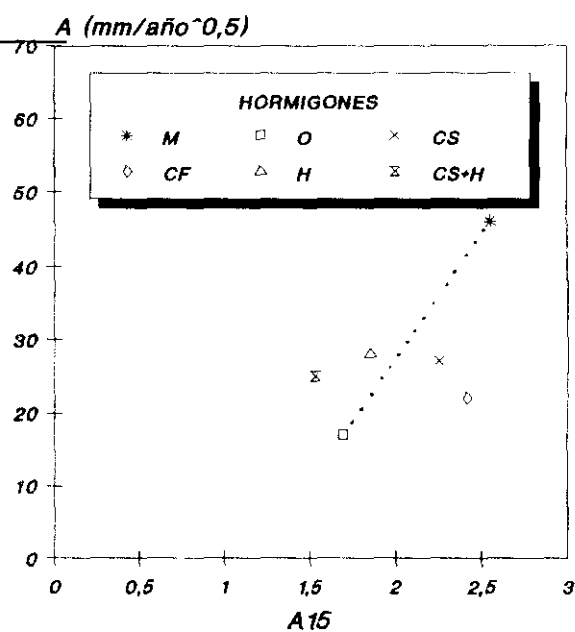
**DISCUSION
A15-CO2 NAT**



•DIS. 15

Figura 282

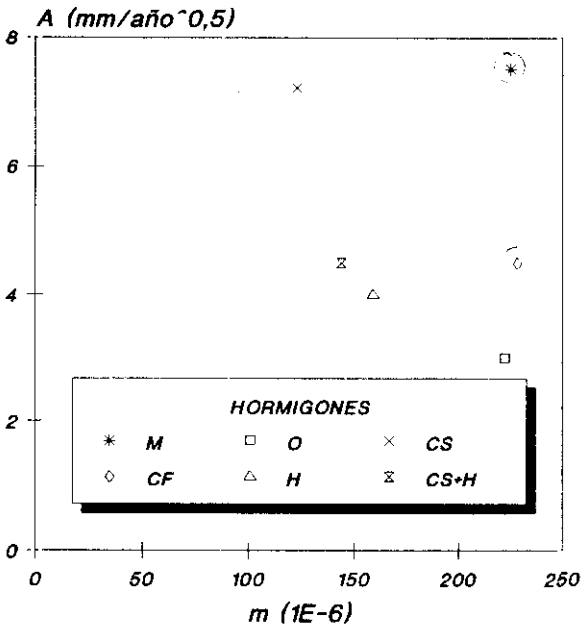
**DISCUSION
A15-CO2 5%**



•DIS. 16

Figura 283

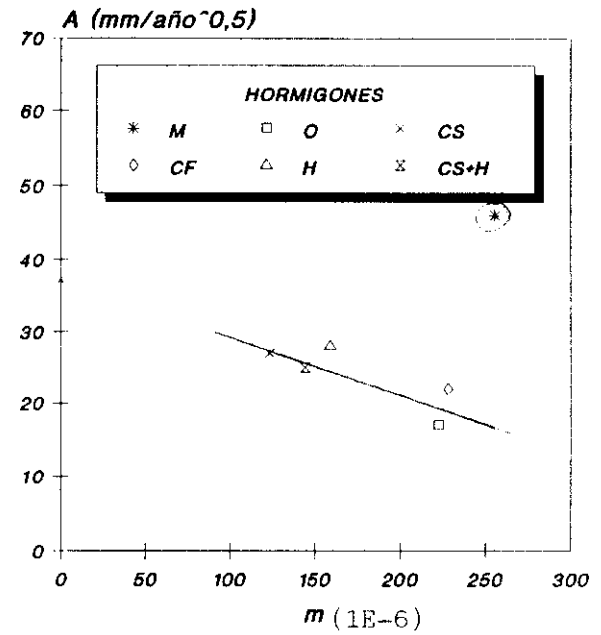
**DISCUSION
m-CO2 NAT.**



•DIS_2

Figura 284

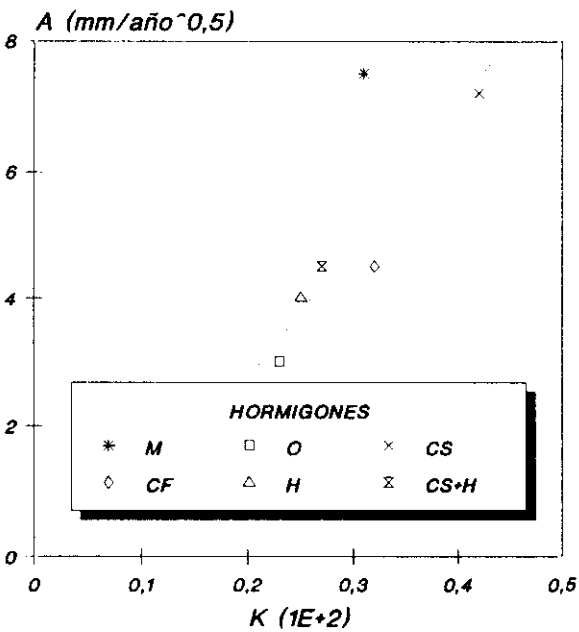
**DISCUSION
m-CO2 5%**



•DIS_26

Figura 285

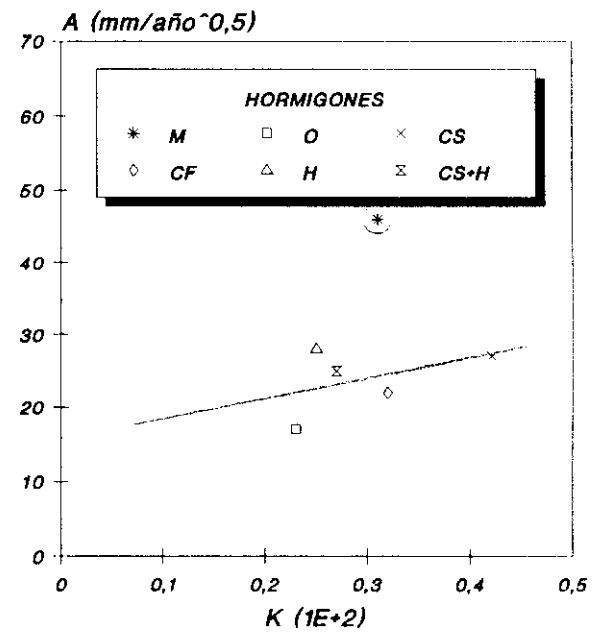
**DISCUSION
k-CO2 NAT,**



•DIS_27

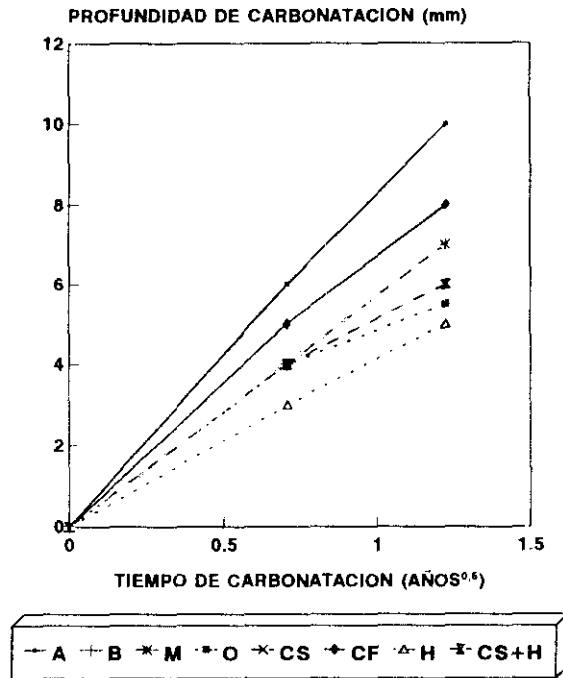
Figura 286

**DISCUSION
k-CO2 5%**



•DIS_28

Figura 287



R_22_TH

Figura 288

Tabla LXIV: Estimación de la profundidad de carbonatación a partir de la absorción de agua a las 4 horas (Figura 108).

	AGUA ABSORBIDA EN EL METODO 1					AGUA ABSORBIDA EN EL METODO 2				
	AGUA ABSORBIDA (Kg/m ²)	x (mm)		A (mm/Y ^{0.5})		AGUA ABSORBIDA (kg/m ²)	x (mm)		A (mm/Y ^{0.5})	
		meses					meses			
		6	18	6	18		6	18	6	18
M	1,6071	4	7	8	4,7	0,5714	2	3	4	2
O	1,1544	4	5.5	8	3,7	0,4286	1	2	2	1,3
CF	1,9014	5	8	10	5,3	0,6071	2	3,5	4	2,3
CS	1,2902	4	6	8	4	0,7755	2	4	4	2,7
H	1,0639	3	5	6	3,3	0,4796	1,5	2,5	3	1,7
CS+H	1,2676	4	6	8	4	0,4694	1,5	2,5	3	1,7
A	2,0400	6	10	8,4	8,2	-	-	-	-	-
B	1,5600	4	7	5,6	5,7	-	-	-	-	-

Este resultado muestra que el método de carbonatación con el 100% de CO₂, seguido en la serie primera, aceleraría la carbonatación entorno a 25 veces, unas 26 veces para el hormigón A y 23 para el B, con respecto a la carbonatación natural. Como ya se ha visto, en la realidad este factor es de 40 (unas 43 veces para el hormigón A y 36 para el B).

No se han encontrado grandes diferencias entre hormigones de resistencias a compresión similares (300-350 Kg/cm²), hechos con cenizas volantes y sin adiciones. Meyer (Meyer, 1968) ha encontrado resultados similares en este sentido. Por el contrario, Tsukayama et al (Tsukayama et al, 1980) encontraron una relación lineal entre el parámetro agua/cemento y la profundidad de carbonatación (Figuras 289 y 290). En nuestros experimentos no se mantuvo la relación agua/cemento constante, ya que fue la relación agua/(cemento + adición) la que se conservó invariable en todo momento. Esto quiere decir que, de acuerdo con Tsukayama, los hormigones CF y CS deberían estar más carbonatados.

Ho y Lewis en sus ensayos de carbonatación acelerada (4% CO₂; 20°C y 50% de humedad relativa; durante 8 semanas), encontraron que los hormigones con cenizas volantes de la misma resistencia y relación agua/cemento, no siempre se carbonatan a la misma velocidad (Ho y Lewis, 1983b). Además, comprobaron que, en hormigones con cenizas volantes poco curados, la profundidad de carbonatación depende claramente del contenido de cemento (curado húmedo durante 7 días), mientras que los bien curados (90 días) tienen la menor velocidad de carbonatación (Figuras 291 y 292). Estos resultados sí coinciden con los nuestros.

Los datos de permeabilidad al aire obtenidos experimentalmente y los parámetros: relación agua/cemento, tiempo de curado, resistencia a compresión a los 28 días y contenido de cemento, se han introducido en las figuras de la 289 a la 292, respectivamente, obteniéndose los coeficientes de carbonatación calculados que se presentan en la tabla LXV; en donde se comprueba la gran dispersión de los valores tabulados en función del parámetro seleccionado. Este hecho se debe a que individualmente ningún parámetro controla la velocidad de carbonatación, ya que este fenómeno se ve afectado por un conjunto de parámetros interrelacionados.

Tabla LXV: Coeficientes de carbonatación, A mm/año^{0.5}

			CARBONATACION NATURAL			CARBONATACION ACCELERADA	
	DATOS REALES		EDIFICIOS DE 10-38 AÑOS	DATOS DE 2 Y 10 AÑOS		4%CO ₂ 20°C 50% H.R. 8 SEMANAS	
	0,03% CO ₂	5 % CO ₂	FIG.23 f(PERM. AL AIRE)	FIG.24 f(a/c)	FIG.25 f(CURADO)	FIG. 26 f(R ₂₈)	FIG. 27 f(cto.)
M	8	46	7,2	<1	4,4-4,9	23	28
O	3	28	6,6	<1	"	18	17-20
CS	8	31	-	<1	"	43	28
CF	5	25	6,8	<1	"	28	28
H	5	37	5,8-6,2	<1	"	-	-
CS+H	5	22	5,2	<1	"	-	-
A	5	-	6,6		"	60	42
B	4	-	5,2		"	37	17-20

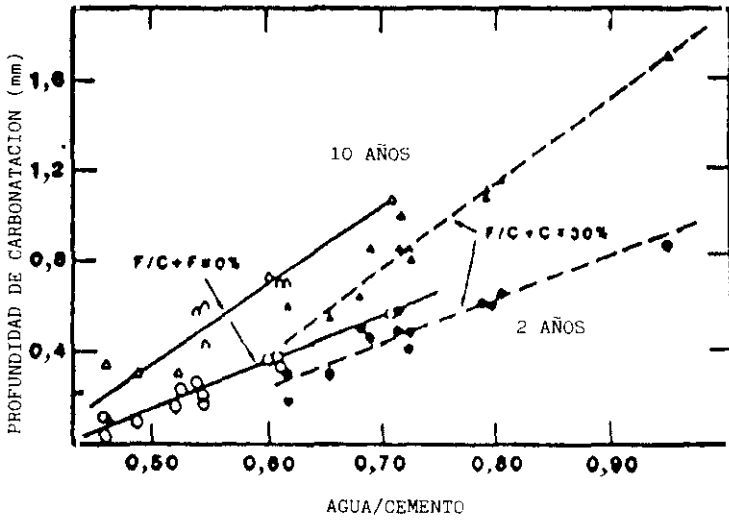


Figura 289

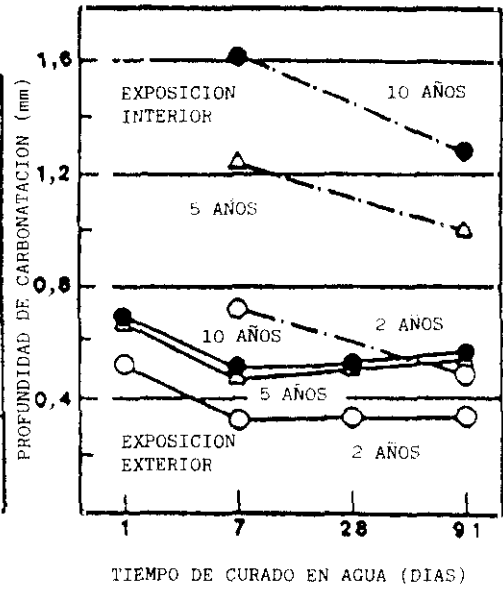


Figura 290

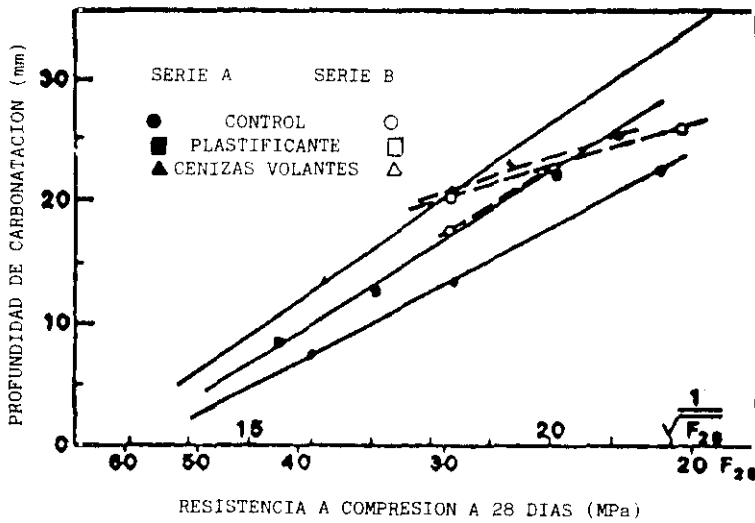


Figura 291

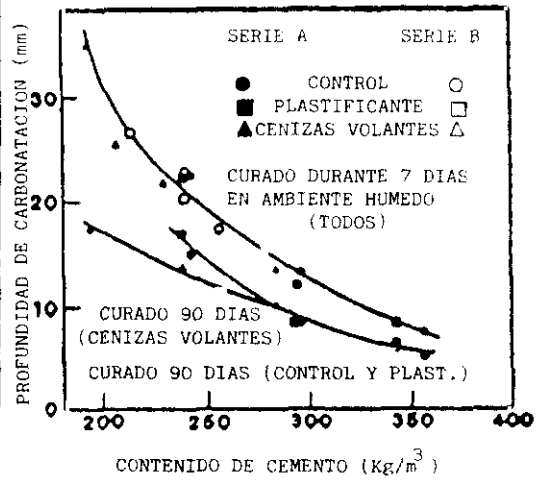


Figura 292

Igualmente, se ha comparado el coeficiente de carbonatación natural, AN, con el acelerado, Aa, obtenido con los hormigones de la serie II (Figura 139), encontrándose las dos relaciones lineales entre dichos coeficientes que se muestran en la tabla LXVI; de donde se deduce que el proceso de aceleración ha sido distinto en cada hormigón, lo cual justifica los valores tan dispersos que se obtienen cuando se quiere correlacionar este coeficiente con las propiedades estudiadas.

Tabla LXVI

HORMIGONES	RELACION
O , H	Aa = 8 x An
CS+H , CF , CS , M	Aa = 5 x An

Puesto que: $Aa = (5-8) \times An$, se tiene que:

$$\text{tiempo natural} = (5-8)^2 \times \text{tiempo acelerado}$$

Esto quiere decir que carbonatando al 5% de CO_2 se puede acelerar el proceso de carbonatación entre 25 y 40 veces en función del tipo de hormigón. Estos resultados son ligeramente inferiores a los obtenidos por Ho y Lewis, quien obtiene una aceleración de 50 veces empleando un 4% de CO_2 (Ho y Lewis, 1987).

VII.2.2.1.4. Estudio de la absorción de agua frente a la porosidad y comparación entre los métodos I y II

Los parámetros de absorción capilar están estrechamente relacionados con la porosidad capilar del material y ésta, a su vez, constituye una variable con el tiempo (Figura 33) (Uchikawa, 1988b).

Esta propiedad se correlaciona bien, de forma lineal, con la porosidad total en el caso del coeficiente K (figura 293). En cambio, esto no sucede así con el coeficiente m (Figura 294), incluso omitiendo los valores de M y O (COR = 0,33). Las ecuaciones que se obtienen son :

$$K = -0,0018 + 5,935 \cdot 10^{-4} \epsilon_T ; COR = 0,82 \quad [177]$$

$$m = 58844505 + 12948406 \epsilon_T ; COR = 0,33 \quad [178]$$

En cambio, se ha observado un alejamiento del comportamiento lineal de las cenizas volantes CS y CF, que tienen la mayor porosidad (superior al 8%), cuando se utiliza el método II (Figuras 295 y 296).

Esta propiedad también ha sido relacionada con las comentadas en los apartados anteriores. En la absorción capilar intervienen factores muy complejos que originan que, a veces, impidan obtener relaciones claras con otras propiedades.

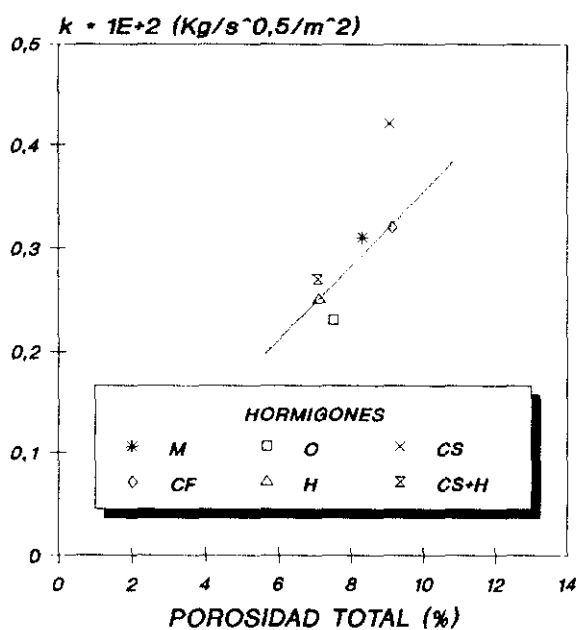
Comparando los parámetros a_3 (figura 297) y a_{15} (figura 298) obtenidos con el método I (suizo) y el método II (sueco) se encuentran valores lógicamente superiores en el método I debido a la existencia de un flujo continuo de agua a través del hormigón, forzado por la evaporación producida en la superficie de la probeta. Aún así, se comprueba que la relación entre los coeficientes de ambas métodos es lineal.

$$a_3 (I) = -6,1113 + 4,1454 a_3 (II) ; COR = 0,90 \quad [179]$$

$$a_{15} (I) = 0,1131 + 1,9968 a_{15} (II) ; COR = 0,94 \quad [180]$$

En el método suizo se combinan dos fenómenos: absorción y evaporación, que pueden producir resultados anómalos, como lo es el caso del hormigón CS, que siendo el que más agua absorbe en inmersión no es el que presenta el mayor coeficiente a_3 en el método I, en cambio, sí sucede en el método II. Este hecho se debe a que, aunque es el hormigón que más agua absorbe, también es el que más evapora.

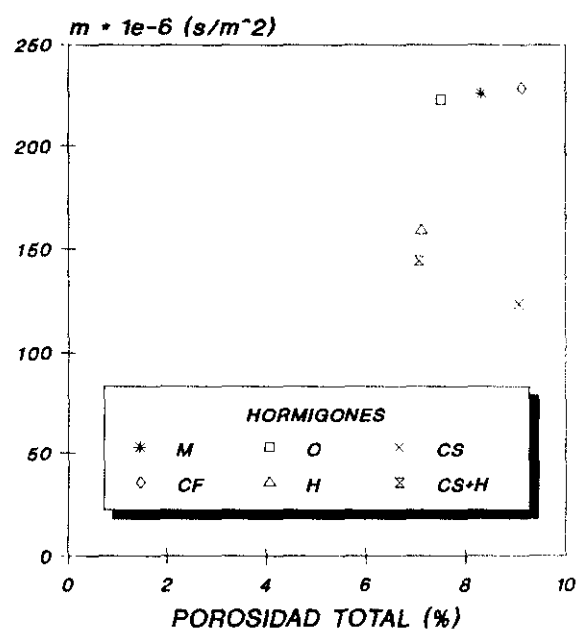
**DISCUSION
POROSIDAD TOTAL -k**



•DIS_18

Figura 293

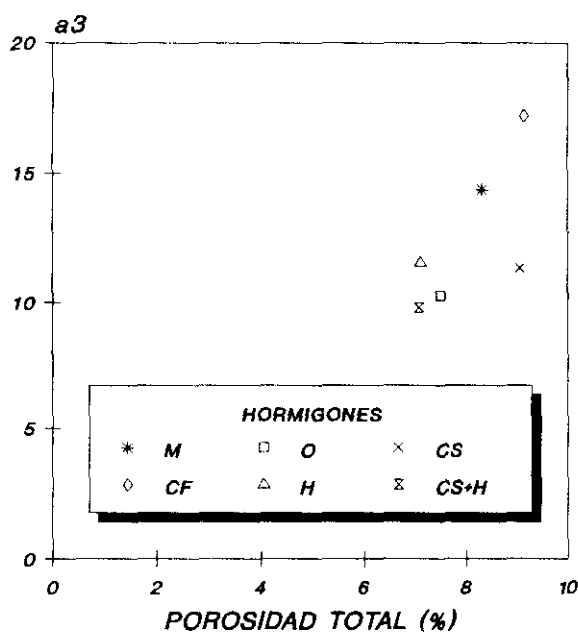
**DISCUSION
POROSIDAD TOTAL -m**



•DIS_17

Figura 294

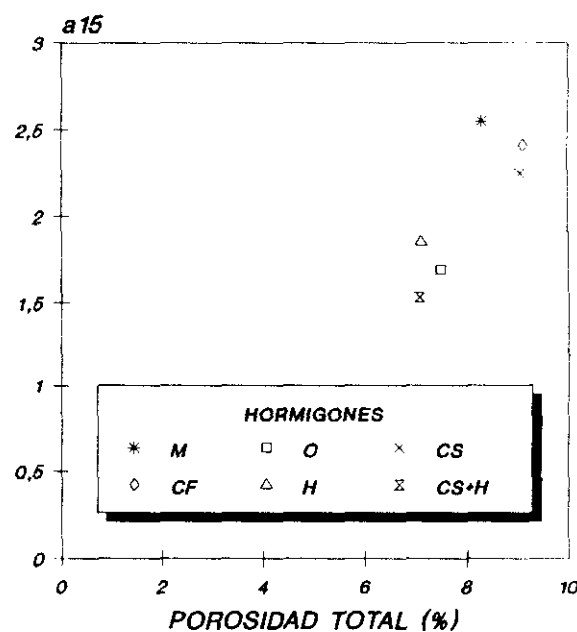
**DISCUSION
POROSIDAD TOTAL -a3**



•DIS_29

Figura 295

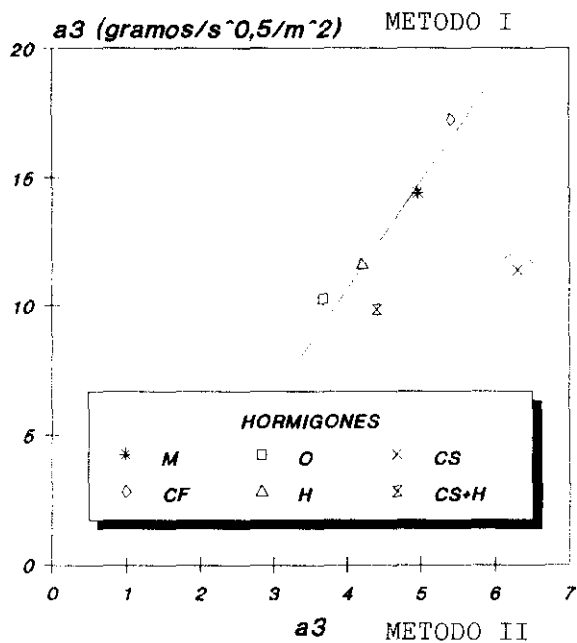
**DISCUSION
POROSIDAD TOTAL -a15**



•DIS_30

Figura 296

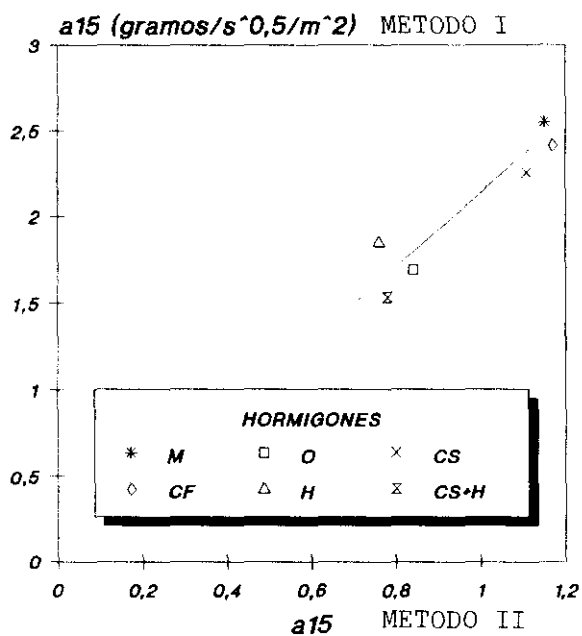
DISCUSION
a3-A3



•DIS.31

Figura 297

DISCUSION
a15-A15



•DIS.32

Figura 298

VII.2.2.1.5. Absorción de disoluciones con iones cloro (I)

En la absorción capilar de disoluciones de NaCl la tensión superficial y el ángulo de mojado aumentan con la concentración, así como la viscosidad y la densidad de la disolución. De este modo, una disolución con un 5% de NaCl aumentaría un 20% su viscosidad con respecto a la del agua (Garrecht et al, 1987). Teóricamente, este hecho provocaría una reducción en la velocidad de absorción de disoluciones salinas. Sin embargo, experimentalmente sucede lo contrario, debido al efecto higroscópico de las sales, las cuales han actuado reduciendo la evaporación de agua en el método I. Este efecto permite que el contenido de humedad no se sitúe por debajo del límite de la difusión iónica (60%-80% de humedad relativa).

Este proceso difusivo acoplado a la absorción debe ser estudiado más detalladamente teniendo en cuenta el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión, según la ley de Arrhenius.

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{B}{RT}} \quad [181]$$

en donde:

D_0 , R , B = constantes

T = Temperatura absoluta (Kelvin)

$D(T)$ = Coeficiente de difusión a la temperatura T .

Hilsdorf et al (Hilsdorf et al, 1991) estudiaron la absorción de disoluciones conteniendo iones cloruro y su relación con el coeficiente de permeabilidad al aire, obteniendo que el aumento de una implica el aumento de la otra, pero sin encontrar una relación simple.

Johanson et al (Johanson et al, 1989) compararon la penetración de iones cloruro con la absorción de agua encontrando que la composición del hormigón es fundamental ya que los hormigones con cenizas volantes y con humo de sílice se alejaban de la relación lineal encontrada en los hormigones sin adición.

VII.2.3. Preacondicionado de las probetas de hormigón

En la actualidad el preacondicionado de las probetas para ser ensayadas sigue siendo un punto no resuelto. Ya se ha comentado anteriormente que la penetración de agentes agresivos externos depende en gran medida de la cantidad de líquido que contengan los poros. En consecuencia, las condiciones de conservación y tratamiento de las probetas de hormigón antes de ser ensayadas influirán en su contenido de humedad y, por lo tanto, en los resultados del ensayo. Este hecho provoca que sólo sean comparables los resultados obtenidos en hormigones fabricados con el mismo tipo de componentes y sometidos al mismo preacondicionado, ya que como se ha comentado, en el caso de emplear adiciones de cenizas volantes o escorias, además de afectar a su microestructura la velocidad de secado es mayor que la de los hormigones fabricados con cementos portland sin adición.

Por este motivo, a igualdad de tiempo de secado los hormigones con adiciones presentarán un contenido de humedad mayor que los portland, y por lo tanto serán más vulnerables frente a la carbonatación y a la absorción capilar de agua.

Como consecuencia de lo comentado hay que decir que es difícil la comparación entre resultados obtenidos por diferentes autores así como la estimación de unas propiedades a partir de otras, ya que las relaciones entre éstas son particulares para cada preacondicionado seguido.

VIII. CONCLUSIÓN

Con los resultados experimentales recogidos en la presente Memoria se deducen las siguientes conclusiones:

1. La propuesta de dos métodos para el cálculo del período de iniciación de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón, que han dado resultados satisfactorios.
 - 1.1. Cuando el ataque es debido al CO_2 , el método propuesto, en el que se relaciona la profundidad de carbonatación con la raíz cuadrada del tiempo mediante un coeficiente que depende de la calidad del hormigón y de la humedad en los poros, ha proporcionado resultados coincidentes con los obtenidos sobre hormigones mantenidos como testigos de experimentación ya que, como aportación original, se ha calculado dicho coeficiente teniendo en cuenta la variación de las condiciones ambientales.
 - 1.2. Con respecto a la resistencia al ataque por iones cloruro se cree que el mejor método hasta el momento es la aplicación de la segunda ley de Fick con un coeficiente de difusión efectivo, que ha sido tabulado en la presente Memoria, y considerar la profundidad de penetración debida a la absorción capilar siempre que exista.
2. No es posible extrapolar parámetros de permeabilidad de un tipo de ensayo a otro, ya que la dependencia de los factores ambientales y microestructurales del material sobre la velocidad de penetración del agente agresivo incide con distinta intensidad y de forma variable. En consecuencia, se hace necesaria la selección de ensayos específicos para estudiar la resistencia del hormigón a cada tipo de ataque agresivo.

3. En cuanto a la posibilidad de aceleración del ataque se ha comprobado:

- a) que la carbonatación se modifica a concentraciones elevadas de CO_2 y, en especial, en los hormigones fabricados con humo de sílice o elevado contenido de cemento, por lo que resulta más adecuado la carbonatación natural, o acelerada empleando hasta el 3% de CO_2 ;
- b) que en el caso de la penetración de los iones cloruro, sólo la exposición natural puede dar valores del coeficiente de difusión efectivo válidos para el diseño, ya que los métodos acelerados que se conocen en la actualidad modifican el propio mecanismo de penetración de los iones cloruro.

IX. BIBLIOGRAFÍA

ACI Committee 201. **Durability of Concrete in Service.** ACI Manual of Concrete Practice, Part I, American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A. (1973).

ACI Committee 211. **Recommended Practice for Selecting Proportions for Normal Weight Concrete.** (ACI 211. 1-70), American Concrete Institute, Detroit, U.S.A. (1970). 16 pp.

ACI Committee 201. **Proposed revision of guide to durable concrete.** ACI Materials Journal, Vol. 88, Nº 5. (1991). pp. 544-582.

Alonso, M. C. **Estudio de la corrosión de armaduras en hormigón carbonatado.** Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. (1986).

Alonso, M. C.; Andrade, C.; Moragues, A. y Goñi, S. **Influence of the use of blended cements on the corrosion behaviour of reinforcements.** Materials Engineering, Vol. 1, Nº 3. (1990). pp. 837-844.

Andrade, C. **Nueva técnica electroquímica de medida de la velocidad de corrosión de armaduras en hormigones armados y pretensados. Empleo de aditivos inhibidores como método de protección.** Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. (Junio, 1973).

Andrade, C.; Jáuregui, G. y González, J. A. **Influence of mortar mix proportions on corrosion of bare and galvanized reinforcements caused by penetration of chlorides.** Proc. 8th Int. Cong. on Met. Corro., Mainz, Alemania, 6-11. (Septiembre, 1981). pp. 1372.

Andrade, C. y Page, C. L. **Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chloride salts: a study of cation specific effects.** Br. Corros. J., Vol. 21, Nº 1. (1986). pp. 49-53.

Andrade, C.; Alonso, C. y González, J. A. **An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability.** A.S.T.M. Symposium on Corrosion Rates of Steel in Concrete, Baltimore, U.S.A. (Junio, 1988).

Andrade, C. **La corrosión de las armaduras en el hormigón.** En "Retrospectiva de los estudios de corrosión en España en el período 1960-1990". U.E.I. de Corrosión y Protección del CENIM, (CSIC). (1990).

Andrade, C. y González, J. A. **Corrosión en la industria de la construcción.** En "Corrosión y protección metálicas: Vol. 1." C.S.I.C . (1991). pp. 195-216.

Andrade, C. **Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements.** ICCET-CSIC (1992), será publicado en 1993. 20 pp.

Archie, G. E. **AIME Trans., 146.** (1942). p. 54.

Aschan, N. **Investigación del fenómeno de la carbonatación en el hormigón (en finlandés).** Nordisk Betong, Nº 3. (1963). pp. 275-280.

Atkinson, A. y Nickerson, A. K. **The diffusion of ions through water-saturated cement.** Journal of Materials Science, Vol. 19. (1984). pp. 3068-3078.

Baker, A. F. **Testing concrete quality.** Concrete, Vol. 19, Nº 2. (Diciembre, 1985). pp. 19-20.

Bakker, R. F. M. **On the cause in increased resistence of concrete made from blastfurnace cement to the alkali-silica reaction and to sulfate corrosion.** Thesis, RWTH Aachen, Alemania. (1980).

Bakker, R. F. M. **Permeability of blended cement concretes.** En "Proceedings of the Canmet/ACI First International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete". ACI publication SP-79. (1983). pp. 589-605.

Bakker, R. F. M. **Initiation Period.** En "Corrosion of steel in concrete". Coordinado por P. Schiessl. RILEM. Chapman & Hall. (1988). pp. 22-54.

Ballim, Y. y Alexander, M. G. **Carbonic acid water attack of portland cement based matrices.** Proc. Conf. Protection of Concrete, University of Dundee. (Septiembre, 1990). pp. 93-104.

Bamforth, P. B.; Pocock, D. C. y Robery, P. C. **The sorptivity of concrete.** En "Our world in concrete and structures". Singapore. (27-28 de agosto de 1985).

Bamforth, P. B. **The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gas.** Magazine of Concrete Research, Vol. 39, Nº 138. (1987). pp. 3-11.

Banthia, N. y Mindess, S. **Water permeability of cement paste.** Cem. Concr. Res., 19. (1989). pp. 727-736.

Bard, A. J. y Faulkner, L. R. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.** John Wiley & Sons Ed., (1980).

Barnes, B. D.; Diamond, S. y Dolch, W. L. **The contact zone between portland cement paste and glass "Aggregate" surfaces.** Cem. Concr. Res., 8. (1978). pp. 233-243.

Barnes, P. **Structure and performance of cements.** Applied Science Publishers, LTD. Essex, Gran Bretaña. (1983). p. 303.

Barneyback, R. S. y Diamond, S. **Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars.** Cem. Concr. Res., 11. (1981). pp. 279-285.

Barry, R. G. y Chorley R. J. **Atmosphere, weather and climate.** Methuen and Co. Ltd. Londres. (1982).

Baumel, A. y Engell, H. J. **Arch. Für Eisenhüttenwesen,** 30. (1959). pp. 417.

Bazant, Z. P. y Najjar, N. J. **Non-linear water diffusion in non-saturated concrete.** Mat. & Constr., Vol. 5, Nº 25. (1972). pp. 3-20.

Beaudoin, J. J.; Ramachandran, V. S. y Feldman, R. F. **Interaction of Chloride and C-S-H.** Cem. & Concr. Res., 20. (1990). pp. 875-883.

Berissi, R.; Bonnet, G. y Grimaldi, G. **Mesure de la porosité ouverte des bétons hydrauliques.** Bull. Liaison Labor. Ponts et Ch., Nº 142. (Marzo-Abril, 1986). pp. 59-67.

Betontechnische Berichte. **Karbonatisierung des betons: einflüsse und auswirkungen auf den korrosionsschutz der bewehrung.** (1972). 128 pp.

Bier, Th. A. **Karbonatisierung und realkalisierung von zementstein und beton.** Dissertation, Universität Karlsruhe. (1988).

Bird, R. B.; Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N. **Transport Phenomena: Cap. 16.** J. Wiley. Nueva York. (1960).

Blunk, G.; Gunkel, P. y Smolczyk, H. G. **On the distribution of chloride between the hardening cement paste and its pore solution.** 8th Intl. Congr. Chem. Cem., Vol. 5. Brasil. (1986). pp. 85-89.

Bob, C. **Some aspects concerning corrosion of reinforcement.** En "Protection of Concrete". Recopilado por R. K. Dhir y J. W. Green, University of Dundee. (1990). pp. 53-61.

Bockris, J. O'M. y Reddy, A. K. N. **Electroquímica Moderna: Vol. 1.** Ed. Reverté. Barcelona. (1979). 659 pp.

Bray, W. H. y Sellevold, E. J. **Water sorption properties of hardened cement paste cured or stored at elevated temperatures.** Cem. & Concr. Res., Vol. 3. (1973). pp. 723-728.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS 8110 Structural use of concrete. Part 1: Code of practice for design and construction.** (1985). pp. 124.

Browne, R. D. **Performance of Concrete in Marine Environment.** ACI SP-65, (1980), pp. 169-204.

Browne, R. D. **Design prediction of life for reinforced concrete in marine and other chloride environments.** Durability of Building Materials, 1. (1982). pp. 113-125.

Buenfeld, N. R. y Newman, J. B. Magazine of Concrete Res., 36. (1984), pp. 67-80.

Buenfeld, N. R. y Newman, J. B. **Permeability of marine concrete.** En **"Marine concrete'86"**. The Concrete Society. Londres. (1986). pp. 165-176.

Buenfeld, N. R. y Newman, J. B. **Examination of three methods for studying ion diffusion in cement pastes, mortars and concrete.** Materials and Structures, 20. (1987). pp. 3-10.

Burriel, F. et al. **Química analítica cualitativa.** Ed. Paraninfo. (1983). 1050 pp.

Buttler, F. G. et al **Studies on the desiccation and carbonation of systems containing portland cement and fly ash.** Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-Products in Concrete. ACI Publ., SP-79, Vol. 1. Montebello, Canada. (31 de Julio a 5 de Agosto de 1983). pp. 367-381.

Byfors, K. **Influence of silica fume and fly-ash on chloride diffusion and pH value in cement paste.** Cement and Concrete Research, 17. (1987). pp. 115-130.

Byfors, K. **Chloride initiated reinforcement corrosion.** CBI Report 1/90, (1990), 121 pp.

Cabrera, J. G.; Cusens, A. R. y Lynsdale, C. J. **Porosity and permeability as indicators of concrete performance.** Congreso del IABSE. Lisboa. (Septiembre, 1989).

Cabrera, J. G. y Claisse, P. A. **Cement and Concrete Composites,** 12. (1990), pp. 157-161.

Canham, I.; Page, C. L. y Nixon, P. J. **Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali-silica reaction.** Cement and Concrete Research, 17. (1987). pp. 839-844.

Carman, P. C. **Trans. Inst. Chem. Engrs.,** 15. (1937). pp. 150-166.

Carman, P. C. **J. Soc. Chem. Ind.,** 58. (1939). p. 1.

Cather, R.; Figg, J. W.; Marsden, A. F. y O'Brien, T. P. **Improvements to the Figg method for determining the air permeability of concrete.** Magazine of Concrete Research, Vol. 36, N° 129. (1984).

CEB - 162. **Assesment of concrete structures and design procedures for upgrading.** (Agosto, 1983).

CEB-RILEM. **Durability of concrete structures.** Edited by S. Rostam. Workshop Report. Copenague. (18-20 de mayo de 1983). p. 432.

CEB - 166, Task Group 20. **Durability and Service Life of Concrete Structures.** CEB-guide to Durable Concrete Structures. Lausanne, Suiza. (1985).

CEB - 182. **Durable concrete structures: CEB design guide.** Second Edition. (1989). 268 pp.

Cochet, G. y Jesus, B. **Diffusion of chloride ions in portland cement-filler mortars.** En "Blended cements in construction." Recopilado por R. N. Swamy, Elsevier Applied Science. (1991). pp. 365-376.

Colleparidi et al. **Penetration of chloride ions into cements pastes and concretes.** Journal of American Ceramic Society, Vol. 55. (1972). pp. 534-535.

Colleparidi, M.; Marcialis, A. y Turriziani, R. **Il Cemento,** 67, (1979), pp. 157-164.

Collins, L. y Fox, R. A. (eds). **Aggregates: sand, gravel & crushed rock. Aggregates for construction purposes.** Report of a Working Party of the Engineering Group of the Geological Society of London. The Geological Society, Londres, (1985).

Collins, R. **Porous aggregates in concrete: Jurassic limestones.** BRE Report IP 2/86. Watford. (1986).

Comité Europeo de Normalización, CEN. **ENV 206: Concrete Performance, Production, Placing and Compliance Criteria.** (Marzo, 1990).

Comité Europeo de Normalización (CEN). **Prenorma europea (ENV-1992/1) Proyecto de estructuras de hormigón. Eurocódigo 2 Parte 1: Reglas generales y Reglas para edificación.** 1ª Versión en castellano del Subcomité 2 del CTN-140 (AENOR). CEDEX-MOPU. (Febrero, 1992).

Concrete manual. 8th edition, U. S. Bureau of Reclamation. (1975). 37 pp.

Costa, E.; Calleja, G.; Ovejero, G.; De Lucas, A.; Aguado, J. y Uguina, M. A. **Ingeniería Química: 2. Fenómenos de transporte.** 1ª Edición, Alhambra Universidad. Madrid. (1984). 580 pp.

Crank, J. **The mathematics of diffusion.** Oxford University Press. Oxford. (1975).

Currell, B. R.; Midgley, H. G.; Montecinos, M. y Parsonage, J. R. *Cem. Concr. Res.*, 15. (1985). pp. 889.

Currie, R. J. **Carbonation depths in structural-quality concrete.** BRE. (1986). 19 pp.

Chatterji, S. **A discussion of the paper...Permeability, diffusivity and microstructural parameters: A critical review.** (Garboczi, 1990). *Cem. and Concr. Res.*, 21. (1991). pp. 394-395.

Chou Chen, L. y Katz, D. L. **Diffusion of methane through concrete.** *ACI-Journal*, Vol. 75, Nº 12. (1978). pp. 673-679.

D'Arcy, H. P. G. **Les fontaines publiques de la ville de Dijon.** V. Dalmont. Paris. (1856). pp. 674.

Daimon, M.; Akiba, T. y Kondo, R. **Through pore size distribution and kinetics of carbonation reaction of OPC mortars.** *J. Amer. Ceramic Soc.*, Vol. 54, Nº 9. (1971). pp. 423-428.

Day, R. **Reaction between methanol and portland cement paste.** *Cem. Concr. Res.*, 11, 3. (1981). pp. 341.

Day, R.; Joshi, R.; Langan, B. y Ward, M. **Measurement of the permeability of concretes containing fly ash.** 7th International Ash Utilization Conference, Vol. 2. Orlando. (1985). pp. 811-821.

De Groot, S. R. **Thermodynamics of irreversible processes.** North-Holland Publishing Co. Amsterdam. (1951).

Detwiler, R. J.; Kjellsen, K. O. y Gjorv, O. E. *ACI Materials Journal*, 88. (Enero-Febrero, 1991), pp. 19-24.

Dhir, R. K.; Hewlett, P. C. y Chan, Y. N. **Near-surface characteristics of concrete: assessment and development of in situ test methods.** Magazine of Concrete Research, Vol. 39, Nº 141. (1987). pp. 183-195.

Dhir, R. K.; Hewlett, P. C. y Chan, Y. N. **Near-surface characteristics of concrete: intrinsic permeability.** Magazine of Concrete Research, Vol. 41, Nº 147. (Junio, 1989a). pp. 87-97.

Dhir, R. K.; Hewlett, P. C. y Chan, Y. N. **Near-surface characteristics of concrete: prediction of carbonation resistance.** Magazine of Concrete Research, Vol. 41, Nº 148. (Septiembre, 1989b).

Dhir, R. K.; Jones, M. R.; Green, J. W. **Protection of structural concrete.** Protection of Concrete. (1990a). pp. 331-346.

Dhir, R.K.; Jones, M. R.; Ahmed, H. E. H. y Seneviratne, A. M. G. **Rapid estimation of chloride diffusion coefficient in concrete.** Mag. of Concr. Res., Vol. 42, Nº 152. (1990b). pp. 177-185.

Dhir, R. K.; Jones, M. R. y Seneviratne, A. M. **Diffusion of chlorides into concrete. Influence of PFA quality.** Cem. & Concr. Res., 21. (1991a). pp. 1092-1102.

Dhir, R. K., Jones, M. R. y Ahmed, H. E. H. **Concrete durability: estimation of chloride concentration during design life.** Mag. of Concrete Res., Vol. 43, Nº 154. (1991b). pp. 37-44.

Diamond, S. **A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore-size distributions of portland cement pastes.** Cement and Concrete Research, Vol. 1. (1971). pp. 531-546.

Diamond, S. **Effects of two danish fly ashes on alkali contents of pore solution of cement-fly ash pastes.** Cem. Concr. Res., Vol. 11, Nº 3. (1981). 383 pp.

Diamond, S. **Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures.** Cem. Concr. Res., Vol. 8, Nº 2. (1986). pp. 97-102.

Dilks, A. y Graham, S. C. **Quantitative mens: ralogicax characterization of sandstones by backscattered electron image analysis.** J. Sed. Petro., Vol. 55, Nº 3. (Mayo, 1985). p. 347.

DIN 1.048. **Prüfverfahren für beton, frischbeton, festbeton gesondert hergestellter probekörper.** (1978).

DIN 52.615. **Permeabilidad al vapor de agua.**

Ding, D. et al. **Observations on reinforced concrete structures under longterm service and relevant experiments.** RILEM Int. Symp., Vol. 1. Budapest. (1984). pp. 49-57,

Drawer, O. **Apparatus to determine the penetration depth of organic compounds.** Darmstadt Concrete, 6. (1991). pp. 87-93.

Dros, R. y Brivot, F. **Le gonflement ettringitique.** Bull. Liason Lab. P. et Ch. Ref. 3400. (Mayo-Junio, 1989). p. 161.

Dullien, F. A. L. **Porous media: fluid transport and pore structure.** Academic Press. New York. (1989).

EH-91 **Instrucción para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado.** MOPU. 1991.

Fagerlund, G. **The critical degree of saturation method of assesing the freeze/thaw resistance of concrete.** Mat. et Constr., Vol. 10, Nº 58. (1977).

Fagerlund, G. **On the capillarity of concrete.** Nordic concrete research, Nº 1. Oslo. (Diciembre, 1982).

Fattuhi, N. **Carbonation of concrete as affected by mix constituents & initial curing period.** Mater. and Struct., Vol. 19, Nº 110. (1986). pp. 131-136.

Feldman, R. F. y Sereda, P. J. **A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption length changes and mechanical properties.** Mater. Struct., Vol. 1, Nº 6. (1968). pp. 509-520.

Feldman, R. F. y Sereda, P. J. **A new model for hydrated portland cement and its practical implications.** Enging. J., Vol. 53, Nº 8/9. (1970). pp. 53-59.

Feldman, R. F. **Density and porosity studies of hydrated portland cement.** Cement Technol., Vol. 3, Nº 1. (1972). pp. 5-14.

Feldman, R. F. **Significance of porosity measurements on blended cement performance.** Publ. SP Am. Concrete Institute, Vol. 1, Nº 79. (1983). pp. 415.

Feldman, R. F. **Pore structure damage in blended cements caused by mercury intrusion.** J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 67, Nº 1. (1984). p. 30.

Feldman, R. F. **Pore structure, permeability and diffusivity as related to densability.** Proc. 3th Int. Cong. Chem. Cem., Rio de Janeiro, I. (1986). p. 336.

Feliú, S. y Andrade, C. **Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras.** C.S.I.C. (1989). 122 pp.

Figg, J. W. **Methods of measuring the air and water permeability of concrete.** Magazine of Concrete Research, Vol. 25, Nº 85. (1973). pp. 213-214.

Font Tullot, I. **Climatología de España y Portugal.** Servicio Meteorológico Nacional. (1982).

François, R. y Maso, J.C. **Effect of damage in reinforced concrete on carbonation or chloride penetration.** Cement and Concrete Research, Vol. 18. (1988). pp. 961-970.

Funahashi, M. **Predicting corrosion-free service life of a concrete structure in a chloride environment.** ACI Materials Journal, Vol. 87, Nº 6. (1990). pp. 581-587.

Gaber, K. **Influence of mix proportions and components on the diffusion coefficient and the permeability of concrete.** Darmstadt Concrete, Vol. 3. (1988). pp. 39-48.

Garboczi, E. J. **Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: A critical review.** Cem. Concr. Res., Vol. 20, Nº 4. (1990). pp. 591-601.

Garboczi, E. J. **A reply to ...A discussion of the paper...Permeability, Diffusivity and microstructural parameters: A critical review.** (Chatterji, 1991). Cem. and Concr. Res., 21. (1991). p. 396.

García, M. **Influencia de la oferta de oxígeno en la velocidad de corrosión de armaduras embebidas en hormigón.** Tesina de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid. (1988). 83 pp.

Garrecht, H.; Kropp, J. y Hilsdorf, H. K. **Erhöhte mauerwerksfeuchte als folge bauschädlicher salze erhalten historisch bedeutsamer bauwerke.** Verlag Ernst & Sohn, SFB 315, Berlin. (Enero, 1987).

Gaspar-Tebar, D. y Muñoz-Plaza, M. **Acción del CO₂ sobre un cemento portland.** pp. 611-691.

Gaztañaga, M. T. **Influencia de la Carbonatación en la Microestructura de Diferentes Pastas de Cemento Hidratado.** Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid. (será presentada en 1993).

Geiker, M.; Thaulow, N. y Andersen, J. **Assessment of rapid chloride permeability test of concrete with and without mineral admixtures.** 5th International Conference on Durability of building Materials and Components, Brighton, Gran Bretaña. (Noviembre, 1990). pp. 493-502.

Gjörv, O. E. y Kashino, N. **Durability of a 60-year-old reinforced concrete pier in Oslo Harbor.** Materials Performance NACE. (Febrero, 1986). pp. 18-26.

Gjörv, O. E. et al. **Diffusion of dissolved oxygen through concrete.** Mater. Perform., 25. (1986). pp. 39-44.

Gjörv, O.E y Vennesland, Ö. **Diffusion of chloride ions from seawater into concrete.** Cement and Concr., Res., 9. (1979). p. 229.

González, J. A. y Andrade, C. **Relaciones cuantitativas entre la carbonatación del hormigón y la corrosión de las armaduras.** Rev. Iberoamericana Corr. y Prot., Vol. 11, Nº 1. (1980). p. 15.

González, J. A.; Algaba, S. y Andrade, C. **Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete.** Br. Corros. J., Vol. 15, Nº 3. (1980), pp. 136.

González, J. A. y Andrade, C. **Effect of carbonation, chlorides and relative ambient humidity on the corrosion of galvanized rebars embedded in concrete.** Br. Corros. J., Vol. 17, Nº 1. (1982). p. 21.

González, J. A.; Andrade, C. y Escudero, M. L. **Corrosión de las armaduras por carbonatación del hormigón.** Rev. Iberoamericana Corros. y Prot. XV: 4, 11. (1984). p. 11.

González, J. A. **Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas.** CENIM - CSIC. Madrid. (1989). 524 pp.

Goñi, S.; Moragues, A. y Andrade, C. **Chemical Characterization of Synthetic Concrete Pore Solutions.** Proc. Conference on Advances in Cementitious Materials. Gaithersburg, Maryland, U.S.A. (Julio, 1990).

Goñi, S. y Andrade, C. **Synthetic Pore Concrete Solution Chemistry and Rebar Corrosion rate in the presence of Chloride.** Cement and Concrete Research, Vol. 20, Nº 14. (Julio, 1990).

Gordon, A. R. **The diaphragm cell method of measuring diffusion.** Ann. N. Y. Acad. Sci., 46. (1945). pp. 285.

Goto, S. y Roy, D. M. **Diffusion of ions through hardened cement pastes.** Cement and Concrete Research, 11, (1981), pp. 751-757.

Gouda, V. K. British Corrosion J., Vol. 1. (1966). pp. 138-142.

Gouda, V. K. y Halaka, W. Y. British Corrosion J., Vol. 5. (1970). pp. 204.

Gräf, H. y Grube, H. **Oxygen permeability of concrete.** Proc. of the RILEM Seminar on the durability of concrete structures under normal outdoor exposure. Hannover. (Marzo, 1984). pp. 80-89.

Gräf, H. y Grube, H. **Einfluß der Zusammensetzung und der nachbehandlung des Betons auf seine gasdurchlässigkeit.** Beton, Vol. 36, Nº 11. pp. 426-429. Beton, Vol. 36, Nº 12. pp. 473-476. (1986).

Gräf, H. y Bonzel, J. **Über den einfluß der porosität des erhärteten betons auf seine gebrauchseigenschaften.** Beton Heft., 7. (1990).

Grube, H. **Influence of concrete materials, mix & construction techniques on permeability.** Concrete Soc. Conf. Proc. (1985). pp. 77-88.

Grudemo, Å. *Cem. Concr. Res.*, 14. (1984). p. 123.

Gudmundsson, H.; Chatterji, S.; Jensen, A. D.; Thaulow, N. y Christensen, P. **The measurement of paste coirent in hardened concrete using automatic image analysing technique.** *Cem. Concr. Res.*, 9. (1979). p. 5.

Gummerson, R. J.; Hall, C. et al. **Unsaturated water flow within porous materials observed by NMR imaging.** *Nature*, Vol. 281. (6 de Septiembre de 1979). pp. 56-57.

Gummerson, R. J.; Hall, C. y Hoff, W. D. **Capillary water transport in masonry structures: building construction applications of D'Arcy's law.** *Construction Papers*, Vol. 1, Nº 1. (1980a). pp. 117-125.

Gummerson, R. J.; Hall, C. y Hoff, W. D. **Water movement in porous building materials: II. Hydraulic suction and sorptivity of brick and other masonry materials.** *Building and Environment*, Vol. 15. (1980b). pp. 101-108.

Hall, C. **Water movement in porous building materials: I. Unsaturated flow theory and its application.** *Building and Environment*, Vol. 12. (1977). pp. 117-125.

Hall, C. **Water movement in porous building materials: IV.** *Building and Environment*, Vol. 16. Nº 3. (1981). pp. 201-207.

Hall, C.; Hoff, W. D. y Skeldon, M. **The sorptivity of brick: dependence on the initial water content.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 16. (1983a). pp. 1875-1880.

Hall, C. et al. **The sorptivity of brick: dependence on initial water content.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 16. (1983b). pp. 1875-1880.

Hall, C. y Kam Min Tse, T. **Water movement in porous building materials, VII: the sorptivity of mortars.** Building and Environment, Vol. 21. (1986). pp. 113-118.

Hall, C. y Yau, M. H. R. **Water movement in porous building materials, IX: the water absorption and sorptivity of concretes.** Building and Environment, Vol. 22. (1987). pp. 77-82.

Hall, C. **Water sorptivity of mortars and concretes: a review.** Magazine of Concrete Research, Vol. 41, N^o 147. (1989). pp. 51-61.

Hamada, M. **Neutralization of concrete and corrosion of reinforcing steel.** 5th Int. Symp. on Chem. of Cement. Tokyo. (1968). pp. 343-368.

Hannain. ENPC. Ver cita Raharinaivo, 1988.

Hansen, W. C. 4th Inter. Symp. On the Chem. of Cem. Washington. (1960). pp. 386.

Hansen, A. J.; Ottosen, N. S. y Petersen, C. G. **Gas-permeability of concrete in situ: theory and practice.** ACI SP-82. (1984). pp. 543-556.

Hansen, T. C.; Jensen, H. y Johansson, T. **Chloride diffusion and corrosion initiation of steel reinforcement in fly-ash concretes.** Cem. Concr. Res., Vol. 16, N^o 5. (1986). pp. 782-784.

Hansson, C. M.; Frölund, Th. y Markussen, J. B. **The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts.** Cement and Concrete Research, Vol. 15, N^o 1. (1985a). pp. 65-73.

Hansson, C. M.; Strunge, H.; Markussen, J. B. y Frölund, Th. **The effect of cement type on the diffusion of chloride.** Nordic Concrete Research, Publication N^o 4. (1985b). pp. 70-80.

Hansson, C. M. y Berke, N. S. **Chloride in concrete proc. pore structure and permeability of cementitious materials.** Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 137. Boston. (1988).

Hansson, C. M. y Sorensen, B. **Corrosion Rates of Steel in Concrete**. ASTM STP/1065, N.S. Berke, V. Chaker, D. Whiting Ed. (1990). pp. 3-16.

Hardt, R. **Einfluß einer karbonatisierung auf die permeabilität von beton**. Diplomarbeit am Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Universität Karlsruhe. (1988).

Hausmann, D. A. Mater. Prot. Vol. 6, Nº 19. (1967).

Haynes, H. **Permeability of concrete in sea water**. ACI SP-62-2, Detroit. (1980).

Hearn, N. y Mills, R. H. **A Simple permeater for water or Gas Flow**. Cem. Concr. Res., Vol. 21, Nº 2. (1991). pp. 257-261.

Hilsdorf, H. K.; Schölin, K. y Burieke, F. **Dauerhaftigkeit von betonen**. Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Universität Karlsruhe. (1991).

Hilsdorf, H. K. y Kropp, J. **Permeability of Concrete as a criterion of its durability**. Report of RILEM Technical Committee TC 116, (1992).

Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F. y Bird, R. B. **Molecular theory of gases and liquids**. J. Wiley. Nueva York. (1954).

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. **Water penetration into concrete: a measure of quality as affected by material composition and environment**. Symposium on concrete, Perth, Australia. (20-21 de octubre de 1983a).

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. **Carbonation of concrete incorporating fly ash or a chemical admixture**. En "Proceedings of the Canmet/ACI First International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete". ACI publication SP-79. (1983b). p. 333.

Ho, D. W. S.; Beresford, F. D. y Lewis, R. K. **Proc. Durability of building materials and components**. Espoo, Vol. 3. (Agosto, 1984). pp. 163-175.

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. **Concrete quality as measured by water sorptivity.** Civ. Engng. Trans., Inst. Engs. Aust., CE26. (1984). pp. 306-313.

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. **The water sorptivity of concretes: the influence of constituents under continuous curing.** Durability of Building Materials, Vol. 4. (1987a). pp. 241-252.

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. **Concrete quality after one year of outdoor exposure.** Durability of Building Materials, Vol. 5. (1987b). pp. 1-11.

Hoar, T. P. **Report of the committee on corrosion and protection.** (Presidido por T. P. Hoar). Dept. of Trade and Industry. HMSO. Londres. (1991).

Hong, C. Z. y Parrott, L. J. **Air permeability of cover concrete and the effect of curing.** British Cement Assoc., Report. (Octubre, 1989). p. 25.

Hooton, R. D. **Properties of a high-alkali lignite fly ash in concrete.** ACI SP-91, Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Vol. 1. (1986). pp. 333-345.

Hooton, D. y Wakeley, L. D. **Influence of test conditions on water permeability of concrete in a triaxial cell.** Recopilado por L. R. Roberts y J. P. Skalny. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 137. (1988). pp. 157-164.

Hosmatka, S.H. **In defensa of the water-cement ratio.** Concrete Internacional. (Septiembre, 1991). pp. 65-69.

Houst, Y. y Wittmann, F. H. **The diffusion of carbon dioxide and oxygen in aireated concrete.** Int. Coll. on Materials Science and Restoration. Technische Akademie, Esslingen. (1986).

Hudd, R. **Effect of moisture content on in situ permeability readings.** Workshop on in situ permeability, Loughborough. (Diciembre, 1989). p. 6.

Hurling, H. **Oxygen permeability of concrete.** RILEM-Seminar on the durability of concrete structures under normal outdoor exposure. CPC 14, Hannover. (1984).

I.C.O.N.A. (Ministerio de Agricultura). **Precipitaciones máximas en España.** Madrid. (1979).

I.N.M. **Guía resumida del clima de España.** Madrid. (1982a).

I.N.M. **Atlas climático de España.** Madrid. (1982b).

Iler, R. K. **Chemistry of Silica.** Wiley & Sons Publication, New York. (1979).

ISO/DIS 7031. **Concrete hardened: Determination of the depth of penetration of water under pressure.** Draft International Standard. (1983).

ISO/DIS 7032. **Concrete hardened: Determination of permeability.** Draft International Standard. (1983).

Jackson, P. C. y Brookbanks, P. **Chloride diffusion in concretes having different degrees of curing and made using portland cements and blended cements containing portland cement, pulverized-fuel ash and ground granulated blastfurnace slag.** 3rd Int. Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-114, Trondheim. Edited by V. M. Malhotra, Supplementary Papers. (1989). pp. 641-655.

Jaegermann, C. **Effect of Water-Cement ratio and Curing on Chloride Penetration into Concrete Exposed to Mediterranean Sea.** ACI Materials Journal, Vol. 87, Nº 4. (1990). pp. 333-339.

Janssen, D. J. **Laboratory Permeability Measurement.** Editors: D. Whiting y A. Wallitt. ACI Special Publication, 108-8. (1988). pp. 145-158.

Javels, R.; Maso, J. C. y Ollivier, J. P. **Realisation de lames ultra-mince de mortier pour observation directe au microscope electronique par transmission.** Cem. Concr. Res., 4. (1974). pp. 167-176.

Javels, R.; Maso, J. C.; Olliver, J. P. y Thenoz, B. **Observation directe au microscope electronique par transmission de la liason pâte de ciment-granulat dans les mortiers de calcite et de quartz.** Cem. Concr. Res., 5. (1975). pp. 285-294.

Jawed, I.; Skalny, J. y Young, J. F. **Hydration of portland cement**. En "**Structure and performance of cements**". Recopilado por P. Barnes, Applied Science Publishers. pp. 237-314.

Jeffery, J. W. y Chatterji, S. **Further evidence relating to the new hypothesis of sulphate expansion**. Mag. Concr. Res., Vol. 19, Nº 60. (1967). pp. 185-189.

Johansen, V. **Cement production and cement quality**. En "**Materials Science of Concrete: I**". Recopilado por J. Skalny. Amer. Ceramic. Soc., Inc. Westerville, Ohio, U.S.A. (1989). pp. 27-72.

Johansson, L.; Sundbom, S. y Woltze, K. **Permeabilitet, prouning och inverkan pa betongs beständighet**. CEB-Report, Nº S-100 44, Cement och Betoninstitutet, Estocolmo. (1989).

Joint Committee on the Statistical Control of Concrete Quality. **Recommended principles for the control of quality and the judgement of acceptability of concrete**. Mater. Struct., Vol. 8, Nº 47. (1975). pp. 387-403.

Jonis, J. y Molin, C. **Measuring of air permeability of concrete**. Swedish National Testing Institute Report, Nº 4. (1988).

Kaesche, H. **Zement-Kalk**. Gips, Nº 7. (1959). pp. 286-305.

Kari, B.; Perrin, B. y Foures, J. C. **Perméabilité à la vapeur d'eau de matériaux de construction: calcul numérique**. Mat. et Construc., 24. (1991). pp. 227-233.

Kasai, Y.; Matsui, I. y Kamohara, H. **Method of rapid test for air permeability of structural concrete**. Transactions of the Japan Concrete Institute, Vol. 5. (1983a).

Kasai, Y.; Matsui, I. et al. **Air permeability and carbonation of blended cement mortars**. ACI SP-79-23. (1983b), pp. 435-451.

Kasai, Y.; Matsui, I. y Nagano, M. **On site rapid air permeability test for concrete**. ACI SP-82. (1984). pp. 501-524.

Kasai, Y; Matsui, I. y Aoki, T. **Long term changes of air permeability by rapid test.** Trans. Jap. Concr. Inst., Vol. 8. (1986). pp. 145-152.

Kasami, H. e Izumi, I. et al. **Carbonation of concrete & corrosion of reinforcement in reinforced concrete.** Durability of RC Japan, Tukuba. (Septiembre-October, 1986). 12 pp.

Kawamura, M.; Kayyali, A. D. y Hague, M. N. **Effects of a fly ash on pore solution composition.** En "Calcium and sodium chloride-bearing mortars". Cem. Concr. Res., 18. (1988). pp. 763-773.

Kayyali, O. A. y Hague, M. N. **Effect of carbonation on the chloride concentration in pore solution of mortars with and without flyash** Cem. & Concr. Res., Vol. 18. (1988). pp. 636-648.

Kelham, S. **A water absorption test for concrete.** Magazine of Concrete Research, Vol. 40, N^o 143. (1988). pp. 106-110.

Kerton, C.P. y Murray, R.J. **Portland cement production.** Cap. 5, Ref. Barnes. (1983). pp. 205-236.

Kikuchi, M. y Mukai, T. **Carbonation of concrete containing fly ash coarse aggregate.** CAJ Review. (1988).

Kilareski, W. P. **Corrosion induced deterioration of reinforced concrete. An overview.** Mat. Perf., Vol. 27, N^o 3. (1980). p. 48.

Klemm, W.A. **Cementitious materials: historical notes.** En "Materials Science of Concrete: I." Ed. J. Skalny. Amer. Ceramic. Soc., Inc. Westerville, Ohio, U.S.A. (1989). pp. 1-26.

Kobayashi, K. y Shuttch, K. **Oxygen diffusivity of various cementitious materials.** Cem. and Concr. Res., 21. (1991). pp. 273-284.

Kokubu, M. y Nagataki, S. **Carbonation and corrosion of reinforcements in fly ash concrete.** RILEM Symp. on Concrete Durability. (1969). pp. 71-79.

Kollek, J. J. **Measure de la perméabilité du béton à l'oxygène par la méthode CEMBUREAU.** Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, N° 778-3. (1989b). pp. 169-173.

Kollek, J. J. **The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method - a recommendation.** Materials and Structures, N° 22. (1989a). pp. 225-230.

Kozeny, J. Sitzber. Akad. Wiss. Wien-Math-naturw, klasse 136 (Abt. II a). (1927). pp. 271-306.

Kreijger, P. C. **Scheurvorming van jong beton. (Fisuración en hormigones jóvenes).** CUR Rapport 88, Betonvereniging. Zoetermeer. (1977). p. 48.

Kreijger, P. C. **The "Skin" of concrete: composition and properties.** Mater. Construct., Vol. 17, N° 100. (1984). pp. 275-283.

Kreijger, P. C. **The "Skin" of concrete research needs.** Mag. Concr. Res., Vol. 39, N° 140. (1987). pp. 122-123.

Kreijger, P. C. **Inhomogeneity in concrete and its effect on degradation: a review of technology.** Proc. Conf. Protection of Concrete, University of Dundee. (Septiembre, 1990). pp. 32-52.

Kresse, P. **Calculating the capillary radius and surface roughness of concrete by means of the Hagen-Poiseuille law.** Betonwerk + Fertigteil + Technik, N° 2. (1990). pp. 72-78.

Krinsley, D. H.; Pye, K. y Kearsley, A. T. **Application of backscattered electron microscopy in shale petrology.** Geol. Mag., Vol. 120, N° 2. (Marzo, 1983). p. 109.

Kroone, B. et al. **Reaction between carbon dioxide gas and mortar.** J. Amer. Concr. Inst. (Diciembre, 1959). pp. 497-510.

Kropp, J. y Hilsdorf, H. K. **Influence of carbonation on the structure of hardened cement paste and water transport.** International Colloquium, Esslingen. (1983). pp. 153-157.

Kurz, M. **The influence of extremely short-term curing on carbonation in concrete.** RILEM Seminar, Hannover. (1984). pp. 250-257.

L'Hermite, R. **Au pied du mur**. Ed. Société de la diffusion des Techniques du Bâtiment et des Travaux Publics. Paris. (1969).

Lachowski, E. E.; Mohan, K.; Taylor, H. F. W.; Lawrence, C. D. y Moore, A. E. *Journal Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64. (1981). p. 319.

Langton, C. A. y Roy, D. M. **Morphology and microstructure of cement paste-rock interfacial regimes**. Proc. 7th Int. Congress of the Chem. of Cement, Vol. 3, Nº 7. (1980). pp. 127-132.

Lautensach, H. **Geografía de España y Portugal**. Editorial Vicens-Vives, Barcelona. (1967).

Lawrence, C. D. **Changes in the composition of the aqueous phase during hydration of cement pastes and suspensions**. Proc. Symp. Structure Portland Cement Paste Concr. Rep. 90. (1965). pp. 387-391.

Lawrence, C. D.; Gimblett, F. G. R. y Sing, K. S. W. **Sorption of N₂ and n-C₄H₁₀ on hidrated cements**. Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, III, VI. (1980). pp. 141.

Lawrence, C. D. **Transport of oxygen through concrete**. En "The chemistry and chemically related properties of cement." Brit. Ceram. Soc. Proc., 35. (1984). pp. 277-293.

Lawrence, C. D. **Water permeability of concrete**. Concrete Society Materials Research Seminar. Serviceability of concrete. Slough. (Julio, 1985).

Lawrence, C. D. **Measurement of permeability**. 8th Intl. Congr. Chem. Cem., Brasil, Vol. I. (1986). pp. 29-34.

Le Doussal, P. *Phys. Rev. B* 39. (1989). pp. 4816.

Le Sage de Fontenay, C. **Effect of concrete admixtures, composition & Exposure on carbonation in Bahrain**. En "Deterioration & Repair." Bahrain. (1985). pp. 467-483.

Lea, F. M. **The Chemistry of Portland Cement and Concrete**. 2ª Ed. Edward Arnold, Londres. (1970). pp. 260-263. 727 pp.

Levitt, M. **The ISAT - A non-destructive test for the durability of concrete.** British Journal of N.D.T. (Julio, 1971). pp. 106-112.

Lewis, R. y Ho, D. **Carbonation of concrete incorporating pfa or chemical Admixtures.** ACI SP 79-17. (1983). pp. 333-346.

Li, S. y Roy, D. M. **Investigation of relations between porosity, pore structure and Cl⁻ diffusion of fly ash and blended cement pastes.** Cement and Concrete Res., Vol. 16. (1986). pp. 749-759.

Lin, X. X. y Fu, Y. **Influence of microstructure on carbonation of concrete containing fly ash.** Fourth International Conference on Durability of Building Materials & Components, Singapore. (1987). pp. 686-693.

Lin, S.H. **Chloride Diffusion in a porous concrete slab.** Corrosion Science. NACE, Vol. 46, N^o 12. (1990). pp. 964-967.

Locher, C. y Ludwig, U. **Measuring oxygen diffusion to evaluate the open porosity of mortar and concrete.** Betonwerk + Fertigteil + Technik, Vol. 3. (1987). pp. 177-182.

Longuet, P.; Burglen, L. y Zelwer, A. **La phase liquide du ciment hydraté.** Rev. Mater. Constr., N^o 676. (1973). pp. 35-42.

Lorente, J. M. **¿Ha terminado un período de grandes oscilaciones pluviométricas? Calendario meteoro-fenológico.** Servicio Meteorológico Nacional. (1955).

Lorenzo, M. P. **Modificaciones de la Microestructura de la Pasta de Cemento Hidratada por la Adición de Cenizas Volantes.** Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid. (será presentada en 1993).

Lowell, S. **Introduction to power surface area.** Wiley & Sons Publication, New York. (1979).

Ludirdja, D.; Berger, R. L. y Young, F. J. **Simple Method for Measuring Water Permeability of Concrete.** ACI Mat. Jour., Vol. 86, N^o 5. (1989). pp. 433-439.

Luping, T. y Nilsson, L-O. **Chloride binding capacity, penetration and pore structures of blended cement pastes with slag and fly ash.** En "Blended cements in construction." Recopilado por R. N. Swamy. Elsevier Applied Science. (1991). pp. 377-388.

Luping, T. y Nilsson, L-O. **Rapid determination of chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field.** ACI Materials Journal, Vol. 89, N^o 1. (Enero - Febrero, 1992). pp. 49-53.

Macinnes, C. y Nathawad, Y. R. **The effects of a deicing agent on the absorption and permeability of various concretes.** Recopilado por P.J. Sereda y G. G. Litvan. Durability of building materials and components. Special technical publication 691. A.S.T.M. Filadelfia. (1980). pp. 485-496.

Mangat, P.S. y Molloy, B.T. **Factors influencing chloride-induced corrosion of reinforcement in concrete.** Materials and Structures, 25. (1992). pp. 404-411.

Manmohan, D. y Mehta, P. K. **Influence of pozzolana, slag, and chemical admixtures on pore size distribution and permeability of hardened cement pastes.** Cem. Congr. Res., Vol. 3. (1981). pp. 63-67.

Marsh, B. K. y Day, R. L. **Some studies in the assessment of pore-structure of high performance blended cement pastes.** Very High Strength Cement Based Materials, Mater. Res. Soc., Symp. Proc., 42. (1985). p. 113.

Maso, J.C. **La liaison entre les granulats et la pâte de ciment hydraté.** VII Congreso Internacional de Química del Cemento. Lectura principal, Tomo 1, París. (1980).

Massat, M. **Caractérisation de la microfissuration, de la perméabilité et de la diffusion d'un béton: aplicación au conteneurage des déchets radioactifs.** Tesis doctoral (INSA), Toulouse. (1991).

Matthews, J. D. **carbonation of ten-year-old concretes with and with out added pulverised-fuel ash.** Proceedings of 2nd International Conference on Ash Technology and Marketing, Barbican Centre, Londres. (1984). Abstract Paper 398a.

Masuda, Y. **Penetration mechanism of chloride ion into concrete.** First Joint Workshop on Durability of Reinforced Concrete. Australia-Japan Science and Technology Agreement. Tsukuba, Japón. (1986).

Mc Cabe, W. L. y Smith, J. C. **Operaciones básicas en Ingeniería Química.** Ed. Reverté. Barcelona. (1981).

Mc Millan, F. R. y Lyse, I. **Some permeability studies of concrete.** Journal of the ACI Proceedings, Vol. 26, Nº 2. (Diciembre, 1929). pp. 101-142.

Mehta, P.K. **Concrete: structure, properties and materials.** W.J. Prentice-Hall. New Jersey, U.S.A. (1986).

Meyer, A. **Investigations on the carbonation of concrete.** 5th Int. Conf. on Chem. of Cements, Vol. 3, Tokyo. (1968). pp. 394-401.

Midgley, M. G. y Illston, M. **Penetration of chlorides into hadened cement pastes.** Cement and Concrete Research, Vol. 14, Nº 4. (Julio, 1984). pp. 546-558.

Millard, S. G. **Effects of temperature and moisture upon concrete permeability and resistivity measurements.** Workshop on In situ measurement of concrete permeability, Loughborough University. (Diciembre, 1989). p. 9.

Mills, R. H. **Mass transfer of water vapour through concrete.** Cem. Concr. Res., 15. (1985). pp. 74-82.

Mills, R. H. **Gas and water permeability of concrete for reactor buildings.** Reports INFO 0188 and INFO 0188-2 for the Atomic Energy Control Board, Ottawa. (1987).

MOPU. **Relación entre la profundidad de carbonatación y distintas características fisicomecánicas del hormigón.** MOPU, COAAT, Murcia. (1985). 8 pp.

Monteiro, P. J. M. y Mehta, P. K. **Interaction Between Carbonate Rock and Cement Paste.** Cem. Concr. Res., Vol. 16. (1986). pp. 127-134.

Moragues, A.; Macías, A. y Andrade, C. **Equilibrium of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solution. Part I: Comparative Study of Synthetic and Extracted Solutions.** Cem. Concr. Res., Vol. 17. (1987). pp. 173-182.

Moragues, A.; Macías, A.; Andrade, C. y Losada, J. **Equilibria of the Chemical Composition of the Pore Concrete. Part II: Calculation of the Equilibria Constants of the Synthetic Solutions.** Cem. Concr. Res., Vol. 18. (1988). pp. 342-350.

Moragues, A.; Goñi, S. y Andrade, C. **Chemical Characterization of synthetic concrete pore solutions.** Ceramic Transactions, 16. (1991). pp. 57-65.

Muan, A. y Osborn, E. F. **Phase equilibria among oxides in steelmaking.** Addison-Wesley, Reading, MA, U.S.A. (1965). 236 pp.

Muñoz-Martialay, R. **Permeabilidad al aire del hormigón.** Monografía nº 332, Instituto E. Torroja, Madrid. (Diciembre, 1975).

Muñoz-Martialay, R. **Concrete Air Permeability Age effects on Concrete.** Editor: J. M. Scanlon. ACI SP 100-21: Concrete Durability. (1987). pp. 335-350.

Nagano, H. y Naito, T. **Diagnosing method for chloride contaminated concrete structures.** Int. Conf. on Concrete in the Marine Environment, The Concrete Society, Londres. (1986). pp. 211-222.

Nagataki, S.; Ohga, H. y Kim, E. **Effect of curing conditions on carbonation and corrosion in fly ash concrete.** Proc. ACI SP-91, Vol. 1, Madrid. (1986a). pp. 521-540.

Nagataki, S.; Ujike, I. y Konishi, N. **Influence of moisture content on air permeability of concrete.** Review of 40 Meeting of Cement Association of Japan, Tokio. (1986b). pp. 158-161.

Neville, A. M. **Properties of concrete.** Pitman Publishing. (1977).

Nilsson, L-O. **Hygroscopic moisture in concrete-drying, measurements & related material properties.** Report TVBM - 1003, Lund, Suecia. (1980). 162 pp.

Nischer, P. **Effect of environment and concrete quality on carbonation.** Betonwerk + Fertigteil + Tech., N° 11. (1984). pp. 752-757.

Nischer, P. **The quality of the concrete texture.** Betonwerk + Fertigteil + tech., N° 6. (1986), pp. 363-368.

Nixon, P.J.; Page, C. L.; Canham, I. y Bollinghaus, R. **The effect of a Pfa, with a high total alkali content on pore solution and alkali-silica reaction.** Mag. of Concr. Res., Vol. 38, N° 134. (1986). pp. 30-35.

Nixon, P. J.; Page, C. L.; Canham, I. y Bollinghaus, R. **Influence of sodium chloride on alkali-silica reaction.** Advances in cement Research, Vol. 1, N° 2. (Abril, 1988).

Nyame, B. K. **Permeability and pore structure of hardened cement paste and mortar.** Tesis Doctoral. Universidad de Londres. (Septiembre, 1979). 207 pp.

Nyame, B. K. **Permeability of normal and lightweight mortars.** Mag. Concr. Res. Vol. 37, N° 130. (1985). pp 44-48.

Nyame, B.K. y Illston, E. **Relationships between permeability and pore structure of hardened cement paste.** Mag. Concr. Res., Vol. 33, N° 116. (Septiembre, 1981). pp. 139-146.

Odler, I. y Köster, H. **Investigation on the structure of fully hydrated portland cement and tricalcium silicate pastes. III. Specific surface area and permeability.** Cement and Concrete Research, Vol. 21. (1991). pp. 975-982.

Ohama, Y.; Demura, K.; Satoh, K. y Ichikawa, M. **Detection of chloride ions in hardened mortars by ultraviolet radiation.** The 34th Japan Congress on Materials Research. (1991). pp. 189-192.

Ollivier, J. P. y Massat, M. **Permeability and microstructure of concrete: a review of modelling.** Cem. Concr. Res., Vol. 22. (1992). pp. 503-514.

Ost, B. y Monfore, G. E. **Penetration of chloride into concrete.** Materials Performance, Vol. 13, N° 5. (Junio, 1974). pp. 21-24.

Page, C. L.; Short, N. R. y Tarras, A. El. **Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes.** Cem. Concr. Res., Vol. 11, Nº 3. (1981). pp. 395-406.

Page, C. L. y Vennesland, O. **Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes.** Materials and Structures, Vol. 16, Nº 91. (1983). pp. 19-25.

Page, C. D.; Short, W. R. y Holden, W. R. **The influence of different cements on chloride-induced corrosion of reinforcing steel.** Cem. Concr. Res., Vol. 16, Nº 1. (1986). pp. 79-86.

Page, C. L. y Lambert, P. **Kinetics of oxygen diffusion in hardened cement pastes.** J. Mater. Sci., 22. (1987). pp. 942-946.

Page, C. L.; Lambert, P. y Vassie, P. R. W. **Investigations of reinforcement corrosion, 1: The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete.** Materials & Structures, 24. (1991a). pp. 243-252.

Page, C. L.; Lambert, P. y Vassie, P. R. W. **Investigations of reinforcement corrosion, 2: Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete.** Materials & Structures, 24. (1991b). pp. 351-358.

Paillère, A.M.; Ben Bassat, M.; Akman, S. **Guide for use of admixtures in Concrete.** Mat. & Struct., 25. (1992). pp. 49-56.

Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G. y Fardis, M. N. **A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation.** AIChE Journal, Vol. 35, Nº 10. (1989). pp. 1639-1648.

Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G. y Fardis, M. N. **Fundamental concrete carbonation model and application to durability of reinforced concrete.** En "Durability on building materials." Brighton. (1990). pp. 27-38.

Parrott, L. J.; Hansen, W. y Berger, R. L. **Effect first drying upon the pore structure of hidrated alite pastes.** Cem. Concr. Res., Vol. 10. (1980). p. 647.

Parrott, L. J. **Effects of drying history upon the exchange of pore water with methanol exchange and upon subsequent methanol sorption behaviour in hydrated alite paste.** Cem. Concr. Res., 11, G 51. (1981).

Parrott, L. J. **Thermogravimetric and sorption studies of methanol exchange in an alite paste.** Cem. Concr. Res., 13. (1983a). p. 18.

Parrott, L. J. **Novel methods of processing cement gel to examine and control microstructure and properties.** Phil. Trans. R. Soc. Londres, A 310. (1983b). p. 155.

Parrott, L. J. **An examination of two methods for studying diffusion Kinetics in hydrated cement.** Materials and Structures, 17. (1984a). pp. 98-131.

Parrott, L. J.; Patel, R. G.; Killoh, D. C. y Jennings, H. M. **Effects of age upon diffusion in hydrated alite cement.** J. Amer. Chem. Soc., G 7, 4. (1984b). p. 233.

Parrott, L. J. y Killoh, D. C. **Prediction of cement hydration.** En "Chemistry and chemically related properties of cement." Recopilado por F. P. Glasser. Proc. Brit. Ceram. Soc., 35. (Septiembre, 1985). p. 41.

Parrott, L. J. **Measurement and modelling of porosity in drying cement paste.** Materials Research Society Symposium Proc., Vol. 85. (1987). pp. 91-104.

Parrott, L. J. **Moisture profiles in drying concrete.** Advances in Cement Research, Vol. 1, N° 3. (1988). pp. 164-170.

Parrott, L. J. **Discussion to... Near Surface Characteristics of concrete: Intrinsic permeability, (Dhir et al, 1989).** Mag. of Concr. Res., Vol. 42, N° 152. (1990a). pp. 187-188.

Parrott, L. J. **Unpublished data on relationships between air permeability and relative humidity in cover concrete.** (Enero, 1990b).

Parrott, L. J. **Factors influencing relative humidity in concrete.** Magazine of Concrete Research, Vol. 43, N° 154. (1991a). pp. 45-52.

Parrott, L. J. **CEN TC 104/WG1/TG1/ Panel 1. Paper Nº 20.** (1991b).

Parrott, L. J. **Influence of environmental parameters upon permeability.** En "Permeability of concrete as a criterion of its permeability: (4.2)." RILEM TC 116. (1992).

Patel, R. G.; Parrott, L. J.; Martin, J. A. y Killoh, D. C. **Gradients of microstructure and diffusion properties in cement paste caused by drying.** Cem. Concr. Res., Vol. 15. (1985). p. 343.

Paulmann, K. y Rostasy, F. S. **Praxisnahes verfahren zur beurteilung der dichtigkeit oberflächennaher betonschichten im hinblick auf die dauerhaftigkeit.** Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, TU Braunschweig. (Octubre, 1990).

Pearson, J. C. y Smith, G. A. **Tests of concrete tanks for oil storage.** Proceedings, ACI, Vol. 15. (1919). pp. 186-211.

Pearson, D.; Allen, A.; Windsor, C. G.; Alford, N. Mc N. y Double, D. D. **An investigation on the nature of the porosity in hardened cement pastes using small angle neutron scattering.** J. Mat. Sci., 18. (1983). p. 430.

Pearson, D. y Allew, A. I. **A study of ultrafine porosity in hidrated cements using small angle neutron scattering.** J. Mater. Sci., Vol. 20, Nº 1. (1985). p. 303.

Pereira, C. J. y Hegedus, L. L. **Diffusion and reaction of chloride ions in porous concrete.** Proc. Int. Symp. on Chem. Reaction Eng. Edimburgo. (1984).

Pettersson, K. **Corrosion threshold value and corrosion rate in reinforced concrete.** CBI report 2:92, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Estocolmo. (1992).

Philip, J. R. **The theory of infiltration: 4, Sorptivity and algebraic infiltration equations.** Soil Science, Nº 84. (1957). pp. 257-264.

Pihlajavaara, S. E. **On the main features and methods of investigation of drying and related phenomena in concrete.** (State Inst. for Techn. research), Ph. D. Thesis, Publ., Nº 100. Helsinki. (1965).

Pourbaix, M. **Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions.** Pergamon Press Ltd, Londres. (1976).

Powers, T.C. **A Discussion of Cement Hydration in Relation to Curing of Concrete.** Proc. Highw. Res. Bd., 27. (1947). pp. 178-188.

Powers, T. C. **The physical structure and engineering properties of concrete.** Portland Cement Ass. Res. Dept. Bull., N° 90, Chicago, U.S.A. (1958a).

Powers, T. C. **Structures and physical properties of hardened portland cement pastes.** J. Am. Cer. Soc., Vol. 41, N° 1. (1958b). pp. 1-6.

Powers, T. C. **Physical properties of cement paste.** Proc. Symp. Chem. Cement, 2, Washington, U.S.A. (1960). pp. 577-613.

Powers, T. C. y Brownyard, T. L. **Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste.** Portland Cement Ass. Res. Dept. Bull., N° 22, Chicago, U.S.A. (1948).

Powers, T. C.; Copeland, L. E.; Hayes, J. C. y Mann, H. M. **Permeability of portland cement paste.** ACI Journal, Proceedings, Vol. 51, N° 3. (Noviembre, 1954). pp. 285-298.

Powers, T. C.; Copeland, L. E. y Mann H. M. **Capillary continuity or discontinuity in cement pastes .** P.C.A Res. Dev. Lab. Bulletin, N° 110. (1959). pp. 1-2.

Preece, C. M.; Arup, H. y Frölund, T. **Electrochemical behaviour of steel in dense silica-cement mortar.** ACI publication, II, N° 79. (1983). pp. 785-796.

Raharinaivo, P.; Brevet, G.; Grimaldi, G.; Pannier, G. **Relationships between concrete deterioration and reinforced-steel corrosion.** Durability of Building Materials, 4. (1986). pp. 97-112.

Raharinaivo, A. y Genin, J. M. Bulletin de Liaison des L.C.P.C, N° 144. (1986). pp. 59-64.

Rahman, A. A. **Characterisation of the porosity of hydrated cement pastes.** En **"Chemistry and chemically related properties of cement."** Recopilado por F. P. Glasser, Proc. Brit. Ceram. Soc., Vol. 35. (Septiembre, 1985). p. 249.

Rechberger, P. **Electrochemical determination of chloride diffusion coefficients.** Zement-Kalk-Gips, Vol. 11, N^o 38. (1985). pp. 679-684.

Rechenberg, W. y Sprung, S. **Composition of the Solution in the Hydration of Cement.** Cem. Concr. Res., Vol. 13. (1983). pp. 119-126.

Regourd, M. **Physico-chemical studies of cement pastes, mortars and concretes exposed to sea water.** Performance of concrete in marine environment, ACI SP-65, Detroit. (1980).

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. y Sherwood, T. K. **The Properties of Gases and Liquids.** 3^a ed. McGraw-Hill, Nueva York. (1977).

Reinhardt, H. W. y Mijnsbergen, J. P. G. **In-situ measurement of permeability of concrete cover by overpressure.** En **"The Life of Structures. Physical Testing."** Butterworths, Londres (1989). pp. 243-254.

Rijnen, C. **Carbonatatie en vocht.** Afstudeeronderwerp, TH Eindhoven. (1985).

RILEM Technical Committee 14-CPC. **Recommendation N^o 11.2. "Absorption of water by Capillarity"**. Materials and Structures, Vol. 7, N^o 40. (1974). pp. 295-297.

RILEM 12-CRC Committee. **Corrosion of reinforcement and prestressing tendons. A state of the art report.** Mat. and Constr., Vol. 9, N^o 51. (1976). p. 187.

RILEM Tentative Recommendations. **Concrete test methods: CPC-13.2 Test for permeability of porous concrete.** (1979).

RILEM. **Admixtures for Concrete: Improvement of properties.** Ed. E. Vázquez. Chapman and Hall, Londres. (1990).

Roberts, M. **Carbonation of concrete made with dense natural aggregates.** BRE Report IP 6/81, Watford. (1981).

Robson, R. A. **Mobility of water in porous media of high surface area.** En "Transfer of water in porous media". RILEM Symposium, Paris. (1964).

Rootare, H. M. **A review of mercury porosimetry.** Advance Experimental Techniques in Powder metallurgy, 225, Plenum Press (1970).

Rostasy, F. S. y Bunte, D. **Assessment of durability of concrete surfaces exposed to weather - measurement techniques and criteria.** Proc. Durability of non-metallic inorganic building materials, Karlsruhe. (Octubre, 1988). pp. 101-114.

Rostasy, F. S. y Bunte, D. **Evaluation of on-site conditions and durability of concrete panels exposed to weather.** Proc. IABSE Symposium on Durability of Structures, Lisboa. (Septiembre, 1989). pp. 145-149.

Roy, D. M. **Mechanisms of cement paste degradation due to chemical and physical factors.** Proc. 8th Int. Congress on the Chemistry of Cements, Rio de Janeiro. (1986).

Roy, D. M. **Relationships Between Permeability, Porosity, Diffusion and Microstructure of Cement Pastes, Mortar and Concrete at Different Temperatures.** Recopilado por L. R. Roberts y J. P. Skalny. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 137. (1988). pp. 179-190.

Roy, D. M.; Kumar, A. y Rhodes, J. P. **Diffusion of Chloride and Cesium ions in portland cement pastes and mortars containing blast furnace slag and fly ash.** 2nd Intl. Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-91, Madrid. (1986). pp. 1423-1444.

Roy, D. M. y Gouda, G. R. **Porosity-Strength Relation in Cementitious Materials with Very High Strength.** J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, Nº 10. (1973). pp. 549-550.

Sadegzadeh, M. y Kettle, R. **Indirect and non-destructive methods for assesing abrasion resistance of concrete.** Magazine of Concrete Research, Vol. 38, Nº 137. (1986). pp. 183-190.

Sáinz de Cueto, F. J. **Calidad del acero. Reglamentación y homologación.** En el "Curso sobre aceros para la obra pública y la construcción." Gabinete de Formación y Documentación. CEDEX-MOPU, Madrid. (1988).

Sakata, K. **A study on moisture diffusion in drying and drying shrinkage of concrete.** Cem. & Concr. Res., Vol. 13. (1983). pp. 216-224.

Samarin, A.; Mann, R. L. y Ashby, J. B. **The use of fly ash in concrete - Australian experience.** ACI-79, Fly ash, Silica Fume and Other Mineral By-products in Concrete, Vol. 1, Detroit. (1983).

Scrivener, K. L.; Baldie, K. D.; Halse, Y. y Pratt, P. L. **Characterization of microstructure as a systematic approach to high strength cements.** Very High Strength Cement Based Materials, Mater. Res. Soc., Symp. Proc., 42. (1985). p. 31.

Scrivener, K. L. y Pratt, P. L. **A preliminary study of the Microstructure of the Cements/Sand Bond in Mortars.** En el VIII Int. Congr. de Química del Cemento, Vol. III, Finep, Río de Janeiro, Brasil. (1986). pp. 466-471.

Scrivener, K. L. y Pratt, P. L. **The Characterization and Quantification of Cement and Concrete Microstructures en "Pore structure and materials properties, Vol. I."** Chapman & Hall, Londres. (1987). pp. 61-68.

Scrivener, K. L. y Bentur, A. **Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes.** Adv. Cem. Res., Vol. 1, Nº 4. (1988). pp. 230-237.

Scrivener, K. L. y Gartner, E. M. **Microstructural gradients in cement paste around aggregate in particles.** En "Bonding in cementitious composites." Recopilado por S. Mindess y S. P. Shah. Materials Research Society, Pittsburgh, U.S.A. (1988). pp. 77-86.

Scrivener, K. L. **The microstructure of concrete.** En "Materials science of concrete: I." Recopilado por J. Skalny, The American Ceramic Society. (1989). pp. 127-162.

Scheidegger, A. E. **The physics of flow through porous media.** 3ªed. University of Toronto Press. (1974). 138 pp.

Schiessl, P.; Rauen, R. y Martin, H. **Betonwerk Fertigteil**, Vol. 2. (1975). pp. 588-590.

Schiessl, P. **Zur frage der zulässigen rißbreite und der erforderlichen betondeckung im stahlbetonbau unter besonderer berücksichtigung der karbonatisierung des betons**. DAFStb N° 225. (1976). pp. 39-49.

Schiessl, P. **Diffusionsmodell zur rechnerischen Erfassung der Chloridionendiffusion in Beton**. IBS Munich, Bolletin N° 238. (1983). 30 pp.

Schiessl, P. **Corrosion of steel in concrete**. RILEM. Chapman & Hall. (1988). 102 pp.

Scholz, E. y Wierig, H. **Carbonation of fly ash concrete**. Proc. RILEM Seminar, Hannover. (1984). pp. 258-265.

Schönlín, K. y Hilsdorf, H. K. **Evaluation of the effectiveness of curing of concrete structures**. ACI SP-100, Vol. 1. (1987). pp. 207-226.

Schölin, K. y Hilsdorf, H.K. **Permeability as a measure of potential durability of concrete**. ACI SP-108-6. (1988). pp. 99-115.

Schubert, P. y Berg, W. **Coal fly-ash to DIN**. Betonwerk + Fertigteil + Tec. (1979). pp. 692-696.

Schiewite, H. E. y Ludwig, U. **Über die Bestimmung der offenen Porosität im Zementstein**. Tonind. Zeitung, 90. (1966). p. 562.

Sellevoid, E. I. y Bager, D. H. **Low temperature calorimetry as a pore structure probe**. Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, IV, VI. (1980). p. 394.

Senbetta, E. **Development of a laboratory technique to quantify curing quality**. Purdue University Report, Project C-36-65G. (Agosto, 1981). p. 166.

Senbetta, E. y Scholer, C. F. **A new approach for testing concrete curing efficiency**. ACI Journal. (Enero-Febrero, 1984). pp. 82-86.

Sereda, G. **Carbonation of hydrated portland cement.** A.S.T.M. Special Public. N° 205. (1958). pp. 17-36.

Sereda, P. I.; Feldman, R. F. y Ramachandran, V. S. **Structure formation and development in hardened cement pastes.** Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, I, VI. (1980). pp. 1-3.

Shebl, F.A.; Helmy, F.M. y Ludwig, U. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 15. (1985). p. 747.

Sheppard, L.M. **Cement Renovations Improve Concrete Durability.** *Ceramic Bulletin*, Vol. 70, N° 3. (1991). pp. 370-393.

Shi, D. y Winslow, D. N. **Contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste.** *Cem. Concr. Res.*, Vol. 15. (1985). p. 645.

Shigeru, N.; Takagi, T.; Goto, S. y Daimon, M. **Diffusion of ions through hardened paste of various cements.** 37th General Meeting of Cement Association of Japon, Tokio. (Mayo, 1983).

Shilstone, J.M. **The Water-Cement Ratio-Which one and where Do we Go?** *Concrete International*. (Septiembre, 1991). p. 64.

Sholz, E. y Wiering H. **Carbonation of fly ash concrete.** RILEM Seminar, Hannover (1984). pp. 258-265.

Skalny, J. P. y Mindess, S. **Physico-chemical phenomenon at the Paste-aggregate interface.** En "Reactivity of Solids." Recopilado por P. Barret y L. C. Dufour, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. (1985).

Skjolsvold, O. **Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume.** ACI SP-91, Madrid. (1986). pp. 1031-1048.

Slater, J.E. **Corrosion of metals in association with concrete.** ASTM-STP 818, Philadelphia, U.S.A. (1983). p. 8.

Smith, A. **Tightness tester aids quality control investigations.** *Concr. Constr.*, Vol. 35, N° 9. (1990). pp. 794-796.

Smolczyk, H. **Discussion of principal paper on carbonation of concrete by Hamada**. 5th Int. Conf. on Chem. of Cement, Vol. 3, Tokyo. (1968). pp. 369-384.

Smolczyk, H. **Physical and chemical phenomena of carbonation**. RILEM Symp. on Carbonation of Concrete. (1976). p. 10.

Smolczyk, H. G. **State of knowledge on chloride diffusion in concrete**. Betonwerk + Fertigteil + Technik, HEFT 12. (1984). pp. 837-843.

Soroka, I. **Portland cement paste and concrete**. The Macmillan Press, Londres. (1975). 338 pp.

Soroka, I; Jaegermann, C.H. y Bentur, A. **Short-Term Steam-Curing and Concrete Later-Age Strength**. Mater. Struct., Vol. 11, Nº 62. (1978). pp. 93-96.

Southampton Electrochemistry Group. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Ellis Horwood Series in Physical Chemistry Ed. (1990).

Stanley, C. C. **Highlights in the history of Concrete**. Cement and Concrete Association. (1979). p. 44.

Stern, M. y Geary, A. L. **Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves**. Journal of Electrochemical Society, Vol. 104, Nº 1. (1957). pp. 56-63.

Tang, L. y Nilsson, L-O. **Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars**. Presentado a Cement and Concrete Research para su publicación. (1991).

Tang, L. y Nilsson, L-O. **Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electric field**. Presentado en la ACI Convention, Boston, (Marzo, 1991) y publicado en ACI Materials J., (Enero - Febrero, 1992).

Taylor, H.F.W. **Cement Chemistry**. Academic Press, San Diego, U.S.A. (1990).

Taylor, H.F.W. **Proposed Structure for C-S-H gel**. J. Am. Ceramic. Soc., Vol. 69, Nº 6. (1986). pp. 464-467.

Taylor, H. W. **Bound Water in Cement Pastes and its significance for Pore Solution Compositions.** Microstructural Development During Hydratation of Cement. Ed. J. L. Smuble and P. W. Brown, Vol. 85. (1987). pp. 47-54.

Theophilus, J.P. **The significance of carbonation tests and chloride level determination in assesing the durability of reinforced concrete.** 3ª Int. Conf. on the Durability of Building Mat. and Components, Vol. 3, Espoo, Finlandia. (Agosto, 1984). pp. 209-238.

Thomas, M. D. A.; Matthews, J. D. y Haynes, C. A. **Chloride Diffusion and reinforcement corrosion in marine exposed concretes containing pulverized-fuel ash.** En "Corrosion of reinforcement in concrete." SCI. (1990).

Thomas, M. D. A. **Marine Performance of PFA concrete.** Magazine of Concrete Research, Vol. 43, Nº 156. (1991). pp. 171-185.

Thomas, M. D. A. y Matthews, J. D. **The permeability of fly ash concrete.** Materials and Structures, 25. (1992). pp. 388-396.

Thompson, A. H.; Hatz, A. J. y Krohn, C. E. **The microgeometry and transport properties of sedimentary rock.** Advances in Physics, Vol. 36, Nº 5. (1987). pp. 625-694.

Torrent, R. J. y Jornet, A. **The quality of covercrete of low-medium- and high-strength concretes.** CANMET/ACI Conf. Durability of Concrete, Montreal. (Agosto, 1991). pp. 4-9.

Traetteberg, A. **Frost action in mortar of blended cement with silica dust.** ASTM STP 691, American Society for Testing and Materials. (1980). pp. 536-548.

Tritthart, J. **Chlorideinduzierte Betonstahlkorrosion.** Bundesministerium für Wirtschaftliche Angelegenheiten Strassenforschung, Heft 346, Viena. (1988).

Tritthart, J. **VTI rapport 352A.** (1990). pp. 131-141.

Tsukayama, R. et al. **Longterm neutralization of concrete with fly ash & Corrosion of reinforcement.** 7th. Int. Congr. on Chem. of Cement, Vol. 3. (1980). pp. 30-35.

Tuutti, K. **Corrosion of steel in concrete.** Tesis Doctoral, Swedish Cement and Concrete Research Institute (CBI), N° 4.82, Estocolmo. (1982). pp. 263-278. 469 pp.

Tuutti, K. **Analysis of pore solution squeezed out of cement paste and mortar.** Internationales Kolloquium "Chlorid Korrosion", Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Vereins der Österreichischen Zementfabrikanten, Heft 36, Viena. (1983).

Uchikawa, H. **Effect of blending components on hydration and structure formation.** 8th International Congress on the Chemistry of Cements, Vol. 1, Rio de Janeiro. (Septiembre, 1986). pp. 250-282.

Uchikawa, H. **Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints of composition and structure.** En "Advances in cement manufacture and use." Recopilado por Gartner. (1988). pp. 270-294.

Uchikawa, H.; Uchida, S. y Hanehara, S. **Determination of total pore size distribution in concrete by means of X-ray CT scanner, optical microscopy, mercury intrusion porosimetry and nitrogen gas adsorption-desorption method.** CAJ Review, N° 48. (1988). pp. 166-169.

Uji, K.; Matsuoka, Y. y Maruya, T. **Formulation of an equation for surface chloride content of concrete due to permeation of chloride.** 3rd Int. Symp. on Corrosion of Reinforcement in concrete, Recopilado por C. L. Page, SCI & Elsevier Applied Sci., Londres. (1990).

Ujike, I. y Nagataki, S. **A study on the quantitative evaluation of air permeability of concrete.** Proc. Japanese Society Civil Engineers, Vol. 9, N° 396. (1988). pp. 79-87.

UNESCO. **Carte de la répartition mondiale des régions arides.** Not. tech., MAB 7, Paris. (1979).

UNI 7928: **Determinazione della permeabilità dello ione cloruro.** (1988).

Uría, Ll. **El gobierno no piensa ampliar las ayudas especiales para las viviendas con aluminosis.** Periódico: EL País, martes, 13 de agosto de 1991.

Ushiyama, H. y Goto, S. **Diffusion of various ions in hardened portland cement paste.** 6th Intl. Congr. Chem., Moscu, Vol. II-1. (1974). pp. 331-337.

Valenta, O. **International Symposium on the Durability of Concrete.** Preliminary report, RILEM, Praga. (1961). pp. 53-87.

Valenta, O. **Durability of concrete.** En "2º RILEM Symposium." Materials and Structures, Vol. 3, Nº 17, Praga. (1970). pp. 333-345.

Venuat, M. y Alexandre, J. Publicación del C.E.R.I.L.H., Nº 195. (1969). 30 pp.

Verbeck, G. **Carbonation of hydrated portland cement.** A.S.T.M. Special Public., Nº 205. (1958). pp. 17-36.

Verbeck, G. **Pore Structure.** En "ASTM STP 169B." American Society for Testing and Materials, Filadelfia. (1978).

Verbeck, G. J. y Helmuth, R. H. **Structure and physical properties of cement paste.** Proc. of the V Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Session III-1, Tokyo. (1968). pp. 1-37.

Vesikari, E. **Prediction of service life of concrete structures and reinforcement corrosion.** Tech. Res. Centre Finland Prelim Report. (1985). 25 pp.

Vicat, L. J. **A practical and scientific treatise on calcareous mortars and cements, artificial and natural.** Traducido por J. J. Smith, American Concrete Institute SP-52. (1976). pp. 334.

Vuorinen, J. **Applications of diffusion theory to permeability tests on concrete, part I: depth of water penetration into concrete and coefficient of permeability.** Magazine of concrete research, Vol. 37, Nº 132. (Septiembre, 1985).

Wakeley, L. O. y Roy, D. M. **A Method for Testing the Permeability between Grout and Rock.** Cement and Concrete Research, Vol. 12. (1982). pp. 533-534.

Walsh, P. **Fly ash & Durability in the Australian Concrete Code.** ACI SP-91, Madrid. (1986). pp. 681-692.

Watson, A. J. **Oil Permeability of Hardened Cement Pastes and Concrete.** Magazine of Concrete Research, Vol. 33, N° 115. (Junio, 1985). pp. 85-95.

Weber, H. **Calculating progress of carbonation and life expectancy of RC Components.** Betonwerk + Ferting + Technik, Vol. 8. (1983). pp. 508-514.

Weigler, H. **Curing of concrete: importance and requirements.** Betonwerk + Fertigteil + Technik, Vol. 11. (1983). pp. 679-684.

Whiting, D. **Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete.** Report N° FHWA/RD-81/119, NTIS DB, N° 82140724. (Agosto, 1981a).

Whiting, D. American Concrete Institute SP-82-25. (1981b), pp. 501-524.

Whiting, D. Public Roads, Vol. 45. (1981c). pp. 101-112.

Wierig, H. **Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure.** RILEM Seminar, Hannover. (1984). pp. 239-249.

Wilke, C. R. y Chang, P. AIChE. J., 1. (1955). pp. 264.

Winslow, D. y Liu, D. **The pore structure of paste in concrete.** Cement and Concrete Research, Vol. 20. (1990). pp. 227-235.

Wong Po-zen; Koplik, J. y Tomanic, J. P. Phys. Rev., Bolletin N° 30. (1984). p. 6606.

Wranglen, G. **An introduction to corrosion and protection of metals.** Chapman and Hall, Londres-Nueva York. (1985). p. 1.

Yoda, A. **Neutralization of PBFS Cement concrete exposed to 20 years and effect of finish.** Cem. Assoc. Japan Review. (1982). pp. 122-124.

Yonezuwa, T.; Ashworth, V. y Procter, R. P. M. **Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete.** Corrosion Engineering, Vol. 44, N° 7. (Julio, 1988).

Yu, S. W. y Page, C. L. **Diffusion in Cementitious materials, 1: Comparative study of Chloride and Oxygen diffusion in hydrated Cement Pastes.** Cem. Concr. Res., Vol. 21. (1991). pp. 581-588.