

INGRESO DE CLORURO EN HORMIGONES CON CEMENTO PÓRTLAND COMPUESTO.

Influencias del tiempo y de la capacidad de fijación.

YURY ANDRÉS VILLAGRÁN ZACCARDI



bajo la dirección de
ÁNGEL ANTONIO DI MAIO

Tesis presentada
para acceder al grado de
Magíster en Tecnología y Construcciones de Hormigón.
Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería.
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Octubre de 2009.

INGRESO DE CLORURO EN HORMIGONES CON CEMENTO PÓRTLAND COMPUESTO
INFLUENCIAS DEL TIEMPO Y DE LA CAPACIDAD DE FIJACIÓN.

RESUMEN

El período para el inicio de la corrosión de armaduras en hormigón armado en ambiente marino está definido por la resistencia del hormigón de recubrimiento al ingreso de cloruro desde el medio. El transporte se produce por la solución de poro actuando como vehículo, ya sea por difusión iónica, permeabilidad o absorción. Tanto el transcurso del tiempo como la capacidad de retención de cloruro afectan la velocidad de ingreso.

En hormigón elaborado con cemento Pórtland Compuesto con adiciones de *filler* calizo y escoria, las influencias del transcurso del tiempo y de la capacidad de retención revisten un interés particular debido a la acción de estas adiciones.

En este trabajo de tesis se realizaron estudios con el fin de evaluar la capacidad de retención del cemento Pórtland Compuesto comercial utilizado en la Provincia de Buenos Aires, cuando es empleado en la elaboración de mortero y hormigón. Se estudiaron variables tecnológicas como la relación a/c, tamaño máximo de agregado y tratamiento de curado empleado. También se presenta un análisis de la velocidad de ingreso de cloruro en hormigón en exposición atmosférica natural y en inmersión en solución de cloruro de sodio, así como su evolución en el tiempo. Adicionalmente, se estudiaron los efectos de ciclos de mojado y secado en la velocidad de ingreso de cloruro en hormigón. Como complemento, se estudió la evolución de la corrosión activa en elementos armados de hormigón elaborado con cemento Pórtland Compuesto.

Los aportes principales resultan la determinación de la evolución temporal de la velocidad de ingreso de cloruro en hormigón con cemento Pórtland Compuesto en ambiente marino, y la capacidad de retención de cloruro de éste tipo de cemento. De los parámetros tecnológicos pudo comprobarse la alta influencia de la relación a/c y la baja incidencia del tamaño máximo de agregado. Se verificaron además efectos estacionales sobre la corrosión activa del hormigón armado en atmósfera marina.

CHLORIDE INGRESS IN BLENDED PORTLAND CEMENT CONCRETE
INFLUENCE OF TIME AND BINDING CAPACITY.

ABSTRACT

The time required for the initiation of reinforcement corrosion in concrete in the marine environment is defined by the cover concrete resistance to chloride ingress from the environment. The ingress takes place through pore solution, by ionic diffusion, permeability or absorption. Both time and chloride binding capacity affect the ingress rate.

In concrete made with Blended Portland cement admixed with limestone filler and slag, the influence of time and binding capacity are of major interest due to the effect of these admixtures.

Experimental studies were done for the evaluation of the binding capacity of commercial Blended Portland cement used in the Buenos Aires Province, when employed for mortar and concrete making. The technological variables w/c ratio, maximum aggregate size and curing treatment were studied. Chloride ingress rates in concrete under atmospheric exposure and under immersion in sodium chloride solution were analyzed, as well as their time evolutions. Additionally, the effects of wetting and drying on the chloride ingress rate in concrete were studied. A complementary study of the evolution of active corrosion in reinforced elements of concrete made with Blended Portland cement was performed.

The main achievements are the determination of the time evolution of the chloride ingress rate in concrete made with Blended Portland cement in the marine environment and its binding capacity. As regards technological parameters, high influence of the w/c ratio and low effect of the maximum aggregate size were corroborated. Also, seasonal effects on the active corrosion of reinforced concrete in the marine atmosphere were verified.

CONTENIDO

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
CONTENIDO.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
NOTACIÓN.....	IX
NOMENCLATURA.....	XI
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
Capítulo 1. VIDA ÚTIL DE ESTRUCTURAS EN AMBIENTE MARINO.....	5
1.1. Procesos de deterioro por corrosión localizada.....	5
1.2. Solicitación ambiental marina.....	8
Capítulo 2. INGRESO DE CLORURO.....	11
2.1. Difusión.....	11
2.1.1. Primera ley de Fick.....	12
2.1.2. Segunda ley de Fick.....	12
2.2. Variable tiempo.....	15
2.3. Fijación y adsorción de cloruro.....	17
2.4. Grado de saturación.....	21
2.5. Fricción iónica y ecuación de Nernst-Planck.....	23
Capítulo 3. CORROSIÓN LOCALIZADA DE ARMADURAS.....	25
3.1. Generalidades.....	25
3.2. Picado por cloruro.....	26

3.3.	Parámetros de corrosión	27
3.3.1.	Potencial de corrosión	27
3.3.2.	Corriente de corrosión	28
3.3.3.	Resistividad del hormigón de recubrimiento	29
3.3.4.	Contenido umbral de cloruro.....	31
Capítulo 4.	CEMENTO PÓRTLAND COMPUESTO Y EL INGRESO DE CLORURO..	33
4.1.	Escoria de alto horno	34
4.2.	<i>Filler</i> calcáreo.....	35
4.3.	Cemento Pórtland compuesto local.....	36
Capítulo 5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
5.1.	Materiales	39
5.2.	Fijación de cloruro en morteros.....	40
5.3.	Ingreso de cloruro en hormigón bajo ciclos de mojado y secado.....	49
5.4.	Ingreso de cloruro en hormigones en atmósfera marina.....	52
5.4.1.	Resultados.....	55
5.4.2.	Parámetros de ingreso.....	66
5.4.3.	Influencia de los parámetros tecnológicos	71
5.4.4.	Influencia del tiempo.....	77
5.5.	Ingreso de cloruro en hormigones en inmersión en solución de NaCl ...	82
5.6.	Capacidad de retención.....	88
5.7.	Corrosión activa de armaduras en ambiente marino.....	94
CONCLUSIONES.....		101
a)	Ingreso de cloruro en hormigón bajo ciclos de mojado y secado.....	101
b)	Ingreso de cloruro en hormigón en atmósfera marina	101
c)	Influencia de parámetros tecnológicos.....	102
d)	Influencia del transcurso del tiempo	102
e)	Capacidad de retención de cloruro.....	102
f)	Corrosión activa en ambiente marino	103
RECOMENDACIONES		104
REFERENCIAS		i

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Deterioro del hormigón armado por corrosión de armaduras.	6
Figura 2.1. Curvas de absorción para concentración superficial constante y concentración superficial variable en un medio semi infinito [Cranck 1956].....	17
Figura 3.1. Modelo de corrosión por picado [Broomfield 1997].	26
Figura 3.2. Esquema de medición de potencial de corrosión.....	28
Figura 3.3. Relación entre la resistividad y la velocidad de corrosión.	30
Figura 3.4. Relación entre el riesgo de corrosión y el contenido de cloruro.	32
Figura 4.1. Ingreso de cloruro en inmersión en hormigones con cemento Pórtland Normal (CPN) y cemento Pórtland ternario con 12% de <i>filler</i> calcáreo y 20% de escoria de alto horno (CP12F20E), con 1 y 7 días de curado húmedo [Bonavetti et al. 2005].	37
Figura 5.1. Evolución de la temperatura en las primeras horas de hidratación en morteros.	42
Figura 5.2. Resistencia a compresión de morteros MN y MC.....	43
Figura 5.3. Isotermas de Freundlich de adsorción y de fijación a 7 días.	44
Figura 5.4. Isotermas de Freundlich de adsorción y de fijación a 28 días.	44
Figura 5.5. Capacidades obtenidas según el modelo de Freundlich (7 días).....	45
Figura 5.6. Capacidades obtenidas según el modelo de Freundlich (28 días).....	46
Figura 5.7. Relaciones entre capacidades de fijación/adsorción y de adsorción.	47
Figura 5.8. Curvaturas de relaciones de Freundlich para 7 días.	48
Figura 5.9. Curvaturas de relaciones de Freundlich para 28 días.	48
Figura 5.10. Evolución temporal de los potenciales de corrosión de armaduras en H60a.	50
Figura 5.11. Evolución temporal de las densidades de corriente de corrosión de armaduras en H60a.	51
Figura 5.12. Perfiles de ingreso de cloruro a los 18 meses de exposición en H60a.....	51
Figura 5.13. Retención de cloruro en hormigón H60a.	52
Figura 5.14. Esquema de probetas utilizadas y perfil de ingreso a analizar.....	53
Figura 5.15. Exposición de probetas para análisis del ingreso de cloruro en Mar del Plata.	55
Figura 5.16. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H39a.....	55
Figura 5.17. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H39b.....	56
Figura 5.18. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H46, H50a y H60d.	56
Figura 5.19. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H60b.....	57
Figura 5.20. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H60c.	58

Figura 5.21. Profundidades de contenidos máximos de cloruro determinados en probetas en exposición marina.....	60
Figura 5.22. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H39a.....	62
Figura 5.23. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H39b.....	62
Figura 5.24. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H46, H50a y H60d.....	63
Figura 5.25. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H60b.....	64
Figura 5.26. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H60c.....	65
Figura 5.27. Relación entre los parámetros s_a y D determinados: (a) cloruro soluble en agua; (b) cloruro total.....	70
Figura 5.28. Influencia de los parámetros tecnológicos sobre D (10^{-12} m ² /s) de cloruro soluble en agua: (a) tipo de curado; (b) relación a/c; (c) TMA; (d) período de exposición.....	72
Figura 5.29. Influencia de los parámetros tecnológicos sobre D (10^{-12} m ² /s) de cloruro total: (a) tratamiento de curado; (b) relación a/c; (c) TMA; (d) período de exposición.....	73
Figura 5.30. Influencia de los parámetros tecnológicos sobre C_s (10^{-3} %) de cloruro soluble en agua: (a) tratamiento de curado; (b) relación a/c; (c) TMA; (d) período de exposición.....	75
Figura 5.31. Influencia de los parámetros tecnológicos sobre C_s (10^{-3} %) de cloruro total: (a) tratamiento de curado; (b) relación a/c; (c) TMA; (d) período de exposición.....	76
Figura 5.32. Influencia del tiempo sobre los parámetros de ingreso de cloruro en H39a, H39b, H60b y H60c: (a) D (10^{-12} m ² /s) para cloruro soluble en agua; (b) D (10^{-12} m ² /s) para cloruro total; (c) C_s (10^{-3} %) para cloruro soluble en agua; (d) C_s (10^{-3} %) para cloruro total.....	78
Figura 5.33. Relación entre los tiempos de estabilización de C_s para cloruro soluble en agua y para cloruro total.....	80
Figura 5.34. Perfiles de ingreso de cloruro soluble en agua luego de 6 meses de exposición en inmersión en solución NaCl 30g/l.....	82
Figura 5.35. Perfiles de ingreso de cloruro soluble en agua luego de 18 meses de exposición en inmersión en solución NaCl 30g/l.....	83
Figura 5.36. Perfiles de ingreso de Cl ⁻ total en 6 meses de inmersión en sol. NaCl 30g/l....	83
Figura 5.37. Perfiles de ingreso de Cl ⁻ total en 18 meses de inmersión en sol. NaCl 30g/l. 84	84
Figura 5.38. Comparación entre resultados en inmersión y Ref. [Bonavetti <i>et al.</i> 2005].....	86
Figura 5.39. Diferencia entre la difusividad en inmersión y atmosférica (10^{-12} m ² /s) <i>versus</i> relación a/c.....	87
Figura 5.40. Difusividad en inmersión (10^{-12} m ² /s) <i>versus</i> difusividad atmosférica (10^{-12} m ² /s).....	88
Figura 5.41. Relación entre los contenidos de cloruros determinados según RILEM TC 178-TMC y según IRAM 1857 Método C.....	89
Figura 5.42. Perfiles de cloruro retenido.....	91
Figura 5.43. Relación entre contenido de cloruro soluble en agua y contenido de cloruro retenido en hormigones.....	92

Figura 5.44. Relación entre D (10^{-12} m ² /s) para cloruro soluble en agua y para cloruro total.	94
Figura 5.45. Columnas en exposición.....	95
Figura 5.46. Zona de exposición.....	95
Figura 5.47. Determinaciones de potenciales de corrosión en probetas de hormigón armado H60b en ambiente marino.....	95
Figura 5.48. Potencial medio de corrosión de armaduras en H60b en ambiente marino... ..	96
Figura 5.49. Potencial medio de corrosión en H60b y temperatura ambiente.....	96
Figura 5.50. Potencial medio de corrosión en H60b y humedad relativa ambiente.	97
Figura 5.51. Potencial medio de corrosión en H60b y parámetro producto temp·HR.	97
Figura 5.52. Determinaciones de corrientes de corrosión en probetas de hormigón armado H60b en ambiente marino.	98
Figura 5.53. Potencial medio de corrosión de armaduras en H60b en ambiente marino... ..	99
Figura 5.54. Patrones de fisuración y de manchas por corrosión.....	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Características requeridas para el hormigón.	6
Tabla 1.2. Clases de exposición del hormigón armado en ambientes con cloruro [CIRSOC 201, 2005].	8
Tabla 3.1. Probabilidad de corrosión de acuerdo al potencial de corrosión.	27
Tabla 3.2. Período esperable de deterioro.	29
Tabla 4.1. Requisitos a cumplir por el cemento Pórtland Compuesto [IRAM 50000, 2000].	34
Tabla 5.1. Propiedades de los agregados utilizados.	40
Tabla 5.2. Propiedades químicas y físicas de los cementos.	40
Tabla 5.3. Parámetros de isoterma de adsorción obtenidos para 7 y 28 días.	45
Tabla 5.4. Parámetros de isoterma de fijación-adsorción a edades de 7 y 28 días.	45
Tabla 5.5. Proporciones del hormigón H60a.	49
Tabla 5.6. Parámetros ambientales de exposición series ext.	53
Tabla 5.7. Proporciones de materiales de hormigones elaborados con CPC (kg/m ³).	54
Tabla 5.8. Profundidades x_{ca} alcanzadas (cm) en atmósfera marina para concentraciones de cloruro soluble en agua de 0,01%, 0,02% y 0,03%.	61
Tabla 5.9. Profundidades x_{ca} alcanzadas (cm) para concentraciones de cloruro total de 0,01%, 0,02% y 0,03%, en hormigones H39a, H39b, H60b y H60c.	66
Tabla 5.10. Parámetros aparentes D (10 ⁻¹² m ² /s) y C _s (10 ⁻³ %) de ingreso de cloruro soluble en agua y total.	67
Tabla 5.11. Parámetro s_a (10 ⁻⁶ m/s ^{0,5}) de ingreso para concentraciones de cloruro soluble en agua de 0,01%, 0,02% y 0,03%.	68
Tabla 5.12. Parámetro s_a (10 ⁻⁶ m/s ^{0,5}) de ingreso para concentraciones de cloruro total de 0,01%, 0,02% y 0,03%.	69
Tabla 5.13. Diferencias porcentuales de D surgido de s_a y D obtenido del perfil de cloruro.	71
Tabla 5.14. Coeficientes de evolución temporal de D (10 ⁻⁸ m ² /s) y C _s (10 ⁻³ %) para H39a, H39b, H60b y H60c.	79
Tabla 5.15. Períodos de estabilización de C _s	79
Tabla 5.16. Relaciones entre difusividades de las distintas series agrupadas y la difusividad media para el conjunto (H39a, H39b, H60b y H60c) para cada período de exposición.	81
Tabla 5.17. Parámetros D (10 ⁻¹² m ² /s) y C _s (10 ⁻³ %) de ingreso en inmersión de cloruros soluble en agua y total.	84

NOTACIÓN

$\partial\phi/\partial x$	gradiente de potencial eléctrico de membrana
$\partial C/\partial t$	velocidad de incremento en el contenido del difusante
$\partial C/\partial x$	gradiente de concentraciones del difusante
$\partial C_b/\partial C_f$	capacidad de fijación de cloruro
$\partial w/\partial t$	velocidad de incremento en el contenido de solución de poros
α, β	constantes de adsorción de Freundlich
δ	densidad de la solución de poros
γ^c	actividad iónica
ϕ	potencial eléctrico intrínseco
τ_{+0}	números de transferencia catiónica
τ_{-0}	números de transferencia aniónica
a_c	constante de evolución de C_s con \sqrt{t}
A	sección transversal del hormigón
b	variable de Boltzman
C	concentración de cloruro
C_{BET}	constante de fijación de BET
C_a	concentración establecida de cloruro
C_b	cantidad de cloruro fijado o adsorbido
$C_{b(vol)}$	concentración de cloruro inmovilizado por unidad de volumen de hormigón
C_{bm}	cantidad de cloruro adsorbido en una monocapa saturada
C_f	concentración de cloruro en la solución de poros
$C_{f(vol)}$	concentración de cloruro libre por unidad de volumen de hormigón
C_s	concentración de cloruro superficial aparente
C_{sat}	concentración de cloruro de saturación
C_{sol}	concentración del solvente
C_o	concentración inicial de cloruro
C_e	concentración superficial de cloruro estabilizada
C_t	concentración de cloruro total
C_1	concentración de cloruro superficial en la capa superficial
C_2	concentración de cloruro superficial en la capa interior
$C_{(x,t)}$	concentración de cloruro a la profundidad x , en el tiempo t
D	coeficiente de difusión en régimen no estacionario
D_{ap}	coeficiente de difusión aparente
D_e	coeficiente de difusión a una temperatura T
D_i	coeficiente de difusión para un tiempo igual a un segundo
D_p	coeficiente de difusión a una temperatura T_o

D_p	coeficiente de difusión del hormigón parcialmente saturado
D_{ref}	coeficiente de difusión para un tiempo de referencia t_{ref}
D_s	coeficiente de difusión en régimen estacionario
D_{sol}	coeficiente experimental de difusión en régimen no estacionario de cloruro soluble en agua
D_{tot}	coeficiente experimental de difusión en régimen no estacionario de cloruro total
D_u	coeficiente de difusividad del hormigón afectado por la presencia de cationes y actividad iónica
D_w	función de difusividad de vapor de agua
D_1	coeficiente de difusión en la capa superficial
D_2	coeficiente de difusión en la capa interior
$D_{(t)}$	coeficiente de difusión para el tiempo t
$D \cdot \partial C / \partial x$	variación del flujo de materia con la profundidad
e	espesor de la capa superficial
E_a	energía de activación difusiva
erf	función error
f	coeficiente del efecto de la difusión de cationes sobre la difusividad de cloruro
F	constante de Faraday
HR	humedad relativa
HR_0	humedad relativa para la cual D_p tiene el valor promedio entre D_p máximo y D_p mínimo
J	flujo del difusante
k	constante de evolución de la concentración superficial
k_L	constante de Langmuir
K_τ	efecto total de potencial contra eléctrico
K_m	efecto del potencial de membrana
K_{τ^0}	diferencia entre números de transferencia aniónica y catiónica
L	espesor total de elemento a través del cual difunde el cloruro
m	coeficiente adimensional de disminución de la difusividad en el tiempo
M	masa difundida al tiempo t
n	número de monocapas adsorbidas
p	porosidad
Q	caudal de flujo de solución
R	constante universal de los gases
s	relación entre los cloruro libre y la concentración de saturación a la misma temperatura
s_a	constante de proporción entre la profundidad para la concentración C_a y \sqrt{t}
S_p	velocidad de absorción capilar
t	tiempo
T	temperatura absoluta
T_0	temperatura absoluta de referencia
t_{ref}	tiempo de referencia
U	diferencia de potencial eléctrico

\bar{v}	velocidad lineal media de flujo de solución de poros
w	contenido de solución de poros
w_l	concentración del vapor en la cara seca
w_x	concentración del vapor saturado
x	profundidad
x_m	profundidad desde la cara mojada
x_i	profundidad de la interfase seco/mojado
x_{Ca}	profundidad con concentración C_a
z	valencia iónica

NOMENCLATURA

a/c	relación agua/cemento
AFm	fase aluminio ferito
AMA	adiciones minerales activas
ARS	altamente resistente a los sulfatos
ASF	arena silíceo fina
ASG	arena silíceo gruesa
ASI	arena silíceo intermedia
CPC	cemento Pórtland Compuesto
CPN	cemento Pórtland Normal
CSH	silicato de calcio hidratado
C_3A	aluminato tricálcico
D_{atm}	coeficiente de difusión aparente en régimen no estacionario determinado en exposición atmosférica
D_{imm}	coeficiente de difusión aparente en régimen no estacionario determinado en inmersión en solución NaCl 30g/l
E_{corr}	potencial de corrosión
ESC	electrodo de sulfato de cobre
HR	humedad relativa
I_{corr}	corriente de corrosión
MRS	moderadamente resistente a los sulfatos
pH	potencial hidrógeno
PPC	piedra partida cuarcítica
PPG	piedra partida granítica
R_p	resistencia de polarización
TMA	tamaño máximo de agregado

INTRODUCCIÓN

La corrosión de las armaduras empotradas en el hormigón es la patología más habitualmente encontrada en las estructuras de hormigón armado. Es también responsable de graves deterioros que se producen en las mismas. El grado de protección de las armaduras frente a la corrosión es definido por la calidad y el espesor del hormigón de recubrimiento. Este nivel de protección determina el período de vida útil de la estructura respecto a la corrosión de armaduras. Con procesos avanzados de corrosión se produce un deterioro que afecta a la seguridad y estabilidad de las estructuras. La falta de consideración de la agresividad del medio durante el proyecto de la obra conduce con el tiempo a un incremento en los costos debido a frecuentes reparaciones para preservar los niveles de seguridad y servicio.

En las estructuras de hormigón armado ubicadas en atmósferas marinas, el cloruro es responsable del fenómeno de corrosión localizada de las barras de acero. El cloruro puede ser incorporado al hormigón durante la etapa de elaboración con alguno de los materiales componentes, o bien ingresar por diferentes procesos como el de difusión, permeabilidad o capilaridad cuando el material se encuentra expuesto a atmósferas, aguas o suelos húmedos que lo contengan. El porcentaje de cloruro que pueden incorporar los materiales constituyentes, en particular los agregados y aditivos, puede ser controlado mediante ensayos previos para determinar el contenido del ión en los mismos. En el caso de la penetración al hormigón endurecido por cualquiera de los procesos mencionados, debe procurarse una estructura poco porosa y con baja conectividad. El picado, una forma localizada de corrosión, se produce cuando se alcanza un contenido umbral de cloruro en la superficie del acero.

Así, surge la necesidad de profundizar el conocimiento de los mecanismos de ingreso de cloruro al hormigón endurecido, y del desarrollo de tecnologías para incrementar la vida útil de las estructuras en servicio extendiendo el denominado período de iniciación. Entre los factores de interés se encuentra la influencia del transcurso del tiempo y la capacidad de retención de cloruro por parte de la matriz cementicia. Ambos factores son capaces de producir un cierto retardo en el ingreso de cloruro en el material poroso, en tanto su estructura evoluciona e interactúa con los iones que ingresan. En el caso del cloruro incorporado durante la etapa de elaboración del hormigón, también es de interés el porcentaje de cloruro que queda fijo en la estructura interna del hormigón y aquel otro disponible para generar los procesos corrosivos.

En Argentina, el problema de corrosión por cloruro del hormigón armado se presenta principalmente en el ámbito de la costa marina de la Provincia de Buenos Aires. Esto sucede mayormente por condiciones climáticas y demográficas. La distribución po-

blacional y de infraestructura costera se concentra principalmente en la zona bonaerense, mientras que la costa patagónica presenta un volumen mucho menor. Pero son principalmente la dirección de incidencia de los vientos, las precipitaciones y la humedad relativa, los que marcan las diferencias entre estas dos zonas. En la zona Patagónica, los vientos predominantes provienen del continente con dirección hacia el mar, y las precipitaciones y la humedad relativa son bajas. Estas condiciones no favorecen el depósito superficial de cloruro ni la corrosión. En cambio, las condiciones climáticas en la zona Bonaerense, con precipitaciones y humedad relativa más altas y vientos en parte soplando desde el mar hacia el continente, son más desfavorables respecto a la durabilidad del hormigón armado en el sentido mencionado.

La localización particular del problema hace conveniente abordar el estudio del tema considerando los materiales utilizados en la zona Bonaerense. Un hecho específicamente importante es la evolución de los cementos en el mercado, y en particular el desarrollo del Cemento Pórtland Compuesto (CPC), desplazando en los últimos años al tradicional Cemento Pórtland Normal. El CPC que habitualmente se utiliza en la zona bonaerense es un cemento adicionado ternario que se produce generalmente con *filler* calcáreo y escoria de alto horno. Por ello, de la conjugación de las condiciones ambientales y materiales disponibles surge el interés de un estudio local respecto al ingreso de cloruros en el hormigón.

Actualmente, la comercialización de cementos con adiciones como el CPC cuenta con experiencia limitada respecto al comportamiento de estructuras de avanzada edad. Aunque estudios de laboratorio ofrecen amplias bases de análisis e interpretación del desempeño del hormigón, la respuesta del material expuesto a ambientes marinos naturales puede ofrecer nuevos elementos para predecir el comportamiento de una estructura.

OBJETIVOS

El objetivo inicial de esta Tesis es abordar los mecanismos de ingreso de cloruro en hormigón expuesto en atmósfera marina, en un análisis en conjunto con condiciones locales. Este análisis teórico presenta avances en cuanto a la aplicación de la Segunda Ley de Fick en el ingreso de cloruro en hormigón, y pretende además introducir herramientas que se corresponden mejor con el proceso de transporte estudiado. Asimismo, se busca establecer condiciones para evaluar el comportamiento del hormigón respecto al ingreso de cloruro, aplicables a hormigones elaborados con cemento Pórtland Compuesto comercializado en el ámbito de la provincia de Buenos Aires.

Seguidamente y desde una visión más específica, los objetivos tienden a evaluar la velocidad de penetración de cloruro en hormigón con cemento Pórtland Compuesto expuesto en inmersión y en atmósfera natural marina, habiéndose considerado como variables tecnológicas a la relación a/c, el tratamiento de curado y el tamaño máximo de agregados gruesos.

Los estudios experimentales se enfocan en el análisis de los efectos del transcurso del tiempo y de la capacidad de retención de cloruros respecto a la penetración de cloruro en el hormigón.

Capítulo 1. VIDA ÚTIL DE ESTRUCTURAS EN AMBIENTE MARINO

1.1. Procesos de deterioro por corrosión localizada

La vida útil de una estructura respecto a la degradación de los materiales puede ser estimada mediante la aplicación del modelo propuesto por Tuutti [Tuutti 1982].

La vida útil estipulada durante el proyecto de la estructura es el período en el cual deben cumplirse los requerimientos de servicio con un nivel superior al mínimo aceptable respecto a seguridad, confort y estética. Para ello deben considerarse las condiciones de exposición a las que la estructura va a estar expuesta. En el caso de ambiente marino, en Argentina se estipulan límites restrictivos para el hormigón de recubrimiento de estructuras de hormigón armado y/o pretensado, referidos en la Tabla 1.1 [CIRSOC 201, 2005]. Este criterio contempla una vida útil estipulada de 50 años, siempre que se controle la fisuración, se respeten los recubrimientos mínimos y se coloque, compacte y cure al hormigón adecuadamente. Este enfoque resulta ampliamente aceptable, pero tiene ciertas limitaciones respecto a la exactitud del período de vida proyectado [Rostam 2000], debido a que con la clasificación general de ambientes y parámetros prescriptivos no es posible considerar a todas las variables intervinientes. Los parámetros son definidos cualitativamente, y para el cálculo de la vida útil es necesaria su cuantificación [Anoop *et al.* 2002]. Algunas de estas variables, entre las referidas al período requerido para la despasivación de las armaduras, se describen en capítulos posteriores.

Es posible que durante el proyecto de la estructura se hayan visto desatendidas solicitudes ambientales, o bien puede ser que estas fueran desconocidas o no se presentarían al momento de la construcción o proyecto. Esto conduciría a que el período de vida útil real sea menor al estipulado, cuando se presenta tempranamente alguna patología en la estructura y disminuye su nivel de comportamiento.

El deterioro de una estructura de hormigón armado debido a la corrosión de armaduras se manifiesta por diversos mecanismos de trascendencia creciente [Tuutti 1982, Rostam 2000], mostrados en la Figura 1.1. Inicialmente las armaduras se encuentran pasivas dentro del hormigón, hasta que el proceso de corrosión se inicia con la despasivación de las mismas, perdiéndose la protección química frente a la corrosión. Existen dos factores singulares de la corrosión de las armaduras en el hormigón. El primero es que el líquido de poro es estático y no existen mecanismos de transporte que retiren a los óxidos de la superficie del acero. Esto permite la formación de depósitos en la interfase acero/hormigón. El segundo aspecto es que el óxido no es denso, adquiriendo un gran volumen.

Tabla 1.1. Características requeridas para el hormigón.

Parámetros respecto al material		Tipos de exposición				
		M1	M2 aire	M2 sum	M3	CL
máxima razón a/c		0,50	0,45		0,40	0,45
mínima resistencia especificada (MPa)	Armado	30	35		40	35
	Pretensado	35	40		45	40
tipo de cemento		-	-		MRS o CPN + AMA (exp.<0,1 a 6m) o CPN (C ₃ A<8% y AMA<5%)	-
Absorción capilar máxima (g/m s ^{1/2})						4,0
Contenido mínimo de cemento (kg/m ³)	Recub. < 10 cm					280
	Recub. ≥ 10 cm					200
suma de contenidos de cloruro soluble en agua de constituyentes respecto al hormigón resultante (% en masa del cemento)	Armado, curado normal					0,15
	Armado, curado a vapor					0,10
	Pretensado					0,06

Referencia:

MRS: Moderadamente Resistente a los Sulfatos

AMA: Adiciones Minerales Activas

CPN: Cemento Pórtland Normal

C₃A: Aluminato tricálcico

M1, M2 aire, M2 sum, M3 CL: ver Tabla1.2.

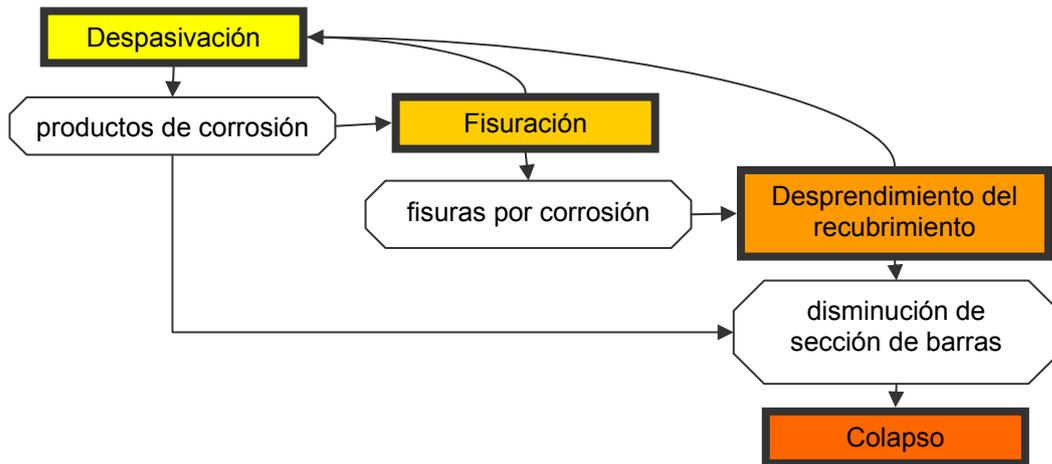


Figura 1.1. Deterioro del hormigón armado por corrosión de armaduras.

Comenzado el deterioro a una velocidad apreciable, un volumen suficiente de productos de corrosión conduce a la fisuración del hormigón de recubrimiento, perdiéndose la protección física frente al exterior. Si la fisuración avanza sin control, comienza el desprendimiento del recubrimiento y las armaduras se ven más expuestas al medio. Finalmente, ya sea por la pérdida de adherencia entre acero y hormigón o por la pérdida de

sección de las armaduras, se produce el colapso de la estructura. Como referencia, generalmente se concibe como límite mínimo del nivel de comportamiento a aquel que produce una fisuración generalizada [CONTECVET 2001, REHABCON 2004].

Se establecen entonces dos períodos de desarrollo del proceso comprendidos dentro de la vida útil [Tuutti 1982], uno de iniciación y otro de propagación (Figura 1.2). El período de iniciación es el tiempo de incubación de las condiciones necesarias para el comienzo de la degradación. El período de propagación es el tiempo transcurrido entre el inicio del proceso y el momento en el cual el grado de deterioro de la estructura es tal que no cumple con las condiciones de servicio mínimas requeridas. En general, se concibe como período de iniciación a aquel que se requiere para la despasivación de las armaduras, mientras que los mecanismos de fisuración y desprendimiento del recubrimiento se conciben dentro del período de propagación [Tuutti 1982, DURAR 1998, Rostam 2000].

Los factores que influyen en la duración del período de iniciación pueden ser internos o externos. Los factores internos se relacionan principalmente con las características del hormigón de recubrimiento. Entre ellos, los de mayor importancia son los que determinan la resistencia del material al transporte de materia por su estructura: porosidad de la matriz cementicia [Collepari *et al.* 1970, Monosi *et al.* 1989] (determinada por la relación agua/cemento, el grado de compactación y el curado utilizado), contenido y tipo de cemento [Collepari *et al.* 1970, Glass y Buenfeld 2000], calidad de la interfase matriz-agregado [Delagrave *et al.* 1997b], y porosidad de los agregados [Fernández Luco 2001]. Los factores externos están determinados por la agresividad del medio [Sandberg *et al.* 1998, Traversa 2001, Andrade *et al.* 2002, Traversa y Di Maio 2002, Di Maio *et al.* 2004], caracterizada por temperatura media y humedad relativa, condición de los vientos y precipitaciones, distancia y altura respecto al nivel del mar (en el caso de ambiente marino). También, debe considerarse que si existen películas protectoras o revestimientos sobre la estructura de hormigón armado, el grado de exposición disminuye al no haber un contacto directo con el medio [Di Maio *et al.* 2000].

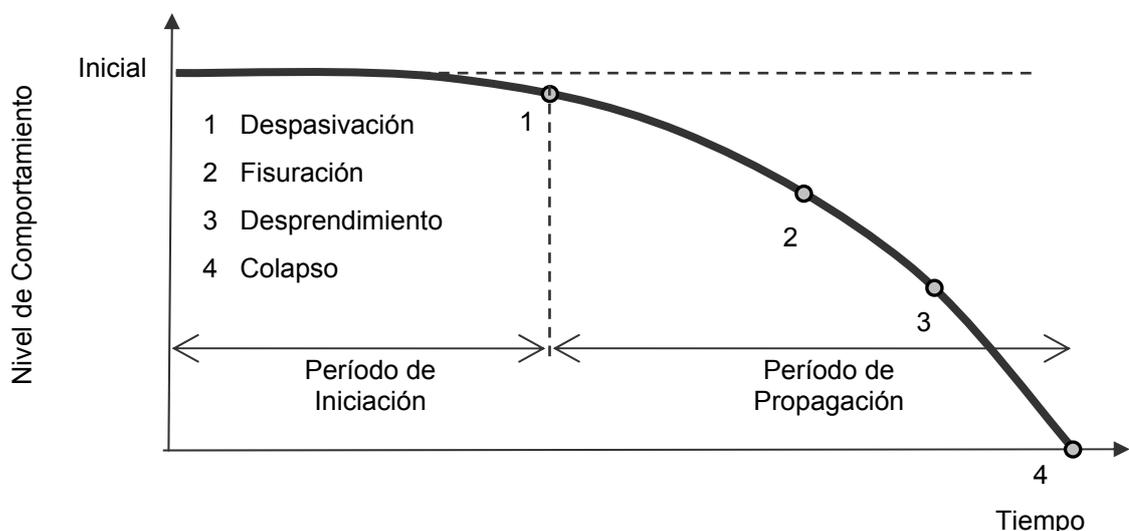


Figura 1.2. Evolución de la corrosión de armaduras en hormigón armado [Rostam 2000].

1.2. Solicitud ambiental marina

El ambiente con cloruro es considerado como severo desde el punto de vista de la durabilidad del hormigón armado, ya que las sales presentes en el agua y en la atmósfera que rodea a las estructuras interactúan con el hormigón y con las armaduras. El grado de exposición al medio con cloruro puede ser variado, y es posible hacer una clasificación de acuerdo al tipo de medio (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Clases de exposición del hormigón armado en ambientes con cloruro [CIRSOC 201, 2005].

Designación	Clase	Subclase	Descripción del medio ambiente	Ejemplos ilustrativos de estructuras donde se pueden dar las clases de exposición
C L		Húmedo o sumergido, con cloruro de origen diferente del medio marino	Superficies de hormigón expuestas al rociado o la fluctuación del nivel de agua con cloruro Hormigón expuesto a aguas naturales contaminadas por desagües industriales	Piletas de natación sin revestir. Fundaciones en contacto con aguas subterráneas Cisternas en plantas potabilizadoras Elementos de puentes
M 1		Al aire	A más de 1km de la línea de marea alta y en contacto eventual con aire saturado de sales.	Construcciones alejadas de la costa pero en la zona de influencia de los vientos cargados de sales marinas (*).
M 2	Marino	Al aire	A menos de 1km de la línea de marea alta y contacto permanente o frecuente con aire saturado con sales	Construcciones próximas a la costa.
		Sumergidos	Sumergidos en agua de mar, por debajo del nivel mínimo de mareas.	Estructuras de defensas costeras Fundaciones y elementos sumergidos de puentes y edificios en el mar
M 3		Sumergidos	En la zona de fluctuación de mareas o expuesto a salpicaduras del mar	Estructuras de defensas costeras, fundaciones y elementos de puentes y edificios

(*) La distancia máxima depende de la dirección de los vientos predominantes. Cuando ellos provengan del mar, como ocurre en la mayor parte del litoral de la Provincia de Buenos Aires, esta zona está entre 1km y 10km En la mayor parte de la Patagonia esta zona es inexistente. El Director del Proyecto deberá acotar los límites de aplicación de esta zona de agresividad.

En un análisis más extenso, las condiciones climáticas pueden ser estudiadas en distintos niveles de extensión, definiéndose condiciones macroclimáticas, mesoclimáticas y microclimáticas. Las condiciones macroclimáticas son características del territorio en el que se implanta la estructura, incluye a la humedad relativa, la temperatura, las precipita-

ciones y los vientos. Las mesoclimáticas son propias de la estructura: altura respecto al nivel del mar, distancia a la costa. Las condiciones macro y mesoclimáticas están implicadas conceptualmente en la clasificación de la Tabla 1.2. Finalmente, las microclimáticas se definen específicamente para las superficies de cada elemento estructural, quedando establecidas de acuerdo a la frontalidad de vientos, radiación solar, la orientación de la superficie, su verticalidad y planicidad [Nilsson 1996, Lindvall 2003, Isgor y Razaqpur 2006]. Las condiciones microclimáticas afectan distintamente la durabilidad de cada elemento particular de una estructura [Di Maio *et al.* 2000].

En ambiente marino, el ingreso de cloruro produce eventualmente la despasivación localizada de las armaduras de acero (picado). Esto sucede cuando se alcanza una concentración límite (umbral) de este anión en la solución de poros en contacto con la película pasiva. Si los materiales constituyentes del hormigón no tienen un contenido de cloruro suficiente para alcanzar este límite, el picado se iniciará recién cuando el cloruro que ingresa desde el medio externo llegue a las armaduras en cantidad suficiente.

La corrosión de armaduras debido al cloruro se presenta como de gran riesgo antes de que se desarrolle en forma generalizada [Okada y Miyagama 1980], sin que se haya alcanzado el desarrollo de fisuras por corrosión. En procesos de picado, el volumen de productos de corrosión no es grande y la fisuración del recubrimiento no se da en un período inmediato, sino que se requiere un contenido aún mayor de cloruro. De esta forma, la afectación local avanzada puede disminuir sensiblemente la sección resistente de las armaduras sin síntomas externos. Esto resulta especialmente peligroso en el caso del hormigón pretensado [DURAR 1998, Cordero 2005].

Con las armaduras inicialmente pasivas y dadas las condiciones climáticas y ambientales de exposición, el tiempo requerido para alcanzar el contenido límite de cloruro en la proximidad de las armaduras (período de iniciación) depende en gran medida de la resistencia al ingreso de cloruro del hormigón de recubrimiento. Lo habitual es definir a esta resistencia de acuerdo al denominado coeficiente de difusión aparente de cloruro [Collepari *et al.* 1970], D_{ap} , que establece la mayor o menor velocidad con la que ingresan los iones. Pocas veces el análisis implica el emplazamiento y los aspectos geométricos de la estructura [Nilsson 1996, Lindvall 2003], siendo que éstos determinan la afectación de la estructura y de cada elemento estructural en particular de acuerdo a su entorno.

Capítulo 2. INGRESO DE CLORURO

El ingreso de iones cloruro en el hormigón endurecido puede producirse por diversos mecanismos, como ser absorción, permeabilidad, difusión y migración. En el hormigón sometido a exposición atmosférica, la penetración de cloruro se produce por un efecto combinado de los mecanismos mencionados. El ingreso se desarrolla a través de la solución en la red de poros. Por lo tanto, el factor determinante de la velocidad de ingreso de cloruro en el hormigón es su estructura porosa [Collepari *et al.* 1972, Saetta *et al.* 1993, Chatterji 1994], definida principalmente por el volumen total de vacíos, la distribución de tamaños y la conectividad de los poros. Dado que el transporte de iones se produce a través de la solución de poro del hormigón, cuando la saturación no es completa, el cloruro ingresa solamente a través de la fracción de poros ocupada por solución.

Por lo dicho, resulta natural que este proceso se encuentre afectado por la relación agua/cemento (a/c) y el tipo de curado [Monosi *et al.* 1989, Chatterji 1994, Gharaibeh y Hanai 2000], la exudación y la altura del elemento estructural [Sandberg *et al.* 1998, Traversa *et al.* 2003]. La permeabilidad del hormigón disminuye en forma exponencial con la relación a/c . Esta relación a/c define la porosidad conectada del hormigón, y por lo tanto su permeabilidad y también su difusividad. En un sólido poroso, la difusividad no depende del tamaño de poros, pero en el hormigón, a pesar de que los poros de gel de silicato de calcio hidratado (CSH) se encuentran interconectados y conectan entre sí a los poros más grandes, el efecto de la tortuosidad retarda fuertemente los fenómenos difusivos a través de los poros de CSH y el transporte por esta fase es despreciable [Atkinson y Nickerson 1984]. En definitiva, la difusividad disminuye en forma exponencial y con una amplitud análoga a la de la permeabilidad [Fernández Luco 2001].

Este capítulo presenta una recopilación de modelos analíticos del ingreso de cloruro para determinar la velocidad de transporte de los mismos. Se tratan temas de difusión, fijación, convección y migración por potenciales intrínsecos.

2.1. Difusión

Habitualmente, el estudio del ingreso de cloruro se realiza mediante el análisis progresivo del contenido de cloruro a profundidades crecientes desde la superficie expuesta. Estos perfiles de ingreso de cloruro resultantes suelen ser modelados con la segunda ley de Fick, que se aplica para regímenes difusivos no estacionarios, es decir, cuando la concentración del difusante en las distintas profundidades varía en el tiempo.

La difusión es un proceso de transporte de materia a través de su movimiento molecular aleatorio que tiende a homogeneizar la concentración en los distintos puntos del sistema, originando una transferencia neta de materia desde las zonas de menor concentración de la especie hacia las de mayor concentración.

2.1.1. Primera ley de Fick

[Shewmon 1963]

Primero consideremos el régimen estacionario. En un sistema inhomogéneo la materia fluye de manera tal que decrecen los gradientes de concentración. Si se permite el suficiente tiempo, el sistema se hace homogéneo y el flujo neto de materia cesa. La ecuación de flujo para régimen estacionario define al flujo a través de un plano dado en forma proporcional al gradiente de concentraciones a través de este plano. Tomando un eje x , paralelo al gradiente de concentraciones del difusante ($\partial C/\partial x$), el flujo en la dirección del gradiente (J) está dado por la Ecuación 2.1 (Primera Ley de Fick).

$$J = -D_s \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

La constante de proporcionalidad D_s es denominada coeficiente de difusión en régimen estacionario o simplemente difusividad estacionaria. La Primera Ley de Fick representa de hecho que el flujo tiende a cero cuando el gradiente de concentraciones se anula. En sólidos, la experimentación demuestra que D_s (o la relación equivalente de $-J$ con respecto a $\partial C/\partial x$) es independiente del valor de $\partial C/\partial x$. En la Ecuación 2.1, el signo negativo responde a que el flujo es en sentido contrario al del gradiente de concentraciones.

2.1.2. Segunda ley de Fick

Si la concentración en algún punto del sistema varía en el tiempo, la Ecuación 2.1 continúa siendo válida para un tiempo dado. Pero, la evaluación de la variación de la concentración en el tiempo requiere analizar una ecuación diferencial de segundo grado. Así, cuando las condiciones de transporte por difusión son no estacionarias se utiliza la Segunda Ley de Fick, Ecuación 2.2.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.2)$$

Según esta ley, la velocidad de incremento en el contenido del difusante en el interior del cuerpo ($\partial C/\partial t$) es proporcional a la variación del flujo de materia que existe en ese punto ($D \cdot \partial C/\partial x$). Entonces, el transporte de materia se produce debido al gradiente de concentraciones ($\partial C/\partial x$) que existe entre el interior y la superficie del cuerpo [Cranck 1956].

La solución de la Ecuación 2.2 más divulgada considera, en forma simplificada, que el coeficiente de difusión en régimen no estacionario (D) es independiente de la profundidad x (material homogéneo) y del tiempo (difusividad permanente), y que la concentración superficial (C_s) también se mantiene constante en el tiempo. Esta solución, obtenida mediante transformada de Laplace, es la Ecuación 2.4 [Crank 1956], resuelta para transporte lineal en un medio semi infinito, con las condiciones iniciales y de borde expresadas en la Ecuación 2.3.

$$C_{(0,t)} = C_s \quad t \geq 0 \quad (2.3)$$

$$C_{(x,0)} = 0 \quad x > 0$$

$$C_{(x,t)} = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right) \quad (2.4)$$

donde

$C_{(x,t)}$	concentración a la profundidad x , en el tiempo t	erf	función error
C_s	concentración superficial aparente al tiempo t	x	profundidad
D	coeficiente de difusión en régimen no estacionario	t	tiempo

Si el hormigón tiene en su masa una concentración inicial de cloruro $C_{(x,0)} = C_o$, la solución a la Segunda Ley de Fick resulta la Ecuación 2.5.

$$C_{(x,t)} = C_o + (C_s - C_o) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right) \quad (2.5)$$

Una forma simplificada de la Ecuación 2.4 se obtiene analizando una concentración determinada (C_a), y haciendo:

$$2\sqrt{D} \cdot \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{C_a}{C_s} \right) = s_a \quad (2.6)$$

Donde erf^{-1} se define según:

$$x = \operatorname{erf}(\operatorname{erf}^{-1}(x)) \quad (2.7)$$

Para calcular $\operatorname{erf}^{-1}(x)$ se puede utilizar 2.8 [Carlitz 1963].

$$\operatorname{erf}^{-1}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{c_k}{2k+1} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} x \right)^{2k+1} \quad (2.8)$$

Donde $c_0=1$, y:

$$c_k = \sum_{m=0}^{k-1} \frac{c_m c_{k-1-m}}{(m+1)(2m+1)} \quad (2.9)$$

De manera que la expansión en serie resulta:

$$\operatorname{erf}^{-1}(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \left(x + \frac{\pi}{12} x^3 + \frac{7\pi^2}{480} x^5 + \frac{127\pi^3}{40320} x^7 + \frac{4369\pi^4}{5806080} x^9 + \frac{34807\pi^5}{182476800} x^{11} + \dots \right) \quad (2.10)$$

Se obtiene entonces la Ecuación 2.11 [Collepari *et al.* 1970], donde x_{Ca} es la profundidad correspondiente a C_a . Esta expresión ha sido también ampliamente divulgada y es aplicable al método experimental colorimétrico de medición de la velocidad de ingreso de cloruro [Collepari *et al.* 1970].

$$x_{Ca} = s_a \cdot \sqrt{t} \quad (2.11)$$

La Ecuación 2.11 es equivalente a la Ecuación 2.4 desde el punto de vista físico, pero experimentalmente resulta más inexacta la determinación de la profundidad x_{Ca} en comparación con la determinación del perfil completo de cloruro en distintas profundidades. Por ello, la aplicación práctica de la Ecuación 2.11 resulta menos fiable que la de la Ecuación 2.4 [Castellote y Andrade 2006].

Como se dijo, las condiciones de borde utilizadas para las soluciones presentadas son que el material es homogéneo (D no es función de x) y se encuentra saturado, la difusividad y la concentración superficial no varían en el tiempo, la concentración inicial en el interior es nula en todo el material (excepto en la Ecuación 2.5), y no existe interacción con otras especies iónicas. Estas simplificaciones pueden conducir a errores cuando se estima el período de iniciación de la corrosión por cloruro en una estructura de hormigón armado [Mangat y Molloy 1994, Chatterji 1995]. Las aplicaciones de las Ecuaciones 2.4, 2.5 o 2.11 en el análisis del ingreso de cloruro en el hormigón resultan empíricas debido a que las condiciones de borde mencionadas no son fidedignas. Esto conduce a errores al aplicar estas expresiones para el análisis de perfiles de ingreso de cloruro, que se ven magnificados cuanto mayor es el período de extrapolación [Mangat y Molloy 1994, Poulsen 1997].

Uno de los aspectos de mayor relevancia en cuanto a la predicción del período de iniciación de la corrosión en hormigón armado, que no está contemplado en las Ecuaciones 2.4, 2.5 y 2.6, es la dependencia de D de la variable tiempo [Saetta *et al.* 1993, Mangat y Molloy 1994, Maage *et al.* 1996, Traversa y Di Maio 2002, Stanish y Thomas 2003]. Este es un hecho enteramente aceptado. El coeficiente de difusión de cloruro en hormigón también depende de la concentración superficial de cloruro [Chatterji 1994, Tang 1999], de las características físicoquímicas de la solución salina exterior [Zhang y Gjørsv 1996, Lindvall 2003] y de la fricción con otras especies iónicas difusantes [Chatterji 1995, Truc *et al.* 2000, Sugiyama *et al.* 2003].

Adicionalmente, el transporte de materia se produce en forma heterogénea en el hormigón, ya que la interfase matriz-agregado se manifiesta como una vía preferencial para el movimiento de iones [Halamickova 1995, Delagrave *et al.* 1997b, Caré 2003], afectada principalmente por la distribución local de poros. A escala relativa, esto no siempre puede ser obviado, teniendo en cuenta los espesores usuales de recubrimiento. Existe también otro efecto debido a la incorporación de los agregados en la pasta de cemento opuesto al primero y beneficioso, como es el aumento de la tortuosidad de la red de poros [Delagrave *et al.* 1997b], el cual disminuye la velocidad de ingreso. El efecto ponderado de los agregados queda definido de acuerdo a la calidad de la interfase lograda.

Debe mencionarse también que la predicción del tiempo que tomará la despasivación por picado de las armaduras de una estructura en ambiente marino no puede basarse solamente en la difusividad del hormigón. Se comete un error importante si no se tienen en cuenta las características del medio (temperatura, humedad relativa, concentración de cloruro en el ambiente) [Saetta *et al.* 1993, Chatterji 1995, Boddy *et al.* 1999, Lindvall 2003, Nielsen y Geiker 2003] y la capacidad de inmovilización de cloruro por parte de los hidratos del cemento [Glass y Buenfeld 2000, Sugiyama *et al.* 2003].

Otro aspecto en cuanto a la penetración de cloruro en exposición atmosférica es que debe tenerse en cuenta que en el hormigón parcialmente saturado sólo la fracción del volumen de poros ocupada por solución es el medio a través del cual los iones ingresan y este contenido de solución de poro es afectado por las condiciones climáticas.

En cuanto a la inmovilización de cloruro de la matriz cementicia, sus efectos conducen a que el balance de masa de la segunda Ley de Fick no se cumpla estrictamente. En una sección transversal, una fracción del total de cloruro ingresante quedará inmovilizada en la matriz y el resto permanecerá libre para continuar difundiendo. Por ello, sin hacer una distinción entre el cloruro libre y el fijo, la aplicación experimental de la Ecuación 2.4 resulta en un coeficiente D de tipo aparente (y habitualmente es reemplazado por D_{ap}) [Atkinson y Nickerson 1984, Andrade 1993]. En este caso, el coeficiente de difusión efectivo es el resultante de la primera ley de Fick (D_s).

2.2. Variable tiempo

La dependencia temporal de D en el hormigón surge mayormente por la evolución de la hidratación del cemento y el efecto de adiciones minerales activas [Mangat y Molloy 1994, Halamickova 1995, Boddy *et al.* 1999, Martín Pérez 1999], variando con el tiempo según la ley empírica de la Ecuación 2.12 [Mangat y Molloy 1994]:

$$D_{(t)} = D_{ref} \left(\frac{t_{ref}}{t} \right)^m \quad (2.12)$$

Donde $D_{(t)}$ es el coeficiente de difusión para el tiempo t , D_{ref} es el coeficiente de difusión para un tiempo de referencia t_{ref} , y m es un coeficiente adimensional. Ya que $D_{(t)}$ disminuye en el tiempo [Mangat y Molloy 1994, Stanish y Thomas 2003], m debe ser mayor que cero. Al considerar coeficientes de difusión instantáneos, m podría tomar valores mayores a uno, surgidos de la comparación de perfiles medidos en distintos períodos de exposición. Sin embargo, para estimar perfiles futuros extrapolándose mediciones de acuerdo a un D medio del período analizado que pueda ser utilizado en la Ecuación 2.4, no pueden tomarse valores de m mayores a uno. Esto produce un efecto de auto bloqueo aparente [Stanish y Thomas 2003], resultando contradictorio con el régimen de ingreso no estacionario. Si m es mayor a 1, para un período futuro dado, el perfil de cloruro deja de evolucionar, y esto no sucede en la realidad. Finalmente, el valor del coeficiente debe ser $0 < m < 1$.

La Ecuación 2.12 puede simplificarse como la Ecuación 2.13 si $t_{ref} = 1s$, y t se expresa también en segundos.

$$D_{(t)} = D_i \cdot t^{-m} \quad (2.13)$$

Donde D_i es un factor equivalente al coeficiente de difusión correspondiente a un tiempo igual a un segundo en $[m^2/s]$, y $D_{(t)}$ está dado también en $[m^2/s]$.

El valor de m depende fundamentalmente del tipo de cemento y del uso de adiciones minerales [Boddy *et al.* 1999, Martín Pérez 1999]. Hormigones con cemento Portland Normal sin adiciones presentan valores de m del orden de 0,2-0,3, mientras que hormigones con ceniza volante o escoria poseen valores más altos (0,6-1,0), debido a la acción puzolánica o autocementante de estas adiciones.

Es matemáticamente contradictorio introducir un coeficiente de difusión variable en el tiempo en la Ecuación 2.4, ya que ésta fue deducida para D constante [Stanish y Thomas 2003], de manera que o el tratamiento de m se hace en forma separada, o se resuelve la ecuación diferencial con otras condiciones de borde.

Además de considerar una difusividad variable, es necesario analizar la evolución de C_s en el tiempo.

La concentración C_s varía inicialmente y tiende a una constante para edades no muy avanzadas (se han propuesto tiempos de estabilización de 6 meses [Maruya *et al.* 2003] y de 10 meses [Mangat y Molloy 1994]). La ley de variación de C_s con el tiempo no está bien definida, siendo las propuestas más aceptadas para definirla las Ecuaciones 2.14 y 2.15 [Weyers *et al.* 1994, Poulsen 1997, Kassir y Ghosn 2002], aunque existen algunas objeciones acerca de su validez [Andrade *et al.* 1997].

$$C_s = a_c \cdot \sqrt{t} \quad (2.14)$$

$$C_s = C_e \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (2.15)$$

Donde a_c , C_e y k son constantes.

El efecto de la variación de la concentración superficial puede observarse en la evolución de curvas de masa difundida (M) por densidad de concentración superficial (C_s ó k/D), en función de $\sqrt{D \cdot t}$. Como ejemplo, en la Figura 2.1 se muestran las curvas correspondientes a C_s según las Ecuaciones 2.3 y 2.14. Esto influye notoriamente en el período de iniciación del picado, y por lo tanto es necesario incorporar la variación de la concentración superficial de cloruro a fin de simular adecuadamente el transporte real de cloruro [Oliveira Andrade 2001].

Otra ley propuesta surge de un extenso análisis teórico y experimental [Tang 1999], que puede simplificarse en la Ecuación 2.16 al introducir la Ecuación 2.13 en ella.

$$C_s = C_{sol} \left(\frac{1 - 2f}{D_u \cdot t^{-m} - 2} - f \right) \quad (2.16)$$

Donde C_{sol} es la concentración del solvente, f es un coeficiente que representa el efecto de la difusión de cationes sobre la difusión del cloruro; y D_u depende de la difusividad del hormigón, del efecto de los cationes y de la actividad iónica.

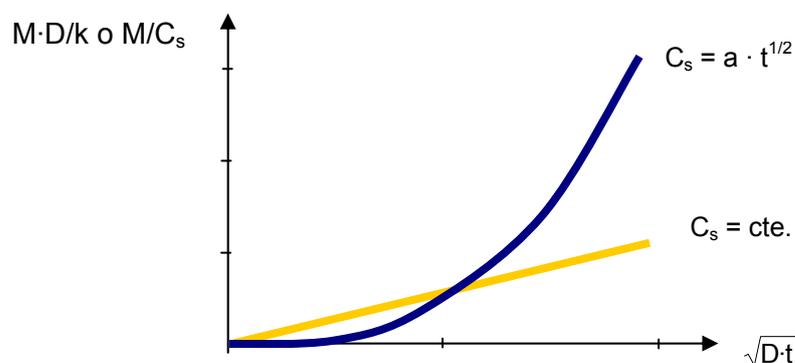


Figura 2.1. Curvas de absorción para concentración superficial constante y concentración superficial variable en un medio semi infinito [Cranck 1956].

2.3. Fijación y adsorción de cloruro

La matriz cementicia posee la capacidad de inmovilizar cierta proporción del cloruro que ingresa. Esto es importante ya que es el cloruro libre el que resulta perjudicial respecto a la durabilidad de las armaduras de acero dispuestas en el interior del hormigón. La capacidad de inmovilización o retención de cloruro presenta una dependencia no lineal de la concentración total, influenciada principalmente por el grado de hidratación del cemento [Tang y Nilsson 1993] y formación tardía de productos de hidratación [Delagrave *et al.* 1997a]. Así, resulta de suma importancia la edad de la muestra al momento de analizar sus características de fijación y adsorción.

La relación entre cloruro fijo y libre no es permanente, ya que además de depender del contenido de cloruro fijado, también influyen el pH del medio [Glass *et al.* 2000] (más exactamente es la cantidad de iones hidroxilos libres [Tritthart 1989]), la temperatura, la humedad relativa y la presencia de otros aniones.

Gran parte del cloruro adsorbido y/o fijado es liberado debido a la carbonatación del hormigón [Tuutti 1982, Neville 1995]. El cloruro es desplazado de las fases AFm y devuelto a solución al formarse carboaluminatos.

Los modelos de ingreso de cloruro son significativamente dependientes de la relación de fijación/adsorción asumida entre el cloruro libre en la solución de poros del hormigón y el cloruro retenido en los productos de hidratación [Martín Pérez 1999].

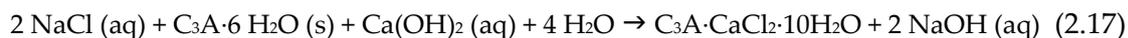
En efecto, la fijación y adsorción de cloruro en el hormigón reduce la cantidad de cloruro libre, y su influencia sobre el inicio de la corrosión es doble [Nilsson *et al.* 1996]: 1)

la velocidad del transporte iónico en el hormigón se reduce; y 2) la cantidad de cloruro libre que se acumula en la superficie del acero de refuerzo y propician el picado es menor.

El cloruro puede ser fijado químicamente o ser adsorbido en la superficie de los productos de hidratación del cemento. La fijación química de cloruro está determinada principalmente por el contenido de fase alúmino ferrito (AFm) [Biczok 1972, Rasheeduzzafar 1991, Delagrave *et al.* 1997a], mientras que la adsorción de cloruro se produce primordialmente sobre el CSH [Tang y Nilsson 1993, Delagrave *et al.* 1997a]. El contenido de AFm tiene una pequeña influencia en la inmovilización del cloruro incorporado una vez alcanzado un grado de hidratación equivalente a 48 horas de curado húmedo [Arya *et al.* 1990], exceptuando a los hidratos aportados tardíamente por adiciones minerales como la escoria de alto horno. Estas adiciones incrementan la capacidad de fijación de cloruro a medida que se produce la reacción puzolánica.

El cloruro se fija químicamente en los productos de hidratación mediante uniones químicas de mayor energía y con diferentes rangos de saturación a los de adsorción. Cuando el cloruro está presente durante la hidratación del cemento, es incorporado en los hidratos. Se debe tener en cuenta que la fijación de cloruro mediante reacciones químicas es irreversible, al contrario de la adsorción superficial.

La fijación química de cloruro por parte del cemento conduce principalmente a la formación de sales de Friedel (Ecuación 2.17), de Kuzel, y oxicloruro de calcio. La cantidad de cloruro fijado disminuye en gran proporción en presencia de sulfatos [Ehtesham Hussain y Rasheduzzafar 1994, Irassar 2001,], sin importar si éstos provienen del cemento o del medio. El cloruro forma con el aluminato tricálcico (C₃A) compuestos menos estables que los formados por el sulfato (ettringita, yeso, thaumasita). La intrusión de sulfatos en el hormigón endurecido puede desplazar a los iones cloruro de los productos de hidratación debido a la inestabilidad de las sales de Friedel en su presencia, y entonces el cloruro es devuelto a la solución.



En el fenómeno de adsorción, los elementos adsorbidos se denominan adsorbatos, y el elemento en cuya superficie se desarrolla el fenómeno se denomina sustrato. Los adsorbatos pueden formar uniones químicas o físicas con las moléculas de la superficie del sustrato. Las uniones de adsorción química son débiles, pero algo mayores que las de adsorción física. La distinción precisa entre las dos formas de adsorción no está establecida terminantemente, en general son distinguidas por la entalpía. Si la entalpía de adsorción es similar a la energía de condensación (aproximadamente 5 kcal/mol), entonces la adsorción es atribuida a fenómenos físicos [Gates 1992]. El fenómeno de adsorción es previo a toda reacción química entre compuestos. Entonces, para que se produzca la fijación química de cloruro, es necesaria una adsorción previa de ellos en la superficie de los aluminatos y ferroaluminatos, aunque luego esta configuración se modifique y el cloruro sea incorporado en los productos de hidratación. El cloruro adsorbido sobre los silicatos no reacciona con estos sustratos.

Para describir la naturaleza de la estructura y uniones de adsorción es posible el uso de varios modelos. En sistemas cementicios se han usado principalmente tres modelos

matemáticos de isothermas de adsorción: de Langmuir (Ecuación 2.18), de Freundlich (Ecuación 2.19) y de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Ecuación 2.20). El término «isoterma» destaca la dependencia del fenómeno de adsorción con la temperatura.

$$C_b = \frac{k_L \cdot C_{bm} \cdot C_f}{1 + k_L \cdot C_f} \quad (2.18)$$

$$C_b = \beta \cdot C_f^\alpha \quad (2.19)$$

$$C_b = \frac{C_{BET} \cdot s}{1 - s} \cdot C_{bm} \cdot \frac{1 - (n + 1)s^n + n \cdot s^{n+1}}{1 + (C_{BET} - 1)s + C_{BET} \cdot s^{n+1}} \quad (2.20)$$

donde:

- C_b cantidad de cloruro retenida
- C_f cantidad de cloruro en la solución de poros
- k_L constante de Langmuir
- C_{bm} cantidad de cloruro adsorbido en una monocapa saturada
- α, β constantes de adsorción de Freundlich
- C_{BET} constante característica de BET
- n número de monocapas
- s relación entre el cloruro libre y la concentración de saturación a la misma temperatura (C_f/C_{sat})

Las hipótesis de estas isothermas consideran en forma distinta la dependencia de la capa superficial de la entalpía de adsorción [Gates 1992]. Las hipótesis de Langmuir consideran que existe una monocapa adsorbida sobre la superficie del material, con un número finito de posiciones que los adsorbatos pueden ocupar. Éste es un modelo adecuado para superficies uniformes y describe bien la dependencia de la capa adsorbida de la presión, pero no tiene en cuenta la interacción de las especies adsorbidas ni el efecto físico de capas múltiples. La isoterma de Freundlich, en cambio, considera una distribución exponencial de entalpías para pequeñas capas de especies adsorbidas, incluyendo por lo tanto la adsorción física. Finalmente, la isoterma de BET se basa en los mismos principios que la isoterma de Langmuir, considerando además la adsorción multicapa sobre la superficie. La isoterma de BET asume que la primera capa del adsorbato representa lugares disponibles para la segunda capa, ésta segunda capa, lugares disponibles para una tercera, y así siguiendo.

También se ha utilizado una ley lineal de relación entre cloruro libre y cloruro fijo [Tuutti 1982], pero en general es desestimada porque no presenta una base teórica que la sustente y porque en algunos casos podría involucrar un error significativo.

La capacidad de adsorción se determina como la pendiente de la isoterma de adsorción ($\partial C_b / \partial C_f$), y resulta dependiente de la concentración de cloruro libre (relación que resulta ignorada cuando se aplica una ley lineal). La relación entre el cloruro libre y el cloruro inmovilizado bien puede ser descripta por una isoterma que obedezca a la ecuación de Freundlich para concentraciones de cloruro libre mayor a 0,01 mol/litro y por isothermas que obedezcan la ecuación de Langmuir para concentraciones menores que 0,05 mol/litro [Tang y Nilsson 1993]. Sin embargo, teniendo en cuenta las hipótesis consi-

deradas por cada modelo, la isoterma de Langmuir sería la menos apropiada para la modelización de la adsorción de cloruro en hidratos de cemento ya que no considera el efecto de adsorción multicapa, existiendo autores que desestiman su uso [Castellote *et al.* 1999].

Para incluir el efecto de la inmovilización de cloruro en la modelización del ingreso de cloruro, debe modificarse el balance de masa presentado inicialmente en la Ecuación 2.2, incluyéndose un término para el cloruro inmovilizado ($\partial C_{b(\text{vol})}/\partial t$) (Ecuación 2.21).

$$\frac{\partial C_{f(\text{vol})}}{\partial t} + \frac{\partial C_{b(\text{vol})}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \cdot \frac{\partial C_{f(\text{vol})}}{\partial x} \right) \quad (2.21)$$

Donde $C_{f(\text{vol})}$ es la concentración de cloruro libre por unidad de volumen de hormigón, $C_{b(\text{vol})}$ es la concentración de cloruro inmovilizado por unidad de volumen de hormigón y D_s es el coeficiente de difusión que surge de la primera ley de Fick (en régimen estacionario). Dado que el transporte se produce en la fase de solución de poro, la porosidad es un factor importante a tener en cuenta. Introduciendo la porosidad porcentual, p , y expresando las concentraciones de cloruro libre respecto al volumen de solución de poro, la Ecuación 2.21 puede hacerse la Ecuación 2.22, donde queda introducida la capacidad de fijación de cloruro, $\partial C_b/\partial C_f$. La Ecuación 2.22 es aplicable en hormigón saturado. Si el grado de saturación no es completo, la porosidad p debe ser reemplazada por la fracción de solución de poros, w .

$$p \cdot \frac{\partial C_f}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (2.22)$$

Reagrupando, se tiene la Ecuación 2.23; y por comparación con la segunda ley de Fick (Ecuación 2.2), se obtiene la Ecuación 2.24, relación entre D_{ap} y D_s [Tang 1996, Nilsson *et al.* 1996]. El coeficiente D_{ap} , al no tener en cuenta la interacción de los iones con los sólidos, es el usualmente denominado coeficiente de difusión aparente. Esto surge también del hecho que los coeficientes obtenidos de los perfiles de ingreso pueden no estar representando los verdaderos coeficientes de difusión sino ser solamente un resultado de la regresión matemática a estos datos [Tang y Andersen 2000].

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_s}{p \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right)} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (2.23)$$

$$D_{ap} = \frac{D_s}{p \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right)} \quad (2.24)$$

La capacidad de inmovilización de cloruro $\partial C_b/\partial C_f$ varía de acuerdo a si se aplican las isothermas de Langmuir, de Freundlich, de BET, o una ley de variación lineal (en cuyo caso la capacidad es una constante).

2.4. Grado de saturación

En principio, en el hormigón saturado, la difusividad es independiente del tamaño medio de poros, y sí depende del volumen total de poros conectados del hormigón [Fernández Luco 2001]. Sin embargo, esta dependencia surgirá en el hormigón parcialmente saturado, ya que la condensación intersticial en los poros con una humedad relativa creciente comenzará en los poros más finos y continuará en los poros de mayor tamaño. Se define entonces una continuidad de solución de poros en función de la distribución de tamaño de poros para cada valor de humedad relativa y por lo tanto, el volumen de la fase a través de la cual se manifiesta el proceso difusivo.

La humedad relativa (HR) tiene una gran influencia en el contenido de solución de poros en el hormigón [Andrade *et al.* 2002]. Si existe un estado de equilibrio del contenido de humedad del hormigón con el medio no se presenta el efecto de convección en la solución de poros y debe considerarse solamente la difusión iónica a través de la fracción de porosidad ocupada por solución. Para ello se ha determinado empíricamente la Ecuación 2.25 [Saetta *et al.* 1993], relación entre el coeficiente de difusión del hormigón parcialmente saturado D_p y el coeficiente de difusión para saturación, D . Donde HR es la humedad relativa para D_p , y HR_0 es la humedad relativa para la cual D_p adopta el valor promedio entre los D_p máximo y mínimo. Morris *et al.* [Morris *et al.* 2002] encontraron valores para el denominador en la Ecuación 2.25 entre 1,05 y 1,31, estudiando hormigones con relación a/c de 0,40 y 0,60, con y sin contaminación inicial de cloruro.

$$D_p = \frac{D}{1 + \left(\frac{1 - HR}{1 - HR_0} \right)^4} \quad (2.25)$$

En exposición natural no existe un estado de equilibrio permanente. Los parámetros climáticos hacen que el contenido de solución varíe, afectando al perfil de ingreso de cloruro mediante un fenómeno convectivo. Entonces, cuando el grado de saturación es parcial, toma importancia el mecanismo de absorción.

Cuando se analizan perfiles de ingreso de cloruro en hormigón expuesto en atmósfera marina, es común encontrar la concentración máxima de cloruro a cierta profundidad y no en la superficie del hormigón. Este efecto también es producido por la acción convectiva. Esto es debido a las acciones climáticas que afectan las concentraciones de cloruro en la zona superficial, y disminuyen el contenido por desorción y lavado debido al agua de lluvia. En estos casos, el análisis del perfil de ingreso de cloruro permite distinguir dos zonas [Sandberg *et al.* 1998, Castro *et al.* 2001, Lindvall 2003], una interna en la que el transporte es dominado por la difusión, y una externa en la que se manifiestan la absorción, la desorción y el lavado por parte del agua de lluvia. Esta acción podría verse afectada por la dirección del viento que puede generar una leve presión hidrostática sobre la superficie mojada, aumentando el espesor de la zona externa. La frecuencia y duración de los períodos de mojado y secado en cada zona es otro factor que definiría el peso relativo de los fenómenos convectivos. El espesor de la zona superficial es función de la estructura porosa (y por lo tanto de la relación a/c y el grado de hidratación), y de la agresividad del medio.

En estas consideraciones deberían entonces tenerse en cuenta tanto las acciones macroclimáticas (precipitaciones, dirección del viento), como las mesoclimáticas (reparo de los vientos) y microclimáticas (exposición al agua de lluvia, asoleamiento).

Asimismo, pueden distinguirse tres zonas distribuidas verticalmente, según el grado de contacto que se permite al hormigón con el agua de mar, estas zonas son la de inmersión, la de salpicaduras, y la atmosférica. La mayor velocidad de ingreso de cloruro se produce en la zona de inmersión, seguida por la de salpicaduras y finalmente la atmosférica [Tang y Andersen 2000], en coincidencia con el grado de saturación de cada zona. Este orden no es necesariamente el que corresponde al riesgo de corrosión, ya que la disponibilidad de oxígeno es fundamental en el proceso electroquímico.

Uno de los efectos convectivos podría ser introducido en el modelo de ingreso, mediante un término adicional en la Ecuación 2.21 [Boddy *et al.* 1999] que considera el efecto de succión (Ecuación 2.26).

$$\frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial t} + \frac{\partial C_{b(vol)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial x} \right) - \bar{v} \cdot \frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial x} \quad (2.26)$$

$$\bar{v} = \frac{Q}{p \cdot A} \quad (2.27)$$

Donde \bar{v} es la velocidad lineal media de flujo de solución de poros (Ecuación 2.27), Q es el caudal de flujo de la solución, p es la porosidad y A es la sección transversal.

El flujo de solución por absorción puede analizarse aisladamente con la Ecuación 2.28 [Buenfeld *et al.* 1995], donde se considera un primer término para el modelado de la difusión de vapor, y un segundo término para el modelado de la succión en los capilares.

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_w(w) \frac{\partial w}{\partial x_m} \right) - \frac{S_p^2}{2 \cdot x_i} \cdot \frac{\partial w}{\partial x_m} \quad (2.28)$$

Donde D_w es la función de difusividad de vapor de agua, w es el contenido de agua, x es la profundidad desde la cara mojada, x_i es la profundidad de la interfase seco/mojado, y S_p es la velocidad de absorción capilar. De esta ecuación pueden obtenerse las soluciones analíticas en las Ecuaciones 2.29 y 2.30 [Buenfeld *et al.* 1995], para determinar la profundidad de la interfase seco/mojado y el caudal de flujo Q a introducir en la Ecuación 2.27, respectivamente. Siendo L el espesor total del elemento, δ la densidad de la solución de poros, w_x la concentración del vapor saturado, w_l la concentración de vapor en la cara seca, Q el flujo de agua desde la cara seca, y p la porosidad.

$$x_i = \frac{L}{1 - \frac{2D_w}{S_p^2} \cdot \ln \frac{\delta - w_x}{\delta - w_l}} \quad (2.29)$$

$$Q = \frac{\delta \cdot p}{L} \left(\frac{S_p^2}{2} - D_w \cdot \ln \frac{\delta - w_x}{\delta - w_l} \right) \quad (2.30)$$

2.5. Fricción iónica y ecuación de Nernst-Planck

A pesar que la segunda ley de Fick es el modelo físico más habitual para evaluar el ingreso de cloruro en el hormigón, no es el que mejor se ajusta desde el punto de vista físico. Son las ecuaciones de Nernst-Planck las que permiten modelar el transporte iónico en soluciones. En los sólidos porosos iónicos como el hormigón se produce un potencial de membrana por una permeabilidad selectiva de acuerdo al signo específico de cada ión [Zhang y Buenfeld 1997], estableciéndose un campo eléctrico que mantiene la neutralidad eléctrica macroscópica. Se provoca un efecto de fricción entre las distintas especies iónicas, que influyen mutuamente en sus velocidades de transporte (por lo tanto en sus coeficientes de difusión) debido a la alta concentración iónica de la solución de poros. Las especies difusantes no presentan igual velocidad y/o sentido de difusión [Zhang y Gjørv 1996, Chatterji 1998], y se generan cuplas eléctricas que mantienen la electroneutralidad en la solución. El resultado combinado de estos efectos es una aceleración de los iones más lentos y una desaceleración de los más rápidos. La ecuación de transporte de Nernst-Planck (Ecuación 2.31) [Tang 1996] establece que la variación de concentración en el tiempo resulta del efecto combinado de transporte por difusión y un segundo término que incluye al transporte por migración generado por potencial eléctrico de membrana, $\partial\phi/\partial x$.

$$\frac{\partial C_{f(\text{vol})}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_{f(\text{vol})}}{\partial x^2} - \frac{zF}{R \cdot T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_{f(\text{vol})}}{\partial x} \right) \quad (2.31)$$

Siendo D el mismo de la Ecuación 2.24, z la valencia iónica, F la constante de Faraday, U la diferencia de potencial eléctrico, R la constante de los gases, y L el espesor del espécimen. Si se asume un campo constante igual a U/L, se tiene la Ecuación 2.32, obteniendo la solución analítica en la Ecuación 2.33 [Tang 1996] al considerar las condiciones iniciales y de borde de la Ecuación 2.3.

$$\frac{\partial C_{f(\text{vol})}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_{f(\text{vol})}}{\partial x^2} - \frac{zF}{R \cdot T} \frac{U}{L} \cdot \frac{\partial C_{f(\text{vol})}}{\partial x} \right) \quad (2.32)$$

$$C_{(x,t)} = \frac{C_s}{2} \left(e^{qx} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x + qDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - qDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \right) \quad (2.33)$$

$$q = \frac{zFU}{RTL} \quad (2.34)$$

En la Ecuación 2.32 se está despreciando la actividad química de la especie, y adoptando una concentración superficial constante, C_s . Además, el campo asumido corresponde a un régimen de transporte iónico estacionario [Andrade 1993], que no es el caso del ingreso de cloruro en el hormigón (ya que se considera un medio semi infinito). Respecto a la valoración del potencial eléctrico U, se han obtenido mediciones entre 20 y 45 mV para NaCl en morteros de cemento Pórtland Normal [Zhang y Buenfeld 1997]. Estos rangos representan un efecto significativo en el transporte iónico, y por lo tanto el potencial intrínseco debe ser contemplado en modelos de predicción de la penetración de cloruro. Sin embargo, corresponden a valores medios del potencial de membrana, que

varía con x aún en estado estacionario [Truc *et al.* 2000], ya que diferentes concentraciones en distintas profundidades conducen a diferentes conductividades, y por lo tanto, no es conveniente la adopción de un campo uniforme para la predicción del ingreso de cloruro.

La Ecuación 2.31 debería ser en rigor la Ecuación 2.35 [Glasstone 1942], que tiene en cuenta la actividad iónica (mediante el coeficiente γ) de la solución no ideal.

$$\frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial x} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) - D \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial x} \right) \quad (2.35)$$

Considerando además el efecto de fijación, la variación de concentración total de cloruro queda determinada por la Ecuación 2.36.

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = p \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial x} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) - D_s \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial x} \right) \right) + \frac{\partial C_b}{\partial t} \quad (2.36)$$

En la que C_t y C_b son las concentraciones de cloruro total y retenido, respectivamente, y p es la porosidad volumétrica del hormigón. El coeficiente D_s , está incluyendo el efecto de fricción iónica. El potencial ϕ es causado solamente por la diferencia de velocidades entre cationes y aniones siempre que no exista potencial externo, y en una solución electrolítica resulta proporcional (Ecuación 2.37) a la diferencia de los números de transferencia catiónica y aniónica en la solución (τ_{+0} y τ_{-0} , respectivamente) y de la actividad iónica, $\gamma \cdot c$ [Glasstone 1942, Tang 1999].

$$\phi \propto -\frac{RT}{F} \cdot (\tau_{+0} - \tau_{-0}) \ln(\gamma C_f) \quad (2.37)$$

Llamando a $K_{\tau 0} = \tau_{+0} - \tau_{-0}$, el gradiente $\partial \phi / \partial x$ es determinado por la Ecuación 2.38.

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{RT}{F} K_{\tau 0} \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial x} + \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \right) = -\frac{RT}{F} K_{\tau 0} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (2.38)$$

A esto, debe sumársele el potencial de membrana generado por el hormigón, resultando finalmente la Ecuación 2.39 [Tang 1999].

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{RT}{F} K_{\tau} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (2.39)$$

Siendo $K_{\tau} = K_{\tau 0} + K_{\tau m}$, el efecto total de potencial contraeléctrico, y $K_{\tau m} = \tau_{+m} - \tau_{-m}$, el efecto del potencial de membrana.

De la Ecuación 2.39 surge que el gradiente de potencial eléctrico no es constante como se asume en la Ecuación 2.32, a menos que exista un potencial externo aplicado muy superior al contraeléctrico generado (del orden de 30mV), permitiendo despreciar el efecto de la variación de este último con el gradiente de concentraciones.

Capítulo 3. CORROSIÓN LOCALIZADA DE ARMADURAS

3.1. Generalidades

El acero dentro del hormigón se pasiva al formarse óxidos superficiales que protegen al metal subyacente. Esto se produce debido a la naturaleza altamente alcalina del hormigón, con un pH superior a 13. La corrosión del acero en el hormigón puede comenzar cuando se produce una disminución del pH (debido a procesos de carbonatación o lixiviación de compuestos de calcio y óxidos alcalinos) a valores en los que los óxidos pasivantes son inestables, o cuando en la superficie del acero se dispone un contenido de iones cloruro suficiente tal que se producen deterioros localizados en la capa pasivante. En el primer caso, la corrosión se produce en forma generalizada, mientras que en el segundo la corrosión es localizada.

Una vez producida alguna de las condiciones despasivantes mencionadas, el proceso de corrosión electroquímica requiere de cuatro participantes necesarios: el ánodo que aporta electrones y se oxida (Ecuación 3.1), el cátodo donde se captan los electrones y se produce la reducción (Ecuación 3.2), el conductor electrónico entre ánodo y cátodo, y el conductor iónico o electrolito. Alternativamente, en un medio ácido la captación de electrones puede producirse por parte de los iones H^+ según la reacción de la Ecuación 3.3.



La velocidad del fenómeno de corrosión depende de la relación entre los procesos anódico y catódico (de oxidación y reducción). La menor de las velocidades de estos procesos determinará la velocidad de corrosión. En el caso de las armaduras de acero dentro del hormigón, la velocidad queda determinada por dos factores, la velocidad de llegada de oxígeno al cátodo para reducirse en su superficie, y la velocidad de transporte iónico en el electrolito [Tuutti 1982]. En el primer caso se dice que el control es catódico, y se produce cuando no hay oxígeno disponible en cantidad, por ejemplo, el caso en que el hormigón de recubrimiento se encuentre saturado permanentemente [Bertolini *et al.* 2003]. El segundo caso, se denomina de control anódico, y depende del electrolito.

El estudio de la durabilidad de armaduras de acero en el hormigón puede realizarse mediante técnicas electroquímicas [DURAR 1998] como son la medición del potencial de corrosión (E_{corr}), y de la resistencia de polarización (R_p). Estas técnicas pueden rea-

lizarse mediante la aplicación de señales de potencial en el hormigón armado, y el registro de la respuesta en forma de corriente (técnicas potencioestáticas).

3.2. Picado por cloruro

La corrosión localizada comienza con la formación de las picaduras (*pits*), que se van incrementando en número, expandiéndose y uniéndose hasta desarrollarse como un mecanismo generalizado de corrosión [Broomfield 1997]. La formación de picaduras se ilustra en la Figura 3.1. En un sitio propicio en la superficie del acero (como puede ser un poro de la pasta o una inclusión de sulfuro en el acero), la capa pasiva es más vulnerable y la diferencia de potencial atrae a los iones cloruro. Se inicia la corrosión, acidificándose el medio. El hierro se disuelve, y posteriormente se hidroliza.

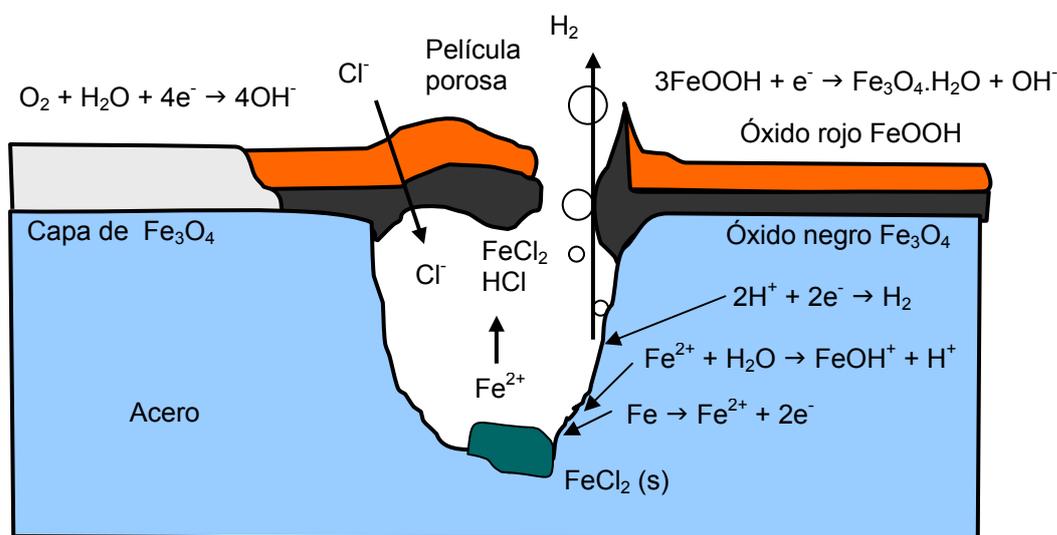


Figura 3.1. Modelo de corrosión por picado [Broomfield 1997].

Sobre la picadura puede formarse herrumbre, permitiendo la concentración ácida y una falta de oxígeno. De esta forma el hierro se mantiene en solución, evitándose la regeneración de la capa pasiva, y la corrosión se acelera. Una vez iniciada la cavidad, en el interior de la misma se dan condiciones electroquímicas que difieren de las correspondientes a la superficie libre del material, facilitando el progreso del ataque hacia el interior. De esta manera, el proceso se convierte en autocatalítico ya que la acidificación de la cavidad no sólo evita la repasivación sino que acelera la corrosión.

En el caso de la corrosión por cloruro, la formación de ánodos y cátodos se ve fácilmente diferenciada en áreas de herrumbre y áreas de acero pasivo. Esto constituye el fenómeno de macrocelda, muy distintivo del ataque por cloruro. La presencia de agua libre y cloruro aumenta la conductividad eléctrica del hormigón, permitiéndose la separación de ánodo y cátodo con los iones moviéndose entre ellos. Las áreas corroídas no necesariamente representan la localización del cloruro sobre la barra [Broomfield 1997]. Las

reacciones anódica y catódica están separadas por grandes áreas catódicas sustentando a áreas anódicas concentradas.

3.3. Parámetros de corrosión

3.3.1. Potencial de corrosión

El potencial de corrosión es un parámetro electroquímico que define el estado estacionario en el cual se igualan las velocidades de reacciones de oxidación (anódica) y de reducción (catódica).

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen para que unas regiones actúen anódicamente frente a otras que lo hacen catódicamente. Cuando un metal se sitúa en contacto con una solución que contiene sus iones, y alcanzadas condiciones estacionarias, el sistema metal-electrolito se sitúa en un potencial de equilibrio. Este potencial raramente concuerda con el potencial de un metal en medios habituales, ya que no son los iones metálicos los que captan a los electrones, sino los iones H^+ o el O_2 al reducirse. En estas condiciones, el potencial medido sobre el metal suele corresponder a un potencial mixto (potencial de corrosión, E_{corr}) resultante de la verificación simultánea de dos o más procesos en condiciones de no-equilibrio.

La medición de E_{corr} es siempre relativa a un electrodo de referencia. El acero de la armadura en contacto con la solución de poros constituye una hemicelda, que se completa con la del electrodo de referencia para cerrar el circuito de medición.

La determinación del potencial de corrosión de la armadura permite identificar en cierto modo si la barra se encuentra en estado pasivo o activo. Su valor depende de muchos factores, y en la práctica resulta indicativo pero no siempre concluyente. En estructuras de hormigón armado, el estado de humedad es el parámetro que genera mayor variación en las lecturas [Stratfull 1973, Alonso *et al.* 2002]. Por esto, se define una probabilidad de corrosión de acuerdo al valor del potencial medido (Tabla 3.1), aludido siempre a un electrodo de referencia (por ejemplo, versus electrodo Cu/CuSO₄, ESC).

Tabla 3.1. Probabilidad de corrosión de acuerdo al potencial de corrosión.

vs. ESC	Probabilidad de corrosión	
E_{corr} (mV)	Stratfull (en puentes) [Stratfull 1973]	ASTM [ASTM C876 1991]
-200	0%	10%
-240		
-275	5%	90%
-350	50%	
-450	95%	
-500	100%	

En el caso de estructuras, es útil realizar un mapeo de potenciales que determine las zonas más críticas respecto a la corrosión de armaduras, a partir de la estimación de la probabilidad de corrosión que este valor conlleva, de acuerdo a las mediciones obtenidas. El esquema para medir el potencial de corrosión puede verse en la Figura 3.2.

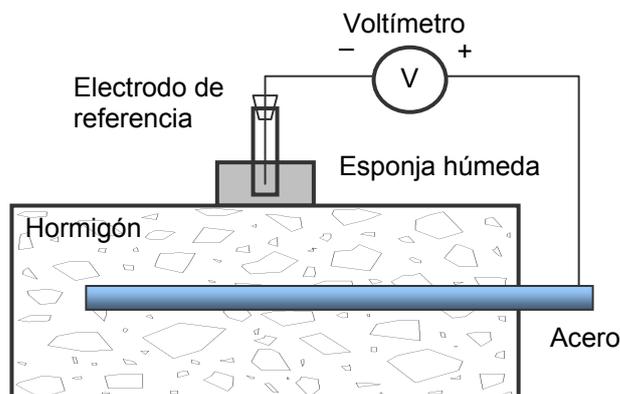


Figura 3.2. Esquema de medición de potencial de corrosión.

3.3.2. Corriente de corrosión

La condición de pasividad de las armaduras también puede ser estudiada por la medición de la velocidad de corrosión. Consiste en la comprobación de la densidad de corriente originada en la pila electroquímica de corrosión. Esta corriente resulta proporcional a la velocidad a la cual disminuye el espesor de la armadura, cuando la corrosión se desarrolla uniformemente en la superficie.

Al potencial E_{corr} , corresponde una corriente de intercambio denominada corriente de corrosión, I_{corr} , o su consecuente corriente por unidad de área, $i_{\text{corr}} = I_{\text{corr}}/A$. Mientras que E_{corr} es un parámetro termodinámico que determina la estabilidad de las especies (probabilidad de corrosión), I_{corr} es un parámetro que determina la cinética del proceso (velocidad de corrosión).

En la técnica de la resistencia a la polarización se parte del potencial E_{corr} , y se polariza $+10-30$ mV, y $-10-30$ mV, dependiendo del potencial de equilibrio [DURAR 1998]. Se miden entonces las corrientes respectivas y se calcula la resistencia de polarización R_p como la pendiente de la curva corriente-potencial registrada. Esta resistencia es la que ofrece la interfase metal-solución al paso de corriente, y con ella se calcula la corriente de corrosión según la Ecuación 3.4 [DURAR 1998].

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (3.4)$$

Siendo B la relación de pendientes de Tafel, adoptada igual a 0,026 V en estado pasivo y a 0,052 V en estado activo.

La velocidad de corrosión marca la velocidad de crecimiento del volumen de los productos de corrosión, y por lo tanto es indicativa también en el período de propagación, permitiendo estimar el comienzo de la fisuración del hormigón de recubrimiento. Este aspecto se torna sumamente complejo debido a los parámetros que inciden en la fisuración del hormigón por corrosión de armaduras; entonces, las mediciones resultan simplemente estimativas del período a partir del cual puede esperarse daños en la estructura (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Período esperable de deterioro.

icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	DURAR[DURAR 1998] Velocidad	AASHTO [Clear 1989] Interpretación en Estructuras
0,1	Despreciable	Sin daño esperable
0,2	Bajo	
0,5	Moderado	Daño esperable en 10-15 años
1,0		
10,0	Alto	Daño esperable en 2-10 años
		Daño esperable en menos de 2 años

Existen numerosos métodos que permiten calcular el tiempo requerido para la fisuración a partir de una corriente de corrosión instantánea medida [Ahmad 2003], pero su precisión no está completamente comprobada. Una vez despasivado el acero, estos métodos pueden ser útiles, pero debe tenerse en cuenta que la velocidad de corrosión medida no se mantiene constante y tiene una tendencia creciente, acortando la estimación teórica. Adicionalmente, en el caso particular de la corrosión por picado, cuando se toman lecturas experimentales la corriente de corrosión en la zona activa se diluye debido a su relación de áreas con la zona catódica. La profundidad máxima de penetración del picado en corrosión localizada puede ser entre 4 y 8 veces el valor de la profundidad media de ataque [González *et al.* 1995].

3.3.3. Resistividad del hormigón de recubrimiento

La resistividad eléctrica del hormigón de una estructura se relaciona con la durabilidad de la misma respecto a la corrosión de las armaduras, tanto en lo correspondiente al período de iniciación como al de propagación. El período de iniciación para la corrosión por cloruro está directamente relacionado con la resistividad del hormigón [Whiting y Nagi 2003]. En el período de propagación, cuando el acero se encuentra despasivado, las

zonas del recubrimiento con menor resistividad eléctrica resultan ser las zonas susceptibles a corroerse con mayor velocidad. Además, la resistividad del recubrimiento también adquiere importancia al momento de implementar un sistema electroquímico de protección de las armaduras, o de reparar una estructura afectada por corrosión.

La resistividad del hormigón se encuentra en un rango amplio, entre 10 y 10.000 $k\Omega\text{-cm}$ [Whittington *et al.* 1981]. La corriente eléctrica a través del hormigón es conducida por los iones disueltos en el líquido de poro [Hanson *et al.* 1985], pudiéndose asumir a los agregados como eléctricamente inertes.

El conductor iónico o electrolito, que permite el transporte de iones entre ánodo y cátodo, está formado por el líquido de poro del hormigón en contacto con el acero. La naturaleza electroquímica de la corrosión implica una relación directa de la velocidad de corrosión con la resistividad del hormigón de recubrimiento cuando éste no se encuentra saturado, ya que el control de la reacción en este caso queda determinado por el proceso anódico. En el caso de corrosión generalizada, la relación matemática entre velocidad de corrosión y resistividad eléctrica se muestra de tipo inversamente proporcional [Alonso *et al.* 1988, Gulikers 2005] (Figura 3.3).

La corrosión de armaduras en ambientes secos resulta baja debido precisamente a la ausencia o presencia insuficiente de electrolito. Es así que la resistividad es el parámetro que mejor define la relación entre el grado de saturación de capilares y la corriente de corrosión [Andrade *et al.* 2002].

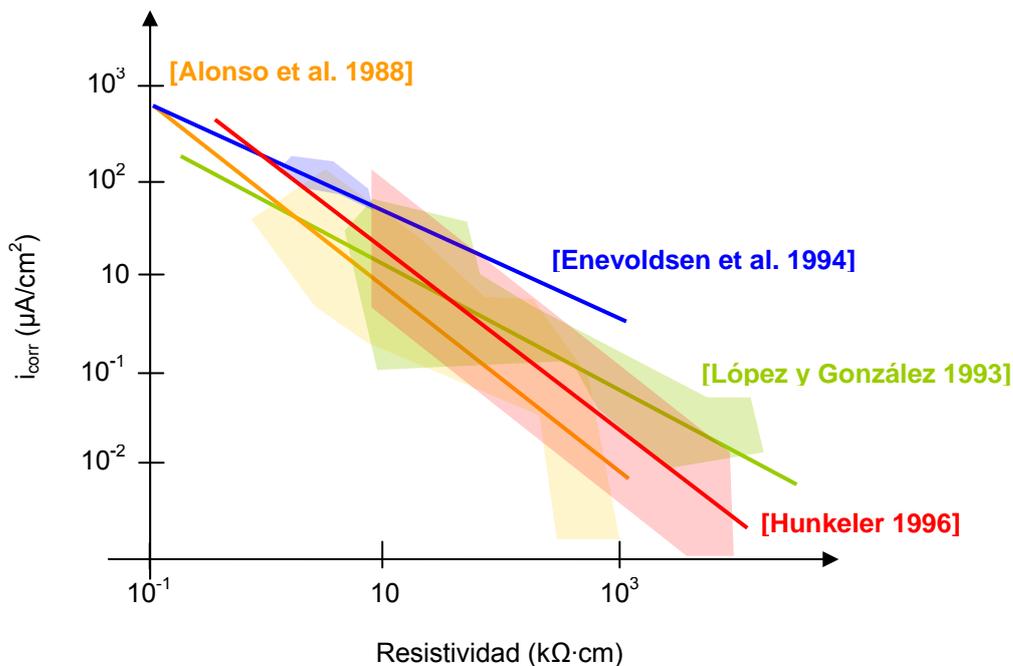


Figura 3.3. Relación entre la resistividad y la velocidad de corrosión.

En el caso de corrosión por cloruro, la probabilidad de corrosión, medida mediante el potencial de corrosión, cambia de muy probable a muy improbable cuando la resistividad se incrementa de 6,5 k Ω -cm a 8,5 k Ω -cm [Hope *et al.* 1985], mostrando nuevamente la relación entre resistividad y corrosión, en este caso de tipo localizada.

La relación entre resistividad y la velocidad de corrosión permite la utilización de métodos de mapeos de resistividad en estructuras como ensayo no destructivo para estimar el estado de pasivación de las armaduras, o la velocidad de corrosión en estado activo [Morris *et al.* 1998, Polder 2005].

La inclusión de adiciones minerales activas, así como el grado de hidratación, que afectan a la microestructura de la matriz cementicia y la composición química del líquido de poro, influyen en la resistividad del hormigón [Osterminski *et al.* 2006]. La actividad hidráulica de las adiciones refina el tamaño de poros y aumenta la resistencia al paso de corriente al disminuir el volumen de la fase conductiva [Basheer *et al.* 2002]. Al utilizar adiciones minerales activas, la variación de la resistividad en el tiempo es más prolongada respecto al hormigón sin adiciones, debido a la formación de compuestos tardíos de hidratación y la fijación paulatina de hidróxidos presentes en la solución. La escoria granulada de alto horno se muestra como la adición que produce el mayor aumento de la resistividad [Basheer *et al.* 2002, Polder y Peelen 2002].

3.3.4. Contenido umbral de cloruro

Se asume que existe un contenido umbral de cloruro por debajo del cual es muy baja la probabilidad de que se produzcan picaduras, debido a que la capa pasiva es capaz de regenerarse a tiempo. Las condiciones específicas que conducen al inicio de la corrosión por picado con un contenido umbral de cloruro no están establecidas. El valor para el contenido límite de cloruro se encuentra en un entorno de acuerdo a la metodología utilizada, condiciones de transporte y otros factores [Thomas 1996, Taylor *et al.* 1999, Alonso *et al.* 2000, Frederiksen 2002], pero el tema todavía no ha sido totalmente dilucidado. La falta de un valor representativo de este umbral impide en cierta forma el cálculo preciso de la vida útil de las estructuras.

Entre los factores que afectan al valor umbral se encuentran la rugosidad superficial del acero (cuya relevancia es baja [Alonso *et al.* 2000]), las propiedades del hormigón (tipo de cemento, contenido de C₃A, contenido de adiciones minerales, pH de la solución de poros, porosidad) y la agresividad del ambiente (temperatura, catión asociado, humedad relativa), y la relación entre estos mismos factores. Estos parámetros son los mismos que determinan la naturaleza de la capa pasiva, y por lo tanto existe una relación directa entre el potencial de corrosión y el contenido umbral de cloruro [Alonso *et al.* 2002, Oh *et al.* 2003].

Convencionalmente se adopta un contenido umbral de cloruro del 0,4% en peso del cemento en el hormigón como límite inferior para el inicio del picado [DURAR 1998]. No habiendo un porcentaje fijo, se consideran como límite porcentajes entre 0,39 y 1,16% de cloruro libre respecto al peso de cemento. Los valores típicos del contenido umbral

de cloruro total, van desde 0,2 a 2,5% en peso del cemento [Glass y Buenfeld 1997, Alonso *et al.* 2002], aunque existen diferencias entre las determinaciones en solución, mortero y hormigón, incrementándose el valor en este orden [Alonso *et al.* 2000]. Debido al efecto de la carbonatación y el pH puede ser más conveniente la definición de la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ antes que un contenido de cloruro [Mehta 1980, Tuutti 1982, Thomas 1996, Alonso *et al.* 2000, Oh *et al.* 2003], ya que para un mismo contenido de cloruro esta relación se ve modificada por un amplio rango de parámetros [Thomas 1996]. Usualmente se adopta un contenido umbral de cloruro definido por la relación $[Cl^-]/[OH^-] = 0,6$ [Tuutti 1982], pero este valor puede resultar demasiado conservador [Alonso *et al.* 2002]. En general, el contenido umbral de cloruro detectado en la matriz cementicia supera al equivalente determinado en una solución de poro artificial [Alonso *et al.* 2002].

En la práctica, los valores umbrales deben ser considerados como aproximados debido a varias razones [Broomfield 1997], como ser la variación del pH según los constituyentes, la capacidad de inmovilización de cloruro, el transcurso del tiempo y su efecto sobre los demás parámetros, la presencia de humedad que permita al hormigón comportarse como electrolito, y la disponibilidad de oxígeno en la superficie del acero.

En la literatura también pueden encontrarse relaciones entre el contenido de cloruro del hormigón y el riesgo de corrosión en estructuras en servicio, con datos basados en relevamientos de campo (Figura 3.4).

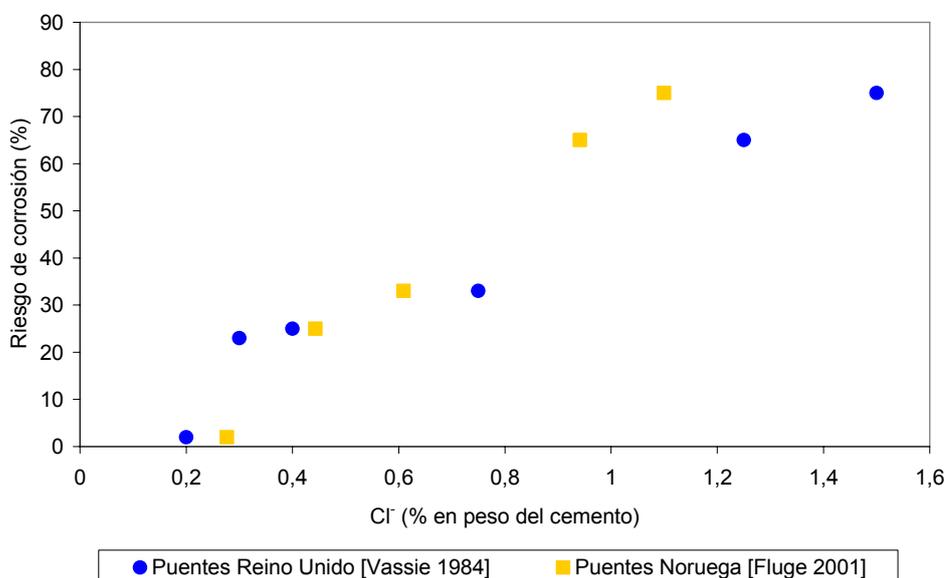


Figura 3.4. Relación entre el riesgo de corrosión y el contenido de cloruro.

Más allá del contenido de cloruro del hormigón, no debe perderse de vista que además son necesarias las presencias simultáneas de oxígeno y de humedad para que la reacción electroquímica de la corrosión tenga lugar.

Capítulo 4. CEMENTO PÓRTLAND COMPUESTO Y EL INGRESO DE CLORURO

La adición de materiales sólidos finamente molidos al hormigón permite mejorar la trabajabilidad cuando se encuentra en estado fresco y su durabilidad en estado endurecido. En principio puede considerarse al clínquer como el componente que en mayor medida confiere al cemento sus propiedades durables [Mindess y Young 1981, Vázquez Moreno 2007]. Sin embargo, otros materiales cementicios también pueden tener importante protagonismo en la evolución durable en el tiempo de los cementos hidratados. Los materiales cementicios distintos al clínquer Pórtland pueden ser clasificados de acuerdo a su reactividad en inertes, hidráulicos y puzolánicos.

Las adiciones inertes se utilizan mayormente para mejorar la trabajabilidad del hormigón fresco, al permitir corregir deficiencias de finos en los agregados manteniendo bajos contenidos de cemento. Un ejemplo de adición mineral inerte es el material calcáreo.

Las adiciones hidráulicas y puzolánicas se denominan habitualmente adiciones minerales activas, conteniendo sílice con una finura adecuada para reaccionar y formar gel CSH. Este gel CSH refina y/o discontinúa la porosidad interconectada del hormigón. Las adiciones hidráulicas son aquellas que al poseer actividad hidráulica propia, pueden contribuir a la resistencia del hormigón. Este grupo incluye a los cementos naturales, la cal hidráulica y la escoria de alto horno. Otro efecto de las adiciones minerales activas que disminuye la porosidad interconectada del hormigón es su acción sobre la interfase pasta-agregado, reduciendo su espesor y aumentando su compacidad con la formación adicional de CSH [Fernández Luco 2001].

La adición de escoria en el cemento, y por ende en el hormigón, permite disminuir el impacto ambiental de este residuo, al convertirlo en subproducto y proveerle un destino final útil. Esta aplicación se muestra eficaz por ser una práctica segura y económicamente viable. El material calcáreo no constituye un desecho, sino que es producido directamente a partir de la molienda de piedra caliza. Sin embargo, la utilización de un componente que no requiere del proceso de calcinación constituye un ahorro de energía también con implicancias medioambientales positivas.

Los cementos tipo Pórtland Compuesto en Argentina están normalizados [IRAM 50000, 2000], debiendo cumplir con las propiedades indicadas en la Tabla 4.1. Recientemente, la norma argentina ha incorporado el requerimiento de identificar los tipos de adiciones minerales constituyentes del CPC (puzolana, escoria y/o *filler* calcáreo), presentados en orden decreciente de porcentaje de incorporación cuando la diferencia entre los porcentajes de las diferentes adiciones es mayor al 4%. Si cualquier adición se encuentra

incorporada en menos del 5%, esta se considera de tipo menor y queda también declarada en la identificación del cemento.

Tabla 4.1. Requisitos a cumplir por el cemento Pórtland Compuesto [IRAM 50000, 2000].

			Unidad	mínimo	máximo
Composición	Clínquer + sulfato de calcio		g/100g	98-65	
	Puzolana			Dos o más, con P + E + F ≤ 35	
	Escoria				
	Filler calcáreo				
Requisitos químicos	Trióxido de azufre			3,5	
	Cloruro			0,1	
	Sulfuro			0,5	
Retenido sobre el tamiz 75µm				15	
Requisitos físicos	Finura	Superficie	Promedio	250	
		específica	Individual	225	
Requisitos físicos	Expansión en autoclave		%	1	
	Tiempo de fraguado	Inicial	mín	45	
		Final		600	
	Contracción por secado a los 28 d		%	0,15	
Requerimiento de agua		g/100g	64,0		

4.1. Escoria de alto horno

La escoria granulada de alto horno es un subproducto de la industria del hierro y el acero. Se compone principalmente de óxido de calcio, sílice y alúmina, con contenidos menores de magnesia y óxidos alcalinos y de hierro. Para su aplicación como adición mineral debe tener un alto contenido de óxido de calcio (~40%). Además se necesita que sea enfriada rápidamente en su producción, para que tenga una estructura amorfa reactiva, obteniéndose la denominada escoria granulada de alto horno.

La escoria es finamente molida para su incorporación en el cemento, y dispersa en la matriz, produce inicialmente sitios de nucleación para la precipitación de los productos de hidratación del cemento. De esta forma favorece una aceleración de la reacción inicial de hidratación. Usualmente se emplea con una finura Blaine entre 300 a 500 m²/kg [Bonavetti 2004]. De esta forma, su repercusión en la resistencia es mínima hasta los 3 días de edad, algo mayor entre los 3 y los 14 días, y proporcionando su mayor aporte luego de los 14 días [Bonavetti 2004]. La escoria puede presentar actividad puzolánica, reaccionando con el hidróxido de calcio presente en el hormigón endurecido. La actividad de la escoria puede verse aumentada en las primeras edades con la incorporación simultánea de otra adición, como bien es el *filler* calcáreo.

La difusividad del hormigón puede ser notoriamente disminuida con la adición de escoria granulada de alto horno, notándose diferencias muy significativas con grandes porcentajes de adición [Bijen 1996]. La relación entre la velocidad de ingreso de cloruro

respecto a la velocidad de absorción capilar puede reducirse en un 50% con el uso de escoria de alto horno en altos porcentajes (70% de reemplazo del cemento Pórtland normal) [Tuutti 1982].

El hormigón conteniendo escoria granulada de alto horno se ve afectado más notablemente con el transcurso del tiempo que un hormigón con cemento Pórtland Normal [Thomas y Bamforth 1999]. Esto se ve reflejado en el coeficiente m de disminución en el tiempo de la difusividad. Aunque pueden presentarse mayores coeficientes de difusión a edades tempranas para un hormigón en el que parte del cemento Pórtland Normal es reemplazado por escoria de alto horno, a edades avanzadas la relación se invierte. Si el porcentaje de reemplazo del cemento es menor al 50%, es esperable que el hormigón con adición sea equivalente al hormigón con cemento Normal aún a edades tempranas [Thomas y Bamforth 1999].

Como se dijo, un alto volumen de escoria de alto horno en reemplazo del cemento Pórtland Normal puede contribuir a reducir la penetración de cloruro. Sin embargo, en estructuras en contacto con agua de mar se utilizan cementos resistentes a los sulfatos, para proteger a la estructura del ataque químico. Los cementos altamente resistentes a los sulfatos (ARS) no parecen los más convenientes en cuanto a la durabilidad del hormigón armado respecto al cloruro, ya que poseen bajo contenido de C_3A , que es la principal fase que fija cloruro en la matriz. En el caso de estructuras en ambiente marino, no parece ser necesario considerar un cemento ARS si no se presenta el contacto directo con el agua de mar y sí parece importante utilizar un cemento con alto contenido de C_3A . La fase de C_4AF también posee la capacidad de fijar cloruro aunque en menor medida que el C_3A [Suryavanshi *et al.* 1995].

4.2. *Filler* calcáreo

Esta adición no puede incorporarse en el cemento en porcentajes elevados dado que causa una disminución importante de la resistencia y de la durabilidad [Bonavetti 2004]. Sin embargo, su empleo combinado con otras adiciones para producir cementos ternarios muestra propiedades mejoradas.

El material calcáreo es una adición mineral inerte, no se generan productos de hidratación a partir de fases del *filler* mismo. Sin embargo, estudios calorimétricos han observado que el calor producido en la hidratación del cemento Pórtland Normal con la incorporación de igual cantidad de carbonato de calcio, es aproximadamente el doble del producido por el cemento Pórtland sólo, mostrando también reactividad del $CaCO_3$ con los silicatos y aluminatos del cemento en su hidratación [Pèra *et al.* 1999]. Uno de los principales efectos mostrados por esta adición es la suplementación en la curva granulométrica del cemento, aumentando la fracción fina sin significar una mayor demanda de agua. De esta forma, se aumenta el grado de empaquetamiento del cemento, y se contribuye a la desconexión de los poros capilares. Pero los efectos son múltiples: también se forman carboaluminatos cálcicos y algunos iones sulfatos pueden ser reemplazados por carbonatos en la formación de la ettringita, el carbonato de calcio acelera la hidratación del C_3S y modifica la relación Ca/Si del gel CSH.

En general, la resistencia del cemento a edad temprana se ve aumentada debido a la interacción del *filler* con el clínquer. Sin embargo, la incorporación de material calcáreo no produce CSH adicional, y se genera así un efecto de dilución en el material cementante que ocasiona una disminución de la resistencia a edades avanzadas. Este efecto de dilución puede aumentar la difusividad de cloruro [Irassar *et al.* 1999], y en general se recomienda limitar el contenido de *filler* calcáreo para obtener una efectiva reducción del transporte de agentes agresivos [Menéndez 2002].

Un efecto adicional del *filler* calcáreo es que disminuye la sensibilidad del cemento al curado, gracias al mayor grado de hidratación inicial, con menor difusividad de cloruro que un hormigón con cemento normal cuando no se aplica curado [Irassar *et al.* 1999].

4.3. Cemento Pórtland compuesto local

El CPC comercializado en la zona costera marina de la Provincia de Buenos Aires es mayormente un cemento Pórtland ternario, constituido por clínquer, escoria granulada de alto horno y *filler* calcáreo en porcentajes variables cumpliendo los requisitos de la Tabla 4.1. Este cemento no está excluido para su uso en ninguno de los ambientes con cloruro contemplados en la Tabla 1.2, debiendo el hormigón resultante cumplir con las condiciones de la Tabla 1.1 respecto a los parámetros de durabilidad.

La combinación del *filler* calcáreo y la escoria granulada de alto horno como adiciones en el cemento Pórtland resulta complementaria, ya que el material calcáreo acelera la hidratación y mejora la resistencia temprana mientras que la escoria mejora la resistencia y refina los poros a edades avanzadas [Menéndez *et al.* 2003, Bonavetti *et al.* 2005]. Este comportamiento a edad avanzada supone una significativa influencia del tratamiento de curado sobre el comportamiento del hormigón respecto a sus propiedades de transporte. El cemento ternario resulta más sensible a la interrupción del curado en los primeros días en cuanto a la penetración de cloruro de hormigones sumergidos en solución durante 6 meses, comparado con el CPN [Bonavetti *et al.* 2005]. Sin embargo, en este estudio la penetración de cloruro resultó similar cuando los hormigones con ambos cementos se sometieron a curado húmedo por 7 días (Figura 4.1).

En cuanto a las porosidad del hormigón, estudios sobre la durabilidad de hormigones con materiales locales indican que cementos ternarios con porcentajes de adición dentro de los límites de la Tabla 4.1 igualan en cuanto a absorción de agua a hormigones equivalentes con CPN para la edad de 28 días, y lo superan para edades mayores [Menéndez *et al.* 2007].

En un CPC que posea un alto porcentaje de *filler* calcáreo puede resultar alta la influencia del efecto de dilución de la adición inerte sobre los componentes hidráulicos, con un consecuente desempeño menos eficiente. A medida que aumenta el contenido de material calcáreo en el cemento, disminuye la resistencia a la penetración de cloruro en el hormigón debido a que aumenta la relación a/c efectiva y la permeabilidad del hormigón [Bonavetti *et al.* 2000]. El efecto de la escoria, aunque beneficioso, es tardío para contrarrestar la dilución inicial ocasionada por el material calcáreo. De acuerdo a la normativa

nacional [IRAM 50000, 2000], los cementos CPC son equivalentes siempre que tengan la misma respuesta resistente y, recientemente, las mismas adiciones en igual orden según su porcentaje de incorporación.

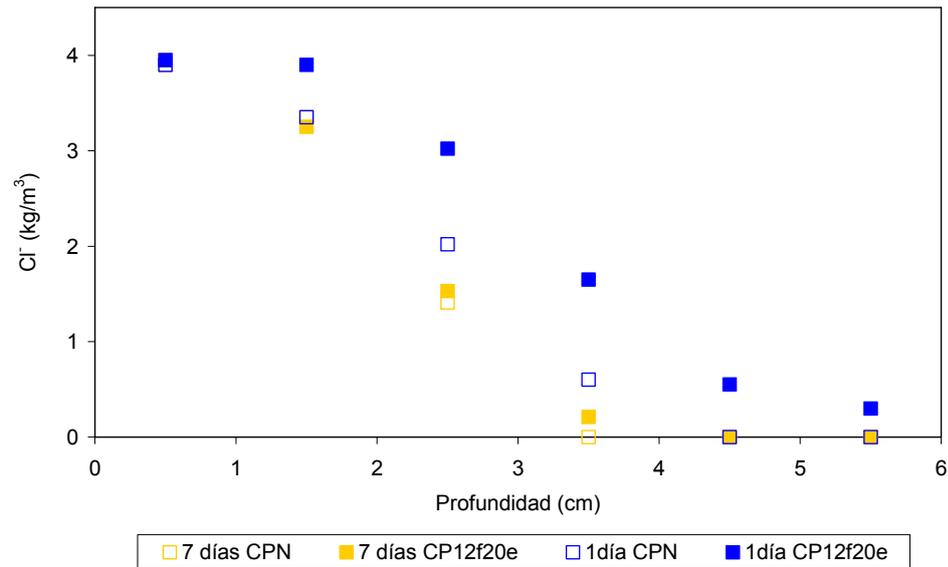


Figura 4.1. Ingreso de cloruro en inmersión en hormigones con cemento Portland Normal (CPN) y cemento Portland ternario con 12% de *filler* calcáreo y 20% de escoria de alto horno (CP12F20E), con 1 y 7 días de curado húmedo [Bonavetti et al. 2005].

Capítulo 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este Capítulo se presentan los métodos experimentales utilizados, resultados y análisis de los mismos, correspondientes a los estudios realizados sobre morteros y hormigones elaborados con CPC.

Se analizó la capacidad de retención de cloruro en morteros tanto cuando el ión es incorporado en estado fresco como cuando entra en contacto en estado endurecido. Se estudió la influencia de ciclos de mojado y secado en el ingreso de cloruro en hormigones, y en los parámetros electroquímicos de corrosión de barras empotradas. También se analizaron velocidades de penetración de cloruro en hormigones en exposición atmosférica marina y en inmersión en solución de cloruro, y su relación con las características tecnológicas del hormigón. En base a estos resultados se analizó la influencia del transcurso del tiempo y de la capacidad de retención en los parámetros de ingreso. Por último se presentan resultados de corrosión activa en hormigón armado expuesto en ambiente marino y su evolución en el tiempo.

Los estudios realizados implicaron un desarrollo experimental abarcando, entre otros ensayos, el análisis químico de muestras de hormigones y morteros. Se realizaron en total 546 determinaciones del contenido de cloruro soluble en agua, y 515 correspondientes al contenido de cloruro total.

5.1. Materiales

En la elaboración de morteros y hormigones se utilizaron materiales de la Provincia de Buenos Aires. Como agregados finos se usaron arenas silíceas naturales, gruesa (ASG), fina (ASF), e intermedia (ASI). Los agregados gruesos fueron tres tipos de piedra partida: una cuarcítica de tamaño nominal 6-20 (PPC 6-20), y dos piedras partidas graníticas, una de tamaño 6-20 (PPG 6-20) y otra de tamaño 10-30 (PPG 10-30). Las características de los agregados y las normas seguidas para su evaluación se detallan en la Tabla 5.1.

El contenido de cloruro soluble en agua se determinó en preparados de cantidades conocidas de muestra y agua destilada, mediante el análisis del sobrenadante luego de estacionadas 24 horas.

Los cementos utilizados fueron CPN 40 (CPN) y CPC 40 (CPC), fabricados en la Provincia de Buenos Aires, cumpliendo los requisitos de IRAM 50000, 2000. El cemento CPC contenía adiciones de *filler* calcáreo y escoria de alto horno, en porcentajes aproximados de 18 y 12%, respectivamente. Propiedades químicas y físicas de los cementos se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1. Propiedades de los agregados utilizados.

Propiedades	ASF	ASI	ASG	PPC 6-20	PPG 6-20	PPG 10-30	Norma IRAM
Densidad s.s.s.	2,60	2,59	2,60	2,48	2,65	2,70	1520 1533
Material que pasa malla de 75 μ m (%)	1,52	3,10	0,71	0,90	0,55	0,50	1540
Absorción (%)	0,8	0,5	0,2	2,0	0,4	0,3	1520 1533
Contenido de Cl- soluble en agua (%)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	-
Granulometría (% retenido acumulado)							1627
Tamiz 38,1mm	0	0	0	0	0	0	
Tamiz 25,4mm	0	0	0	0	0	5	
Tamiz 19,0mm	0	0	0	0	4	61	
Tamiz 12,7mm	0	0	0	40	56	90	
Tamiz 9,5mm	0	0	0	65	80	92	
Tamiz 4,8mm	0	0	1	95	96	95	
Tamiz 2,4mm	0	7	8	97	97	96	
Tamiz 1,2mm	1	20	24	97	98	100	
Tamiz 590 μ m	5	39	49	98	100	100	
Tamiz 297 μ m	66	72	83	99	100	100	
Tamiz 149 μ m	89	94	97	99	100	100	
Módulo de finura	1,61	2,32	2,62	6,73	6,83	7,44	1627

Tabla 5.2. Propiedades químicas y físicas de los cementos.

Propiedades	CPC	CPN	Norma IRAM
Superficie específica Blaine (m ² /kg)	438	416	1623
Densidad	3,03	3,16	1624
Análisis químico (%)			1504
Pérdida por calcinación	3,0	2,5	
Residuo insoluble	2,7	2,5	
Trióxido de Azufre (SO ₃)	1,87	2,70	
Óxido de Magnesio (MgO)	0,95	1,10	
Dióxido de Silicio (SiO ₂)	19,0	21,8	
Óxido Férrico (Fe ₂ O ₃)	3,88	4,20	
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	7,37	3,70	
Óxido de Calcio (CaO)	60,95	61,42	
Cloruro (Cl ⁻)	0,011	0,006	

5.2. Fijación de cloruro en morteros

Se elaboraron morteros de relación agua/cemento igual a 0,60, y una relación arena/cemento igual a 3. Se utilizó una mezcla de arenas 80% ASG y 20% ASF. Los morteros MN se realizaron con cemento CPN, y los MC con cemento CPC. Se moldearon probetas prismáticas de 4x4x16 cm, en dos series para cada cemento:

- a) morteros convencionales, preparados con agua potable (con concentración de cloruro entre 0,15 y 0,20g/l)
- b) morteros contaminados, preparados con soluciones con diferentes contenidos de cloruro (1, 2, 3, 5, 10, y 28g/l).

Las probetas fueron desmoldadas a las 24 horas y luego curadas en cámara húmeda (Temp. $23 \pm 2^\circ\text{C}$; HR > 95%). Un grupo de probetas permaneció hasta los 7 días de edad, mientras que el otro fue curado hasta los 28 días. Luego se determinaron las resistencias a compresión, y se molieron los restos hasta un tamaño menor a 2mm, con el fin de realizar las determinaciones de adsorción (ads) y fijación-adsorción de cloruro (fij).

En la serie de morteros convencionales se determinó la capacidad de adsorción de cloruro en preparados consistentes en partes de las muestras pulverizadas colocadas en soluciones de cloruro en diferentes concentraciones, similares a las utilizadas en la serie de morteros contaminados. Luego de 14 días, tiempo necesario de estabilización de los preparados [Tang y Nilsson 1993], se determinó la disminución en la concentración de cloruro libre en la solución mediante el análisis de una alícuota de la misma. Esta disminución corresponde a la cantidad de cloruro retenido. Para ello se tomó especial precaución en no agitar las muestras al momento de tomar la alícuota del sobrenadante para el análisis. En este caso se asume que todo el cloruro retenido es debido a adsorción, con mínima influencia del aluminato tricálcico ya que el cloruro entra en contacto con la muestra ya endurecida.

En la serie de morteros contaminados se estudió la capacidad de fijación-adsorción de cloruro mediante la diferencia entre los incorporados en la mezcla fresca y los que permanecen solubles en agua a la edad del ensayo. Se determinaron los contenidos de cloruro soluble en agua con preparados de muestra molida y agua destilada, determinando por análisis químico la concentración de cloruro del sobrenadante. Ya que el cloruro se encuentra presente durante la hidratación del cemento, una gran parte de ellos queda ligada químicamente (fijación). El cloruro que no se fija químicamente puede aún ser inmovilizado en la superficie del CSH (adsorción).

La determinación de cloruro soluble se realizó en preparados con partes de mortero pulverizado y agua destilada. Luego de 24h de estabilización se determinó la concentración de cloruro de la solución. La valoración se realizó mediante titulación colorimétrica con nitrato de plata por el método de Mohr [Skoog *et al.* 2005]. El pH de las muestras se mantuvo por encima de 12 hasta tomar la alícuota de valoración, para evitar la caída del cloruro ligado [Glass *et al.* 2000].

En la Figura 5.1 se presentan las curvas de evolución de la temperatura de los morteros durante su hidratación en las primeras 48 horas. Esta determinación se realizó en muestras aisladas térmicamente, con termocuplas insertas en la masa, registrando la temperatura en intervalos de 30min.

De las curvas de madurez se desprende que el mortero MN presentó una mayor velocidad de hidratación respecto al MC. El pico de temperatura máxima es mayor y más temprano para el MN respecto al MC, aunque la curva del MN desciende por debajo de la de MC aproximadamente en el momento en que el último alcanza su mayor temperatura.

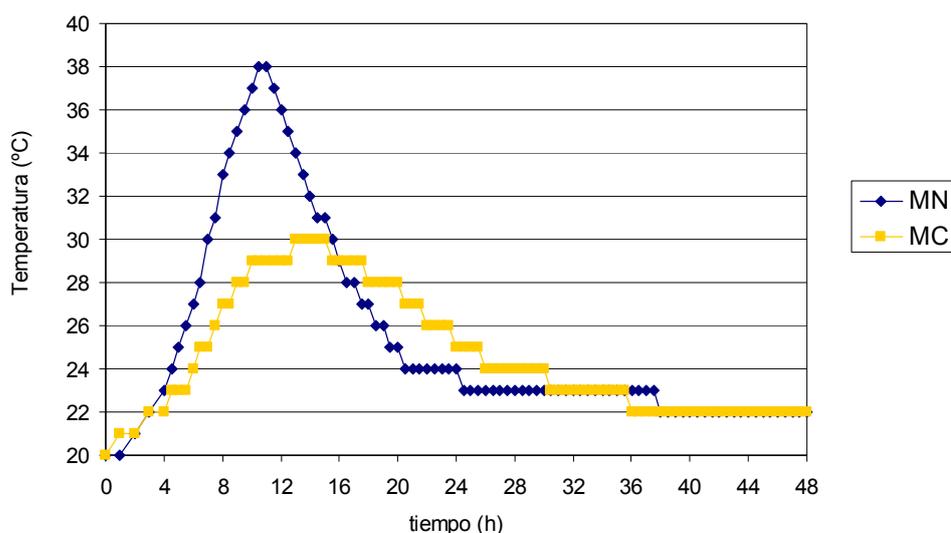


Figura 5.1. Evolución de la temperatura en las primeras horas de hidratación en morteros.

En la Figura 5.2 se indican las resistencias a compresión obtenidas en los morteros convencionales ($Cl=0,01\%$ en peso del cemento) y en los contaminados, a las edades de 1, 7 y 28 días. A la edad de 1 día no se presentan determinaciones de la capacidad de retención de cloruro, aunque sí se determinaron resistencias en probetas distintas a las utilizadas para 7 y 28 días. Las resistencias de los morteros contaminados corresponden al promedio de los valores obtenidos en las muestras con diferentes concentraciones de cloruro, mientras que los resultados de los morteros no contaminados son el promedio de tres ensayos.

En las edades consideradas, las mayores resistencias fueron las de MN. La evolución de la resistencia muestra una influencia del contenido de cloruro sobre la resistencia a compresión. Aunque se utilizó solución de NaCl, cabe mencionar que el cloruro de calcio es un conocido compuesto que acelera la ganancia de resistencia. En los morteros estudiados se evidencia un aumento importante en la velocidad de ganancia de resistencia entre las series preparadas con agua de red ($Cl = 0,01\%$) y el resto de los morteros elaborados con agua contaminada con cloruro. Esta mayor resistencia se evidencia mayormente a la edad de 7 días, mientras que para 28 días, la diferencia disminuye.

En la Figura 5.3 se muestran los resultados de adsorción obtenidos en los morteros convencionales expuestos desde los 7 días de edad (ads) y de fijación-adsorción de los morteros contaminados con cloruro con 7 días de edad (fij). Las curvas de regresión de la Figura 5.3 corresponden a la isoterma de Freundlich. Como se explicó, en el caso de adsorción la edad de las muestras corresponde a los 7 días de curado más 14 días de estabilización del preparado, mientras que en el caso de fijación-adsorción, la edad es 7 días de curado más 24h de estacionamiento del preparado. Esto debe ser considerado al momento de analizar y comparar los resultados de ambas series.

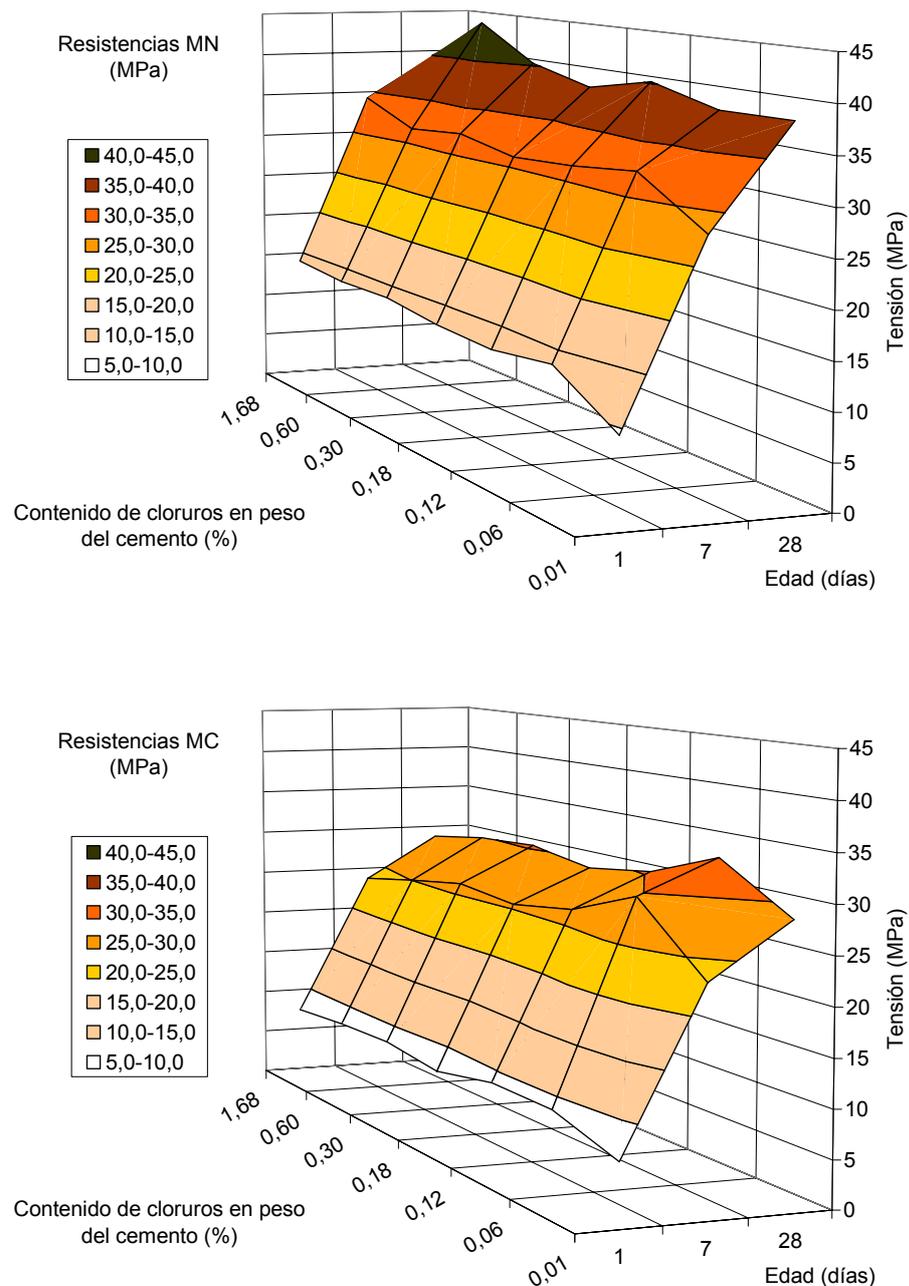


Figura 5.2. Resistencia a compresión de morteros MN y MC.

En la Fig. 5.4 se presentan los resultados análogos a la edad de 28 días. Las curvas de regresión en ambas figuras corresponden a la fórmula de Freundlich, obtenidas por regresión por el método de la mínima diferencia de cuadrados a la Ecuación 2.19. El cloruro adsorbido y fijado-adsorbido está expresado en miligramos de cloruro por gramo de muestra de mortero molido seco. El cloruro libre está expresado en gramos por litro de solución del preparado.

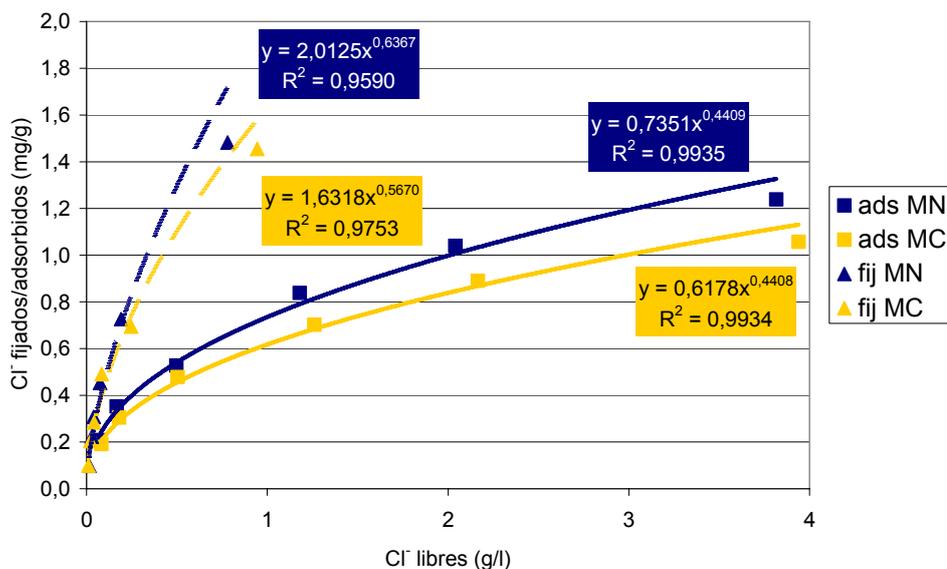


Figura 5.3. Isothermas de Freundlich de adsorción y de fijación a 7 días.

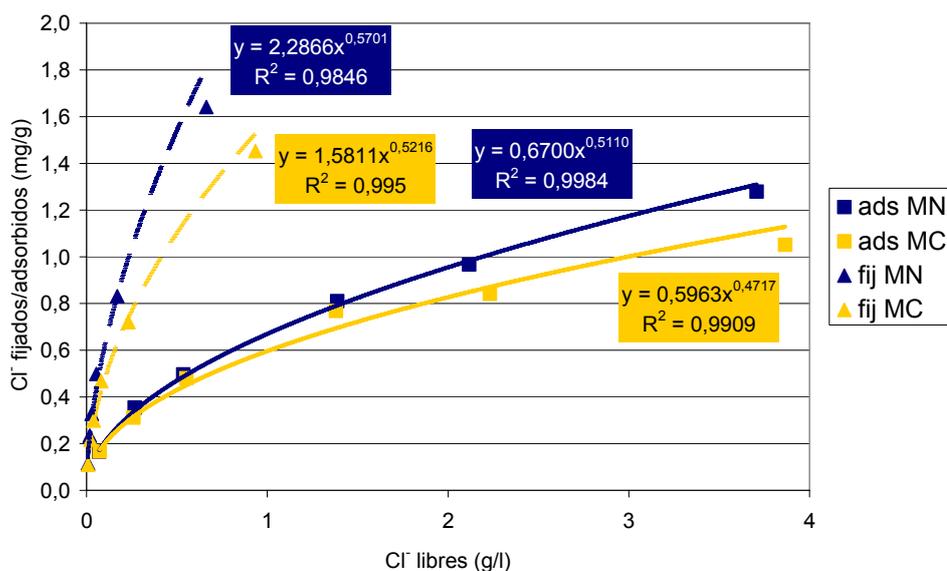


Figura 5.4. Isothermas de Freundlich de adsorción y de fijación a 28 días.

Puede verse que en los morteros preparados con CPN se presentan mayores cantidades adsorbidas y fijadas-adsorbidas que en los preparados con CPC. En la Tabla 5.3 se muestran los parámetros de las curvas de adsorción obtenidas, con sus correspondientes coeficientes de correlación (R^2). Además de las curvas presentadas, se realizaron también correlaciones con la isoterma de Langmuir por regresión a la Ecuación 2.18. En la Tabla 5.4 se presentan los parámetros de fijación-adsorción de las curvas de regresión. Las isothermas de Freundlich presentan mejor correlación con los resultados obtenidos que las isothermas de Langmuir, tanto para los resultados de adsorción como para los resultados de fijación-adsorción.

Tabla 5.3. Parámetros de isothermas de adsorción obtenidos para 7 y 28 días.

Edad (días)	Tipo de cemento	Freundlich			Langmuir		
		α	β	Correlación (R ²)	k	C _{bm}	Correlación (R ²)
7	CPN	0,441	0,735	0,994	1,378	1,425	0,959
	CPC	0,441	0,618	0,993	1,731	1,190	0,975
28	CPN	0,511	0,670	0,998	0,814	1,620	0,977
	CPC	0,472	0,596	0,991	1,233	1,219	0,984

Tabla 5.4. Parámetros de isothermas de fijación-adsorción a edades de 7 y 28 días.

Edad (días)	Tipo de cemento	Freundlich			Freundlich		
		α	β	Correlación (R ²)	k	C _{bm}	Correlación (R ²)
7	CPN	0,637	2,013	0,994	3,621	1,979	0,989
	CPC	0,537	1,632	0,993	3,238	1,879	0,967
28	CPN	0,570	2,033	0,997	4,962	2,091	0,979
	CPC	0,522	1,581	0,997	3,668	1,830	0,972

En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran, para las edades de 7 y 28 días, respectivamente, las capacidades de adsorción y de fijación en los morteros, en función de la concentración de cloruro libre, según el modelo de Freundlich con los parámetros de las Tablas 5.3 y 5.4.

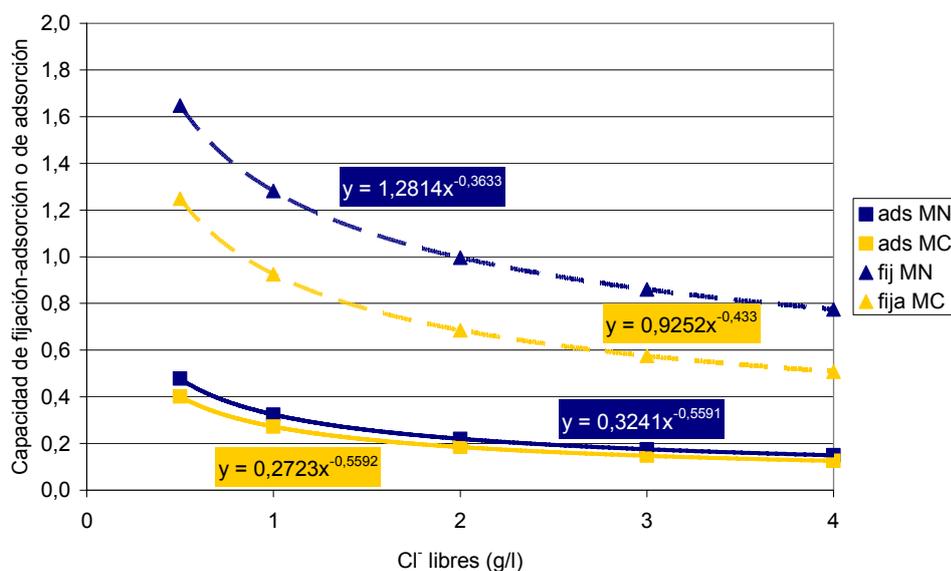


Figura 5.5. Capacidades obtenidas según el modelo de Freundlich (7 días).

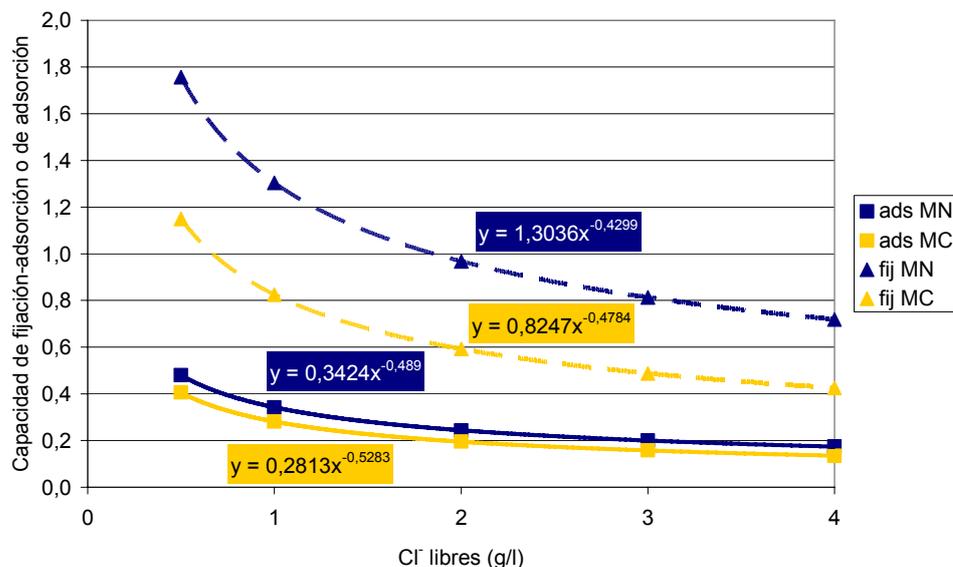


Figura 5.6. Capacidades obtenidas según el modelo de Freundlich (28 días).

Para el intervalo de concentración de cloruro libre estudiado, las cuatro capacidades de fijación-adsorción superan a sus homólogas de adsorción. Esta superioridad debe ser resaltada, ya que los resultados de adsorción corresponden a muestras que poseen 14 días más de edad (por el período de estabilización) que las muestras de las que se obtuvieron las capacidades de fijación-adsorción, y por lo tanto, poseen un mayor grado de hidratación.

En las edades evaluadas en el mortero con CPC, se presenta aproximadamente un 85% de la capacidad de adsorción del mortero con CPN, independientemente de la concentración de cloruro libre. A 28 días, en el mortero con CPC se presenta una capacidad de fijación-adsorción del orden del 75% de la correspondiente al mortero con CPN. Esta diferencia en términos absolutos es mucho mayor en el caso de la fijación-adsorción que en el caso de la adsorción.

Puede observarse que las capacidades de adsorción se mantienen constantes en el período de 7 días con respecto al de 28 días. En el caso de la capacidad de fijación-adsorción se nota un leve incremento. Los aluminatos poseen una rápida velocidad de hidratación y a los 2 días esta fase alcanza un grado de hidratación casi completo [Taylor 1967]. Los silicatos se hidratan en forma más lenta y las cantidades de sus productos de hidratación se modifican paulatinamente [Taylor 1967], mostrando una evolución notable al principio, pero pequeña después de 21 días. Por ello puede explicarse que las capacidades de adsorción se mantengan, ya que las edades de las muestras al momento de las determinaciones fueron de 21 y 42 días. Aunque en el estudio de adsorción las muestras de mortero se colocaron en contacto con la solución de cloruro a las edades de 7 y 28 días, la hidratación de los cementos prosiguió hasta el momento de las determinaciones de las adsorciones (14 días más para la estabilización). En el caso del estudio de fijación-adsorción, las determinaciones se realizaron a las mismas edades de 7 y 28 días. El au-

mento de la capacidad de fijación-adsorción entre estas edades podría atribuirse totalmente al incremento del grado de hidratación del silicato de calcio, y por lo tanto sería un aumento de la adsorción solamente, ya que el aluminato ha completado su hidratación antes de los 7 días. Sería de esperar que tanto la capacidad de adsorción como la capacidad de fijación se estabilizaran cuando las fases del cemento se aproximan a su máximo grado de hidratación. Esto se ve claramente en la Figura 5.7, donde la relación entre capacidades de fijación-adsorción y adsorción en el período de 28 días es menos dependiente de la concentración de cloruro libre que en el período de 7 días. En el primer caso se están relacionando muestras con 28 y 42 días de edad y en el segundo muestras con 7 y 21 días de edad. La diferencia en el grado de hidratación sería mayor en el segundo caso, y por lo tanto esta sería la razón de una variabilidad superior con la concentración de cloruro soluble en agua respecto al primer caso.

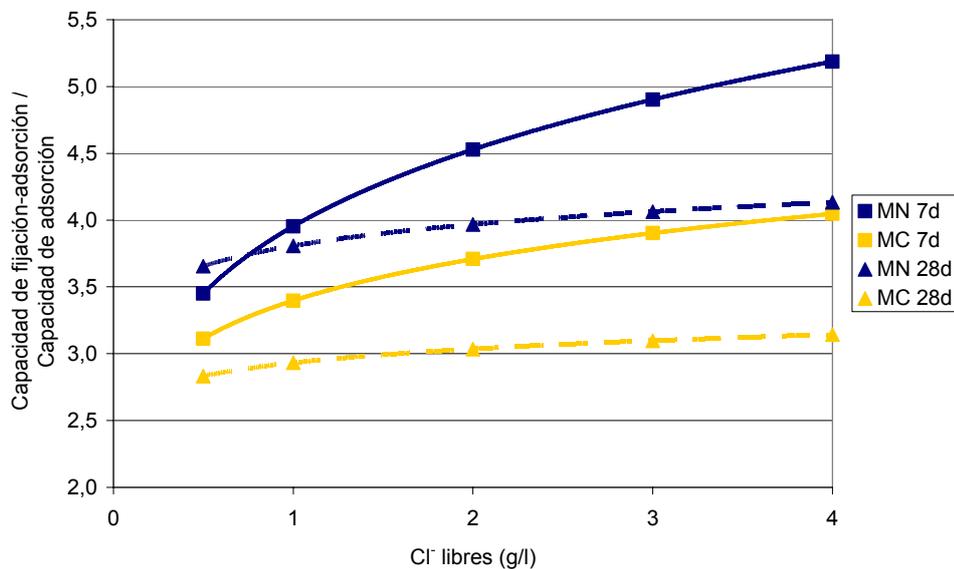


Figura 5.7. Relaciones entre capacidades de fijación/adsorción y de adsorción.

En las Figuras 5.8 y 5.9 se muestran las variaciones de las curvaturas de las ecuaciones de Freundlich de adsorción (ads) y fijación (fij) obtenidas en los morteros estudiados, para los resultados de 7 y 28 días, respectivamente. Las curvas entre ambas edades resultan muy similares, y el análisis general puede hacerse indistintamente para ambas edades. Sin embargo, la diferencia entre ambos cementos se muestra en la capacidad de fijación y especialmente para la edad de 28 días, lógicamente debido a la diferente composición y velocidad de hidratación de cada cemento.

En general, para concentraciones de cloruro libre superiores a 4 g/l la curvatura es muy pequeña, de manera que superada esta concentración, las capacidades de inmovilización de cloruro son casi independientes del contenido de cloruro libre. Más aún, para aproximadamente 2 g/l de cloruro libre se produce un quiebre de las funciones, y a partir de allí, las curvaturas son pequeñas sin variar significativamente con el aumento de las

concentraciones. Este punto podría ser considerado como un punto de saturación del sistema. En el MN se muestra una mayor influencia de la concentración de cloruro libre en la capacidad de fijación de cloruro, respecto al MC. Esto muestra un punto de saturación del CPC en una concentración de cloruro libre más baja con respecto al CPN, por su composición y por su hidraulicidad.

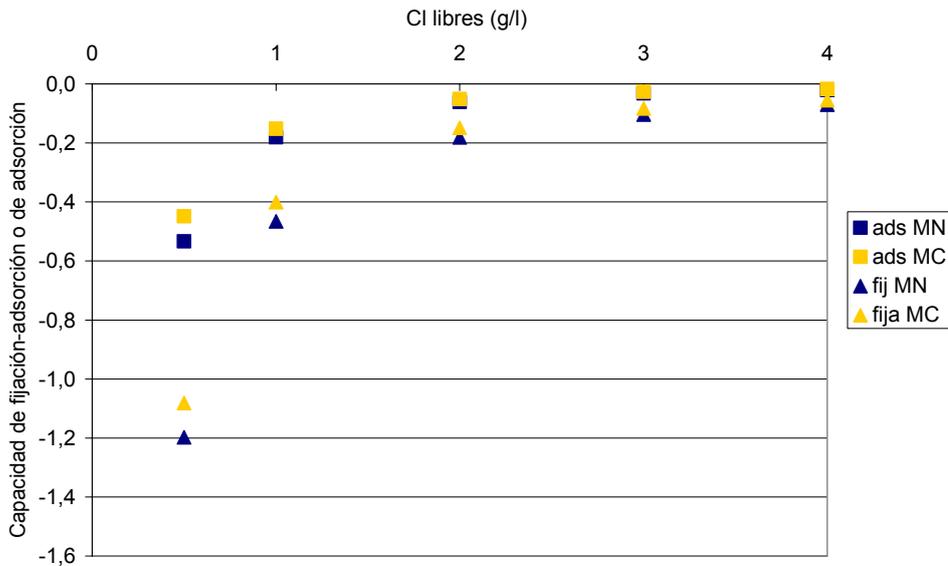


Figura 5.8. Curvaturas de relaciones de Freundlich para 7 días.

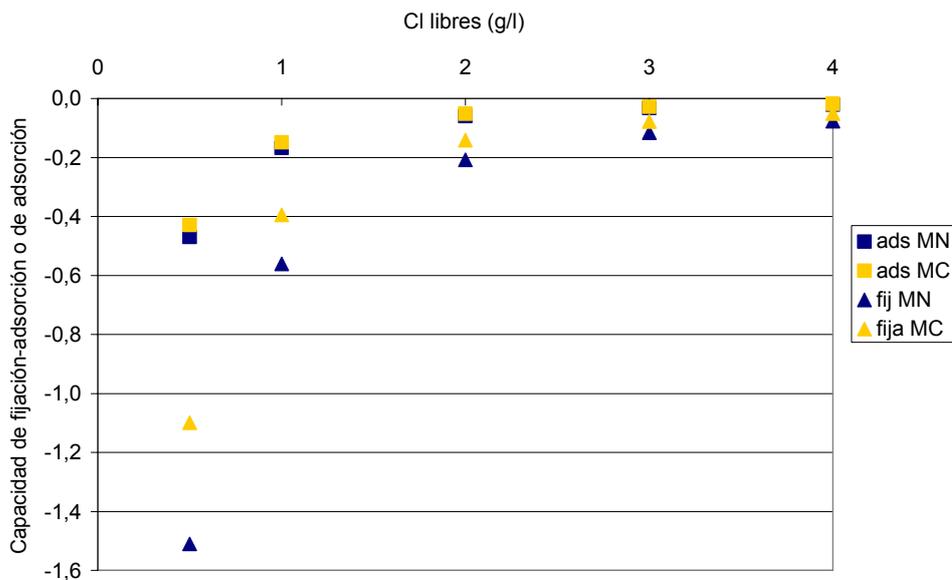


Figura 5.9. Curvaturas de relaciones de Freundlich para 28 días.

5.3. Ingreso de cloruro en hormigón bajo ciclos de mojado y secado

El uso de agregados cuarcíticos se encuentra difundido en la zona costera marina cercana a Mar del Plata, y estas rocas presentan un nivel de porosidad alto comparado con otras rocas también disponibles en la zona.

Al presentarse condiciones de mojado y secado, el ingreso de cloruro se produce mayormente a través del agua absorbida, que actúa como vehículo. Existen entonces mecanismos de absorción, dilución y desorción que afectan directamente la zona superficial.

Con el propósito de evaluar la relación entre los mecanismos de penetración de cloruro y su velocidad se elaboró en esta etapa un hormigón con CPC, arena silíceo de río y piedra partida cuarcítica. Las proporciones del hormigón elaborado, denominado H60a, se muestran en la Tabla 5.5.

Para evaluar la velocidad de ingreso de cloruro se confeccionaron probetas prismáticas de hormigón simple de 7,5x15x25cm. Los parámetros de corrosión fueron valorados sobre probetas de iguales dimensiones con tres barras de acero (diámetro 12mm) equidistantes en cada probeta, con un extremo sobresaliendo por una de las caras de 7,5x25 cm. Las probetas se desmoldaron a las 24h y se colocaron en cámara húmeda hasta la edad de 28 días. Las probetas de ingreso de cloruro fueron luego impermeabilizadas en todos sus lados a excepción de la cara de moldeo (superior de 7,5x25 cm), desde la que se permitió una penetración unidireccional de iones. En las probetas de hormigón armado, se realizó una impermeabilización dejando expuestas solamente las dos caras de 25x15cm paralelas a las barras. Las probetas se dividieron en dos grupos: uno colocado permanentemente en inmersión (i) en una solución de NaCl de concentración 30g/l; y otro expuesto a ciclos semanales de 3 días en inmersión en esta solución y 4 días de secado en ambiente de laboratorio (m y s). Durante el tiempo previsto de exposición se fueron registrando los parámetros de corrosión. Al final del período, se determinaron en las probetas de hormigón simple los perfiles de ingreso de cloruro, mediante cortes transversales con disco diamantado en seco, seccionándola en espesores de aproximadamente 5mm de espesor, alcanzando distintas profundidades desde la superficie expuesta (que fueron medidas en cada caso).

Tabla 5.5. Proporciones del hormigón H60a.

Materiales	(kg/m ³)
Agua	155
CPC	259
ASF	176
ASG	702
PPC 6-20	1002
Propiedades	
Peso unitario (kg/m ³)	2293
Resistencia a compresión 28d (MPa)	22,3

Las muestras obtenidas a distintas profundidades desde la superficie fueron pulverizadas, y se determinaron los contenidos de cloruro soluble en agua y solubles en medio ácido. La determinación cuantitativa del cloruro soluble en agua se realizó mediante titulación colorimétrica con nitrato de plata en preparados con agua destilada luego de 24 horas de estacionamiento, según el método de Mohr [Skoog *et al.* 2005]. Los contenidos de cloruro soluble en medio ácido se determinaron según el método de Volhard [IRAM 1857, 2000, Método C]. Con ambas determinaciones se obtuvieron las relaciones entre cloruro libre y cloruro total.

Las mediciones de los parámetros electroquímicos de corrosión se realizaron según lo indicado en 3.3, utilizando un equipo GECOR 6, que permite medir el potencial y la densidad de corriente de corrosión, utilizando un plato sobre la superficie del recubrimiento que confina la señal en una zona delimitada de la armadura empotrada en el hormigón, cerrándose el circuito con la conexión a la armadura. Las determinaciones se realizaron en probetas con las mismas dos condiciones de exposición de las probetas de ingreso de cloruro. Las evoluciones de los potenciales y densidades de corriente de corrosión se muestran en las Figura 5.10 y 5.11, respectivamente.

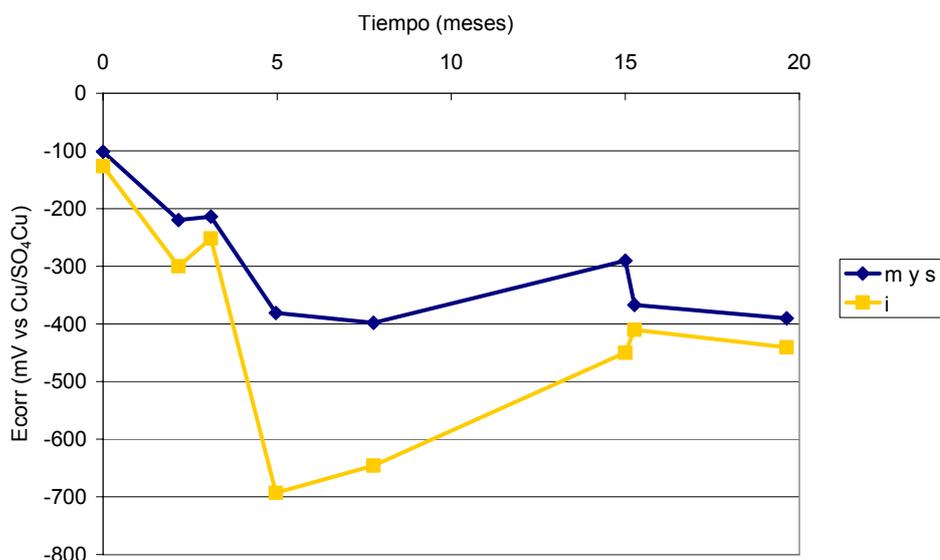


Figura 5.10. Evolución temporal de los potenciales de corrosión de armaduras en H60a.

En ambas Figuras, se pueden apreciar diferencias en los parámetros de corrosión entre las probetas con exposición en ciclos de mojado-secado y en inmersión. El caso de las corrientes de corrosión es inverso, ya que las densidades se mantienen más altas en el hormigón en ciclos de mojado y secado. Ambos parámetros son sensibles al contenido de humedad. Pero, mientras el potencial de corrosión se hace más negativo conforme aumenta el grado de saturación del hormigón, la corriente de corrosión presenta un aumento con el contenido de humedad sólo para rangos bajos de humedad, mientras que comienza a descender conforme el estado del hormigón tiende a la saturación debido a que el fenómeno de corrosión se ve limitado por la disponibilidad de oxígeno.

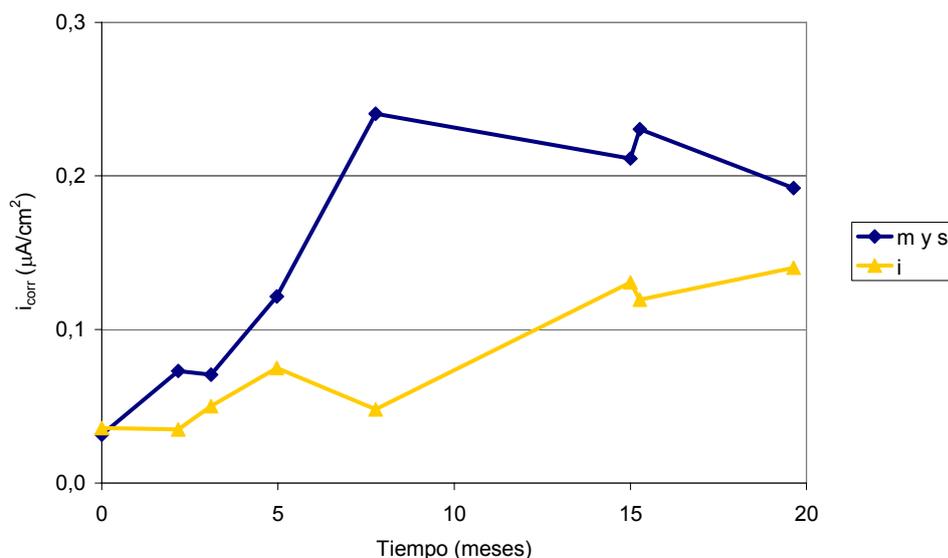


Figura 5.11. Evolución temporal de las densidades de corriente de corrosión de armaduras en H60a.

En la Figura 5.12 se muestran los perfiles de ingreso en las probetas, para ciclos de mojado y secado, y para inmersión, junto con las regresiones a la Ecuación 2.5. Las determinaciones se realizaron luego de 18 meses de exposición. En estudios similares [Hong 1998], se ha concluido que, al igual que la difusión, la penetración de cloruro por ciclos de mojado y secado es función de la raíz cuadrada del tiempo, y su velocidad se corresponde con la raíz del número de ciclos.

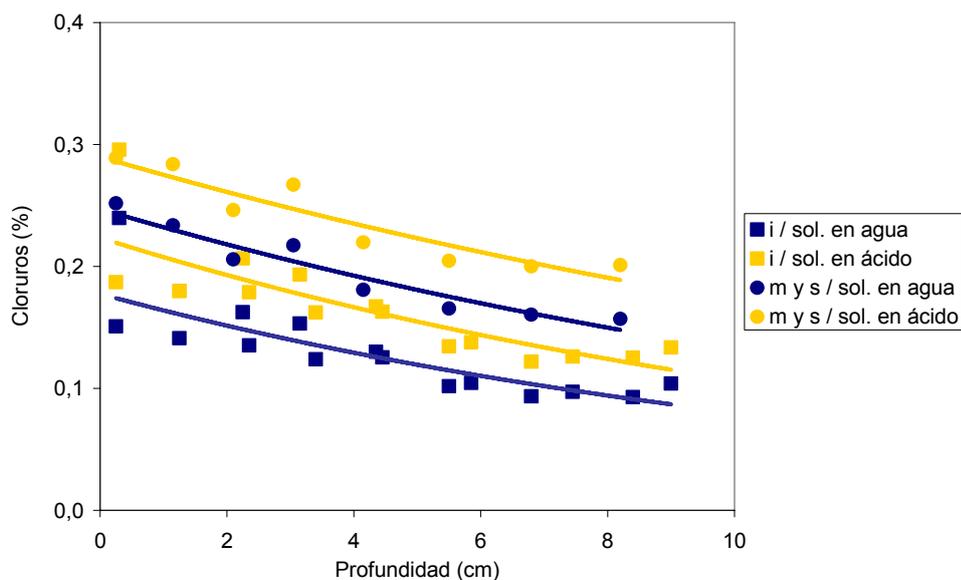


Figura 5.12. Perfiles de ingreso de cloruro a los 18 meses de exposición en H60a

La curvatura de los perfiles de penetración obtenidos con ciclos de mojado y secado es ligeramente menor a la de los perfiles de inmersión. Esto se debería a que el avance de cloruro con ciclos de mojado y secado, que se produjo con una velocidad mayor en comparación con la inmersión, es consecuencia en gran medida de la absorción de la solución salina por parte del hormigón. Esto conduce a un perfil de ingreso lineal que describe mejor a la permeabilidad del hormigón como mecanismo de penetración. En las probetas de inmersión, los perfiles adoptan una curvatura mayor, debido a la mayor importancia del proceso difusivo como mecanismo de entrada.

En la Figura 5.13 se presentan las relaciones entre cloruro soluble en agua y cloruro soluble en ácido, determinadas en los hormigones en inmersión (i) y en los expuestos a inmersión y secado (m y s). No se aprecian diferencias entre ambos tipos de exposición en cuanto a las capacidades de retención de cloruro.

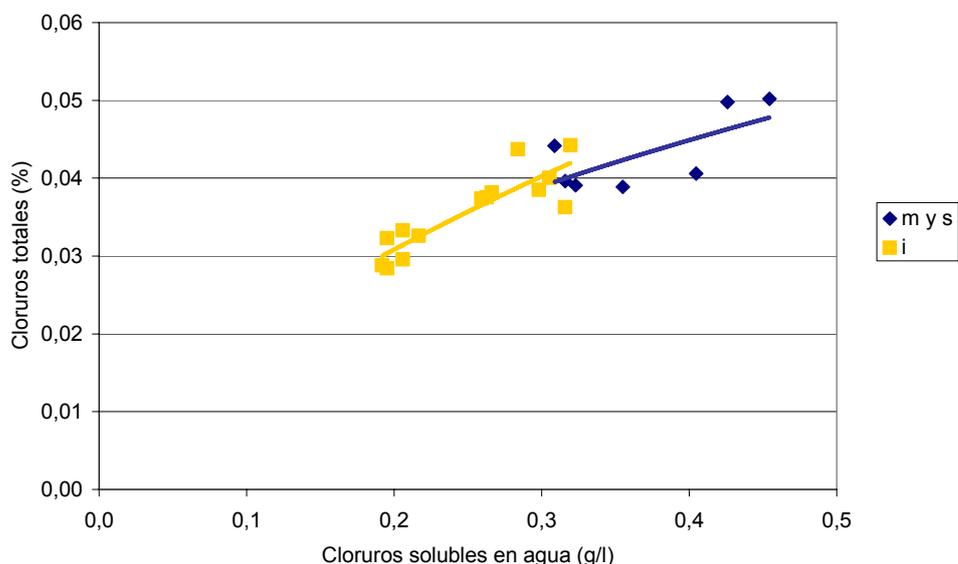


Figura 5.13. Retención de cloruro en hormigón H60a.

5.4. Ingreso de cloruro en hormigones en atmósfera marina

La velocidad de penetración de iones requiere el empleo de pruebas de mediano plazo, por ello se ha buscado un diseño de probeta que permita estudiar sobre la misma pieza la difusividad a varias edades de exposición, y así se procuró obtener los coeficientes m (Ecuación 2.13) de los hormigones estudiados.

Estos estudios se realizaron sobre probetas de tipo prismática de 7,5x15x25 cm (Figura 5.14), compactadas manualmente mediante varillado. Se desmoldaron a las 24h y luego se les aplicó un tratamiento de curado hasta los 28 días de edad. Se utilizaron tres tipos de tratamiento. Un grupo (ch) fue curado en cámara húmeda (Temp.: $23 \pm 2^\circ\text{C}$; HR > 95%), otro (int) se colocó en cámara seca (Temp.: $20 \pm 2^\circ\text{C}$; HR = 50%), y un tercer grupo (ext) se colocó a la intemperie en la ciudad de La Plata (en la Tabla 5.6 se muestran los

parámetros de temperatura y humedad ambientales durante los primeros 28 días de edad de cada serie). El tratamiento ch se utilizó para todos los hormigones estudiados en esta etapa, mientras que los tratamientos int y ext se utilizaron para los hormigones H39, a y b, y H60, b y c (Tabla 5.7). Las proporciones de todos los hormigones estudiados en esta etapa se muestran en la Tabla 5.7. La numeración en la denominación utilizada coincide con la relación a/c multiplicada por 100. La H en las denominaciones indica que los materiales estudiados son hormigones, y la letra final sólo diferencia a los hormigones con igual relación a/c en función del TMA. Se utilizaron diferentes graduaciones de agregado grueso, las series H39a, H50b y H60b se realizaron con PPG 6-20 (TMA=19mm), mientras que las series H39b, y H60c se realizaron con PPG 10-30 (TMA=25mm), y en las restantes series H46, H50a y H60d se utilizó una mezcla de PPG 6-20 y PPG 10-30 (TMA=25mm con granulometría más continua).

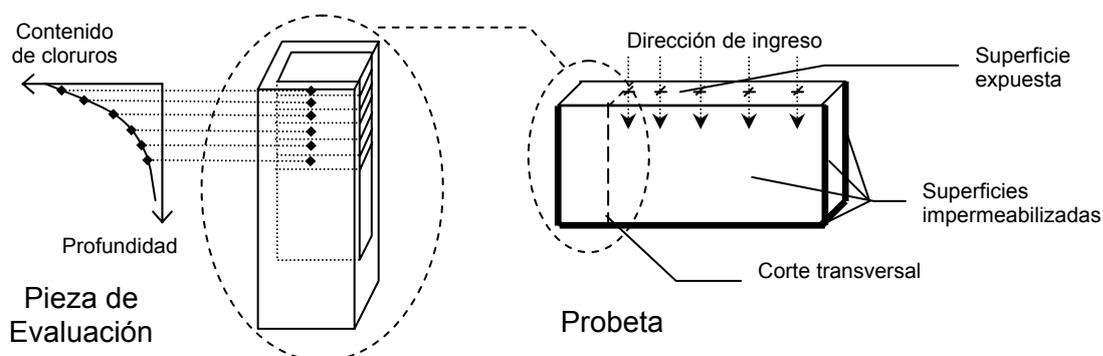


Figura 5.14. Esquema de probetas utilizadas y perfil de ingreso a analizar.

Tabla 5.6. Parámetros ambientales de exposición series ext.

Parámetros durante los primeros 28 días		H39a	H39b	H60b	H60c
Temperatura media (°C)	Promedio	13,2	12,1	11,8	13,5
	Desviación estándar	3,9	3,6	4,2	2,9
Temperatura máxima (°C)	Promedio	18,4	18,6	17,7	19,4
	Desviación estándar	3,6	4,6	4,6	4,2
Temperatura mínima (°C)	Promedio	9,4	8,2	8,1	9,8
	Desviación estándar	4,8	4,4	5,1	3,1
Humedad relativa ambiente (%)	Promedio	84	84	86	84
	Desviación estándar	8	8	8	8

Finalizado el tratamiento de curado, las probetas fueron impermeabilizadas con pintura en base a caucho clorado en todas sus caras excepto en la superficie de moldeo, que se dispuso como frente unidireccional de acceso (Figura 5.14). Las probetas fueron expuestas en ambiente marino natural, disponiendo la superficie de ingreso como la cara horizontal superior de las probetas. De esta forma, fueron colocadas en la misma posición en que fueron moldeadas.

Tabla 5.7. Proporciones de materiales de hormigones elaborados con CPC (kg/m³).

Serie	H39a	H39b	H46	H50a	H50b	H60b	H60c	H60d
a/c	0,39	0,39	0,46	0,50	0,50	0,60	0,60	0,60
af/ag	0,78	0,80	0,86	0,86	0,84	0,92	0,93	0,90
Materiales								
Agua	166	168	144	155	170	168	168	155
CPC	425	425	311	310	340	277	280	258
ASF	157	162	178	179	-	183	186	187
ASG	624	642	707	718	-	733	741	752
ASI	-	-	-	-	840	-	-	-
PPG 6-20	1000	-	203	208	1000	1000	-	207
PPG 10-30	-	1000	829	832	-	-	1000	832
Aire (%)	2,3	2,6	2,0	1,8	1,9	3,0	3,3	2,0
Propiedades								
Peso unitario (kg/m ³)	2444	2430	2423	2440	2420	2394	2352	2380
Asentamiento (cm)	7,0	7,0	9,5	8,0	4,5	8,0	8,5	9,0
f'c (MPa) 28d	38,8	38,8	33,0	29,1	34,0	25,5	23,8	17,8
Porosidad (%)	9,0	9,3	9,9	10,6	10,0	11,2	10,9	12,0

Referencias:

CPC – Cemento Pórtland Compuesto

PPG – Piedra Partida Granítica

ASF – Arena Silíceas Fina

ASG – Arena Silíceas Gruesa

ASI – Arena Silíceas Intermedia

El ambiente de exposición marina natural se situó en la ciudad de Mar del Plata, a aproximadamente 50 m de la línea de costa y 5 m sobre el nivel medio del mar (Figura 5.15). En ningún momento se produjo el contacto directo de las probetas con el agua de mar, manteniéndolas expuestas al aerosol marino como fuente de cloruro.

Tras períodos de exposición regulares (de aproximadamente 6 meses), las probetas fueron cortadas para analizar el perfil de ingreso de cloruro. Primero se descartaron los lados con pintura, en espesores aproximados de 1cm. Luego se hicieron cortes paralelos a la cara de acceso, obteniendo rebanadas de aproximadamente 5mm. Se midieron además, las profundidades medias desde la cara de ingreso de cada una de las rebanadas. Las rodajas obtenidas fueron pulverizadas, y se determinaron los contenidos de cloruro soluble en agua, en solución decantada luego de 24 horas de estacionamiento analizando por el método de Mohr [Skoog *et al.* 2005], y el contenido de cloruro soluble en ácido [IRAM 1857, 2000, Método C].

El perfil de ingreso de cloruro permite la obtención de una curva de penetración que puede relacionarse con la segunda ley de Fick, como es la obtenida por regresión no lineal de los pares de valores «profundidad-contenido de cloruro» a la Ecuación 2.4. La caracterización de las propiedades de transporte del hormigón se obtiene por medio de los parámetros de dicha ecuación, D y C_s, surgidos de la regresión matemática. El coeficiente de variación en el tiempo, m, puede obtenerse de la Ecuación 2.13 luego de haber determinado coeficientes de difusión a varias edades.



Figura 5.15. Exposición de probetas para análisis del ingreso de cloruro en Mar del Plata.

5.4.1. Resultados

En las Figuras 5.16 a 5.20, se muestran los patrones de avance de cloruro soluble en agua en ambiente marino, determinados en los hormigones H39, a y b, H46, H50a, H60, b, c y d, para períodos de exposición de 6, 12 y 18 meses, y también de 36 meses para los hormigones H39, a y b, y H60, b y c. Los perfiles de ingreso fueron dispuestos en orden cronológico y se interpolaron valores intermedios para lograr los gráficos cloruro-profundidad-tiempo mostrados en las Figuras 5.16 a 5.20 en forma de superficie. Las tonalidades más oscuras corresponden a mayores concentraciones de cloruro.

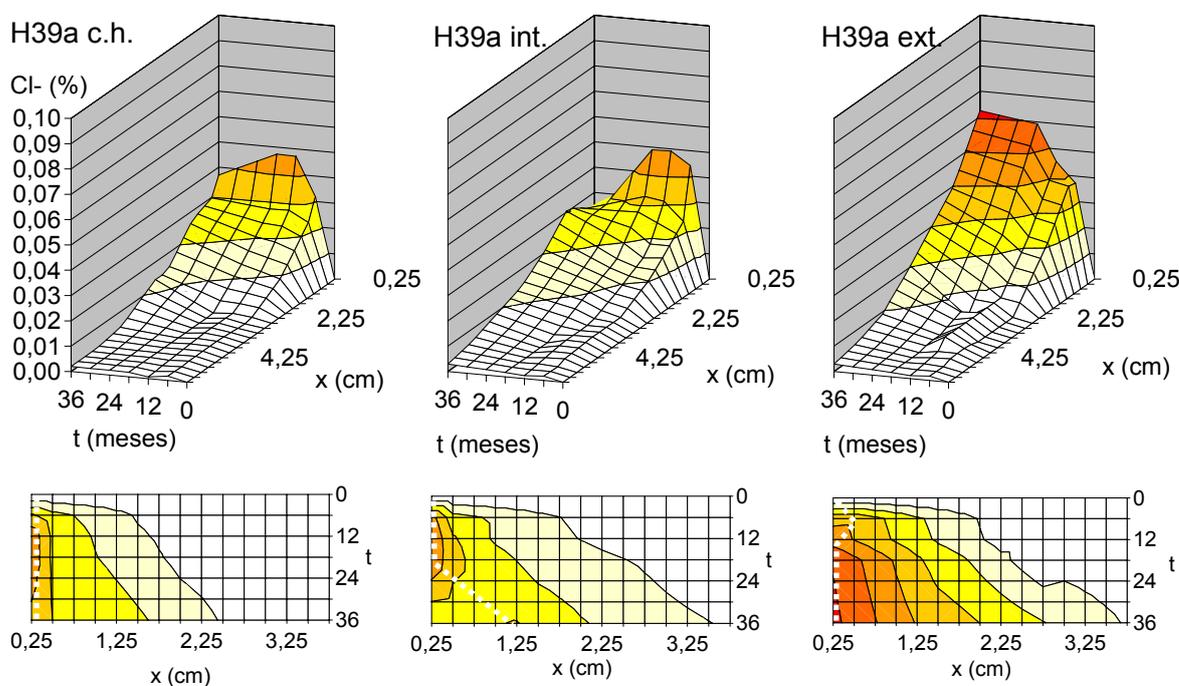


Figura 5.16. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H39a.

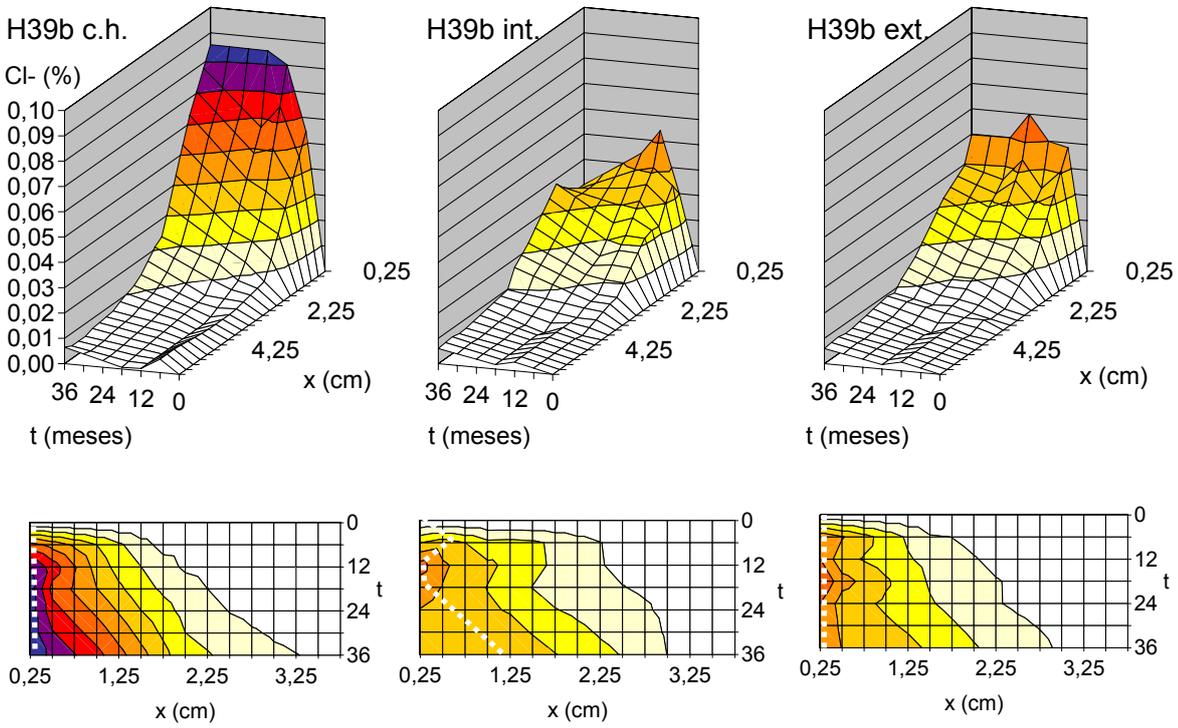


Figura 5.17. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H39b.

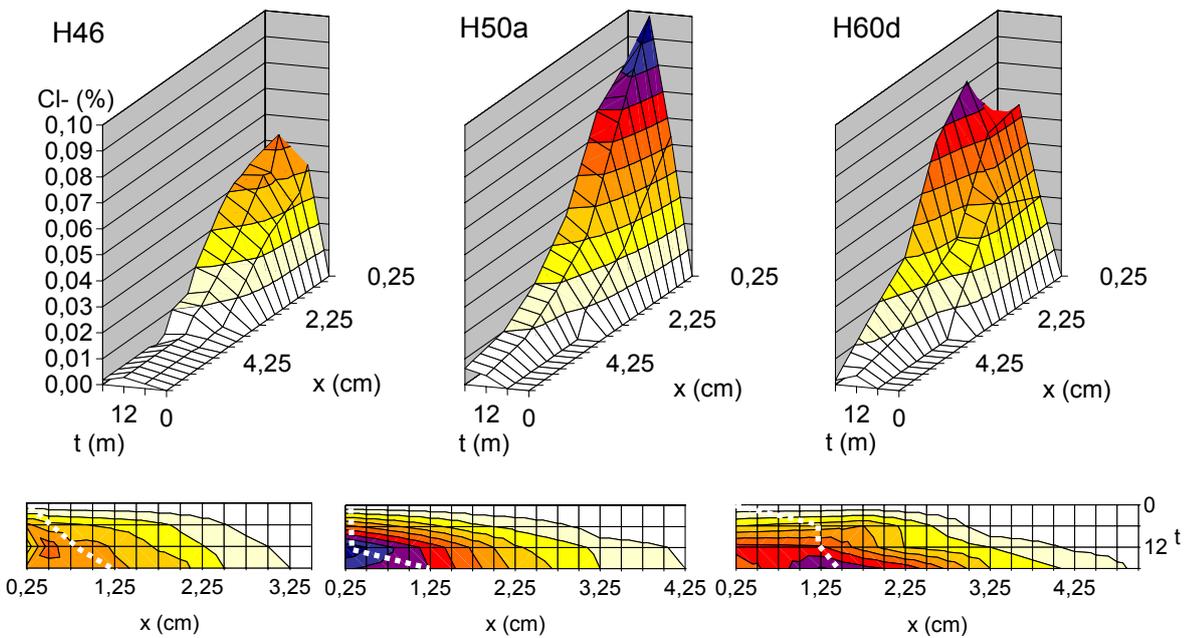


Figura 5.18. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H46, H50a y H60d.

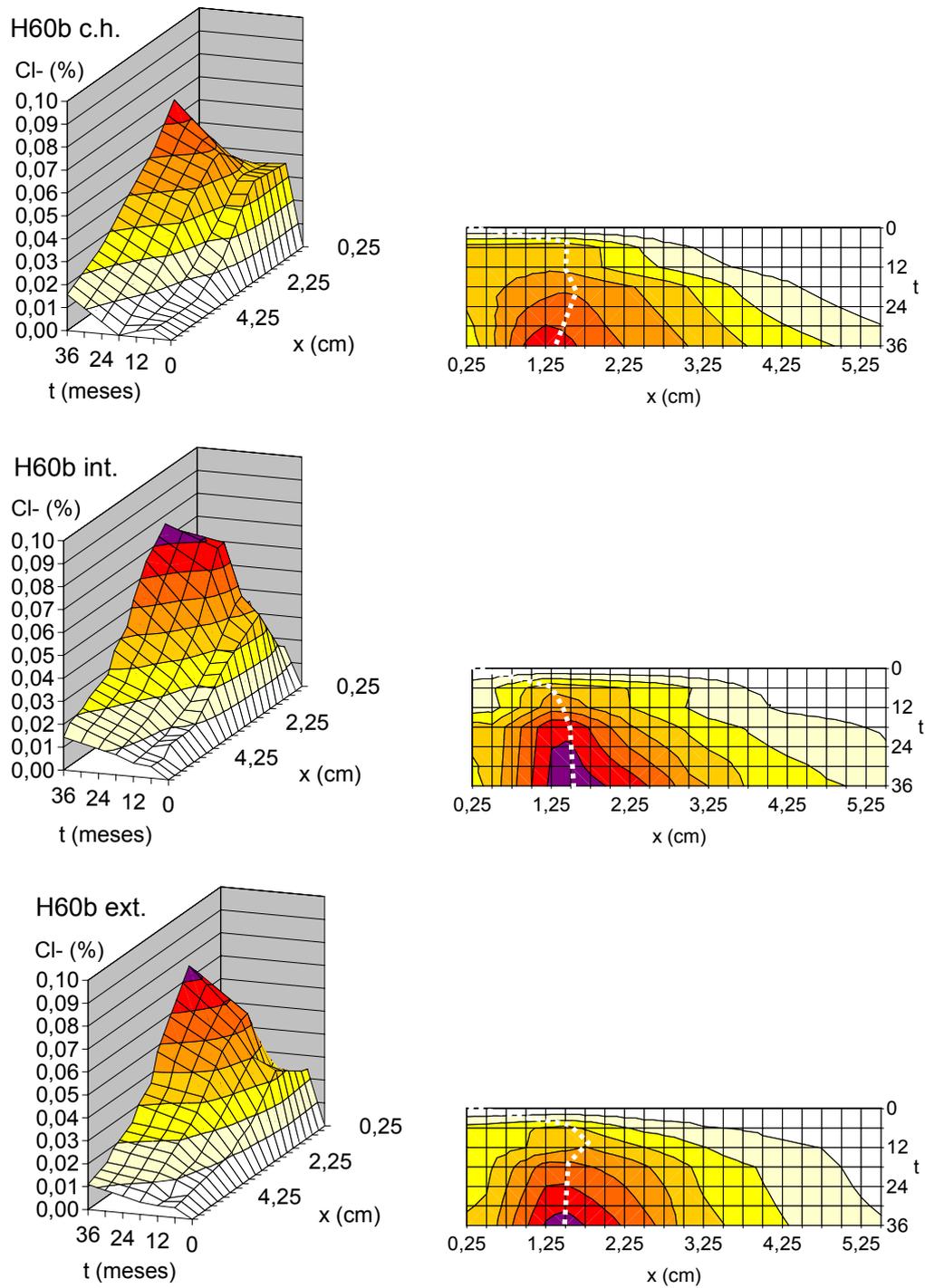


Figura 5.19. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H60b.

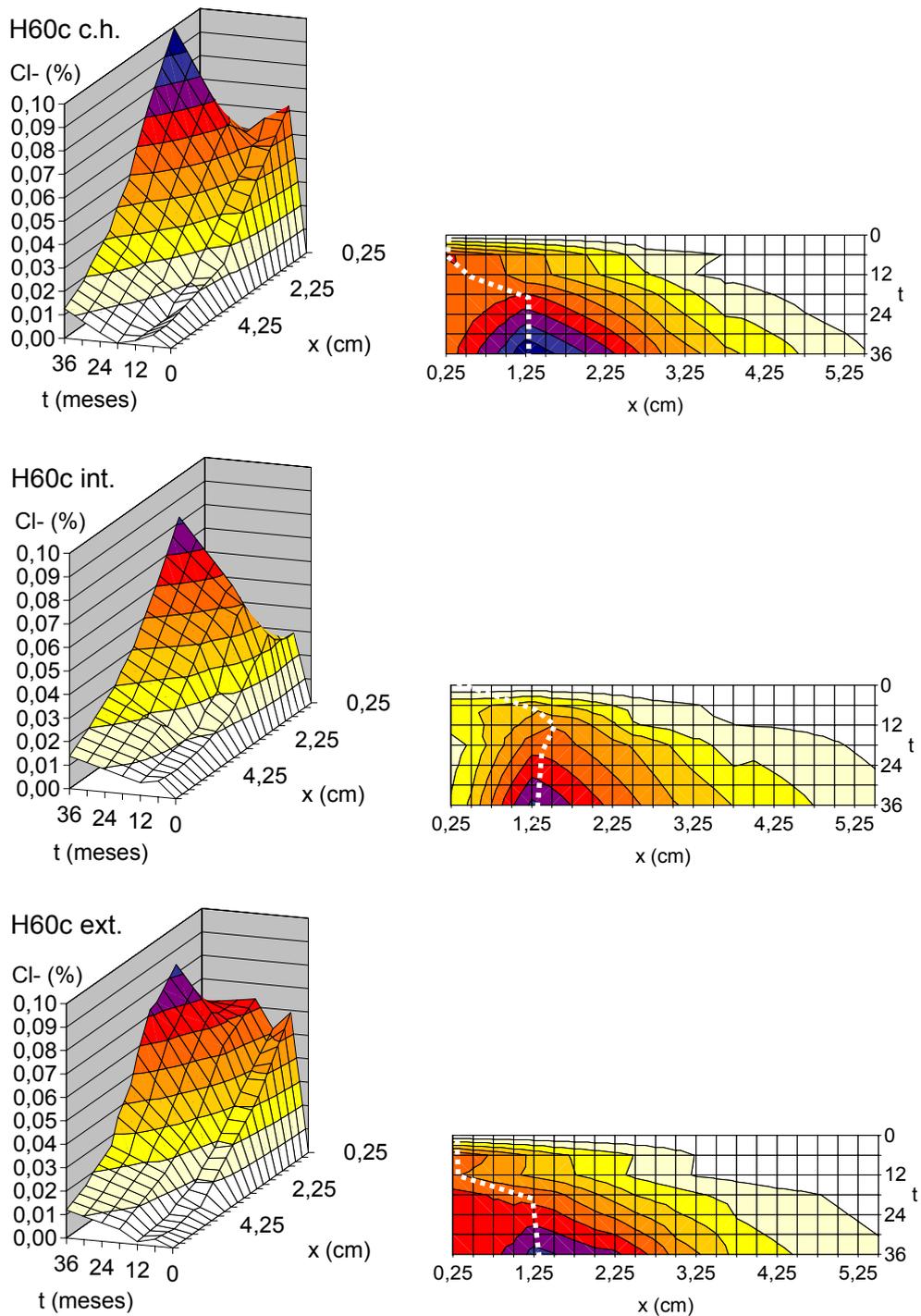


Figura 5.20. Patrones de ingreso de cloruro soluble en agua en hormigones H60c.

Se pueden apreciar los patrones de penetración según tres concepciones a partir del mismo gráfico: los perfiles de ingreso para los distintos períodos como proyección en el plano $Cl-t$, la evolución en el tiempo de la concentración superficial y concentraciones a distintas profundidades como proyección en el plano $x-Cl$, y la profundidad alcanzada por diferentes concentraciones de cloruro en función del tiempo como proyección en el

plano x-t. En el caso de los planos x-t, se muestran como detalles la vista superior de las superficies, donde se aprecian las proyecciones sobre el plano x-t, para un mejor análisis del avance de penetración en el tiempo de las distintas concentraciones de cloruro. En estos detalles, se indica con línea punteada el límite estimado entre la zona difusiva y la zona convectiva. Este límite fue determinado en la profundidad a la que o bien la concentración de cloruro presenta su máximo o bien hasta que la pendiente del perfil de cloruro es baja y a partir de la cual presenta un quiebre aumentando su pendiente. En algunos casos esta línea se ubica en 0,25cm de profundidad, pero este hecho no significa que no exista una zona convectiva, sino que su espesor resultó muy pequeño y no pudo ser detectado con la metodología utilizada.

Un aspecto notorio en la Figura 5.18 es la diferencia entre H50a y H60d en cuanto a la máxima concentración, que contrasta con las profundidades alcanzadas por el cloruro. A pesar que en H50a se presenta un pico de concentración de casi 0,1% con 6 meses de exposición, concentraciones bajas (0,01, 0,02 o 0,03%) alcanzaron profundidades similares que en H60d, con un pico algo mayor a 0,06% en 6 meses de exposición.

Es clara la diferenciación entre los hormigones de acuerdo a sus respectivas relaciones a/c, resultando lógico este ordenamiento debido a la porosidad de cada uno de ellos. En cuanto al comportamiento de acuerdo al tipo de curado, solamente se aprecia una diferencia clara en los hormigones H39a, mientras que en los otros no se puede establecer un contraste a partir de estas Figuras.

En los hormigones H39b y H60c la velocidad de avance de cloruro resulta algo mayor respecto a los hormigones H39a y H60b. Los primeros presentan un mayor tamaño máximo de agregado, y la interfase resultante, de mayor espesor, puede tener mayor peso relativo que en los segundos. Estos resultados son consecuentes con la mayor porosidad que presenta la interfase respecto a la matriz y los agregados.

Una clara observación es la variación permanente de la concentración de cloruro a nivel superficial. Incluso es notorio que la concentración máxima de cloruro no se presenta en la superficie para varios de los perfiles de cloruro analizados en los distintos períodos de exposición. En estos perfiles se manifiesta el efecto de lavado superficial por el agua de lluvia en la zona más externa, afectada por fenómenos convectivos. El grado de influencia en la superficie del hormigón de este efecto pareciera variar estacionalmente, en forma asociada al régimen de viento y lluvias. La mayor influencia de las condiciones medioambientales se presenta en los hormigones con relación a/c = 0,60, donde se ve más afectada la concentración superficial real. Los espesores en los que se determinaron las máximas concentraciones de cloruro para cada hormigón estudiado se muestran cualitativamente en la Figura 5.21. Se indica con la tonalidad más clara cuando la máxima concentración de cloruro se determinó a menos de 0,55 cm de profundidad (profundidad baja), con una tonalidad intermedia cuando se determinó entre 0,55 y 1,0 cm de profundidad (profundidad media), y en tonalidad oscura cuando se determinó a más de 1cm de profundidad (profundidad alta). Debe destacarse que estas evaluaciones son meramente cualitativas dado los espesores de hormigón en los que fue analizado y determinado el perfil de cloruro. De esta manera, no puede definirse exactamente la profundidad del pico máximo de concentración del perfil.

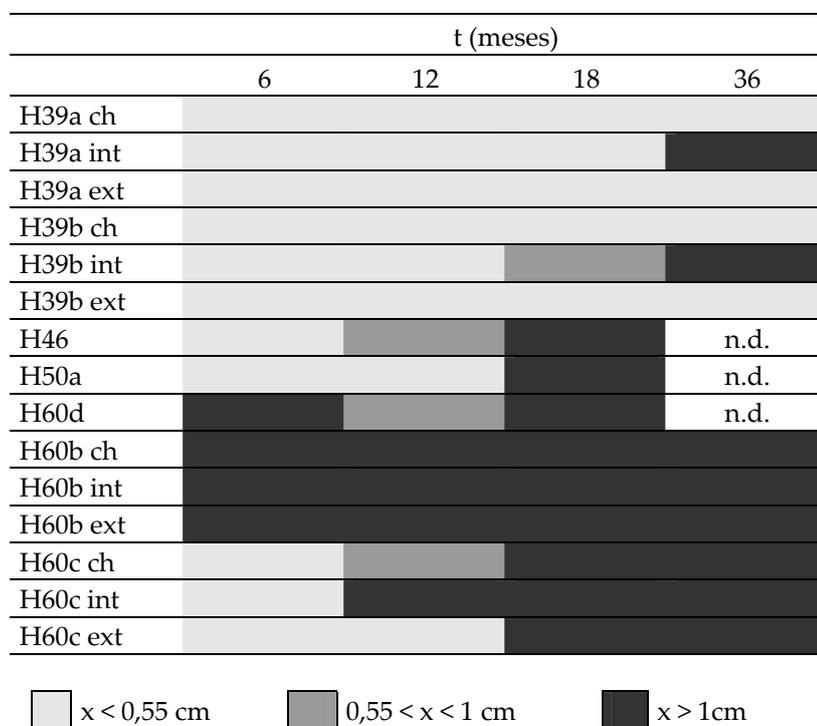


Figura 5.21. Profundidades de contenidos máximos de cloruro determinados en probetas en exposición marina.

Entre los hormigones con relación $a/c=0,39$, las concentraciones máximas se presentaron a profundidades medias o altas solamente en las series int con profundidades altas del pico. Por otro lado, todos los hormigones con relación $a/c = 0,60$ mostraron profundidades altas del pico. Esta tendencia sumamente notoria de la profundidad del pico máximo de acuerdo a la relación a/c muestra una gran influencia de la porosidad en el espesor de la zona convectiva, reflejando incluso el efecto de aumento de la porosidad superficial que habría tenido la falta de curado en los hormigones con relación $a/c = 0,39$.

En la Tabla 5.8 se presentan las profundidades alcanzadas por concentraciones de cloruro soluble en agua de 0,01%, 0,02% y 0,03% en los hormigones en atmosfera marina, luego de períodos de exposición de 6, 12, 18 y 36 meses (en H46, H50a y H60d no se efectuaron determinaciones para 36 meses).

Tabla 5.8. Profundidades x_{Ca} alcanzadas (cm) en atmósfera marina para concentraciones de cloruro soluble en agua de 0,01%, 0,02% y 0,03%.

Serie	Cl- (%) Curado	0,01			0,02			0,03			
		ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext	
H39a	Meses	6	1,50	1,75	1,90	0,75	0,80	1,30	0,30	0,40	0,80
		12	1,75	2,00	2,10	0,95	0,90	1,50	0,40	0,60	1,10
		18	1,80	2,50	2,30	1,00	1,20	1,85	0,40	0,70	1,30
		36	2,40	3,50	3,60	1,60	2,00	2,65	0,50	1,00	1,85
H39b	Meses	6	1,60	2,25	1,30	1,30	1,60	0,70	1,00	0,75	0,80
		12	1,90	2,30	1,75	1,50	1,70	1,20	1,20	1,10	0,80
		18	2,30	2,50	2,10	1,70	1,60	1,40	1,30	1,10	1,05
		36	3,25	3,00	2,90	2,30	2,50	2,05	1,80	1,75	1,40
H60b	Meses	6	3,10	3,75	3,50	2,40	3,00	2,30	1,90	2,20	1,70
		12	3,60	4,15	4,75	2,70	3,00	3,25	1,95	2,25	2,50
		18	4,50	5,25	5,00	3,40	3,60	3,90	3,05	2,85	3,20
		36	6,10	7,15	5,70	4,70	5,00	4,40	3,80	3,70	3,50
H60c	Meses	6	3,75	3,25	3,25	2,50	2,25	2,50	2,00	1,70	1,70
		12	3,50	4,00	3,30	2,80	2,65	2,50	2,25	2,30	1,75
		18	4,30	5,05	4,70	3,35	3,50	3,30	2,85	2,85	2,50
		36	5,90	6,00	5,50	4,70	4,75	4,40	3,90	3,75	3,60
H46	Meses	6	2,50	-	-	1,95	-	-	1,10	-	-
		12	3,00	-	-	2,25	-	-	1,80	-	-
		18	3,25	-	-	2,50	-	-	2,00	-	-
H50a	Meses	6	2,90	-	-	2,00	-	-	1,40	-	-
		12	4,10	-	-	3,10	-	-	2,30	-	-
		18	4,25	-	-	3,25	-	-	2,70	-	-
H60d	Meses	6	2,90	-	-	2,60	-	-	2,20	-	-
		12	4,10	-	-	3,25	-	-	2,30	-	-
		18	4,80	-	-	4,10	-	-	3,25	-	-

En las Figuras 5.22 a 5.26 se muestran los respectivos patrones de ingreso de cloruro total determinados sobre las mismas muestras anteriores. En los hormigones H50a y H60d se determinaron los contenidos de cloruro total solamente para el período de exposición de 18 meses, presentándose en la Figura 5.24.

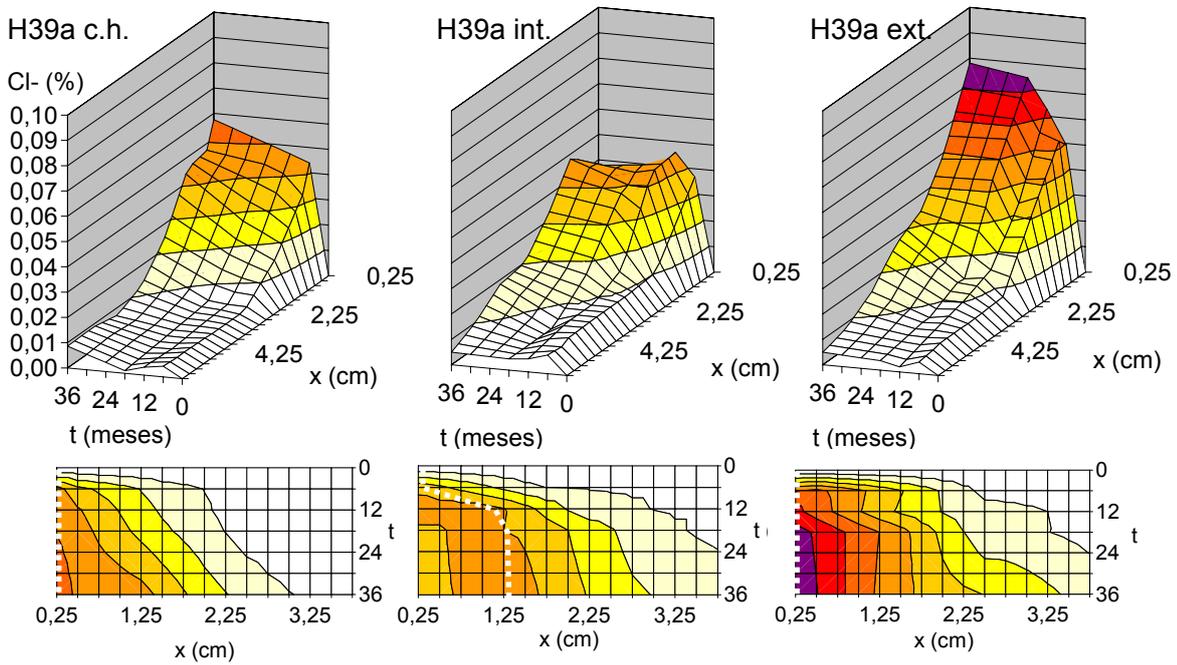


Figura 5.22. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H39a.

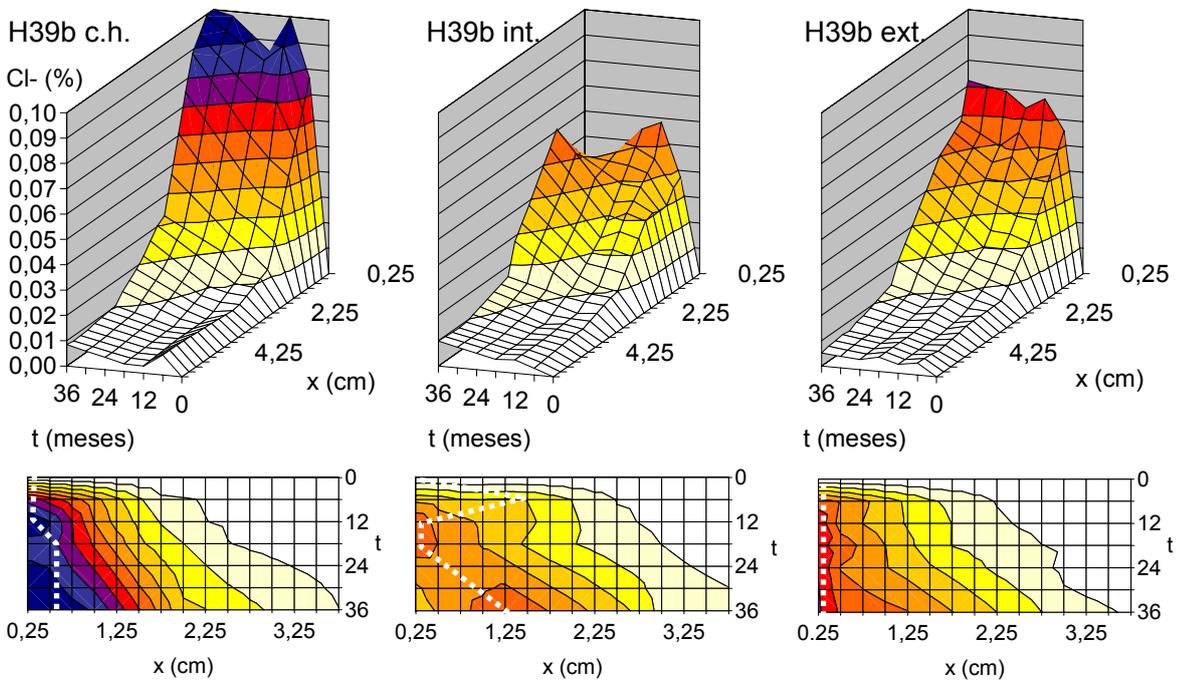


Figura 5.23. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H39b.

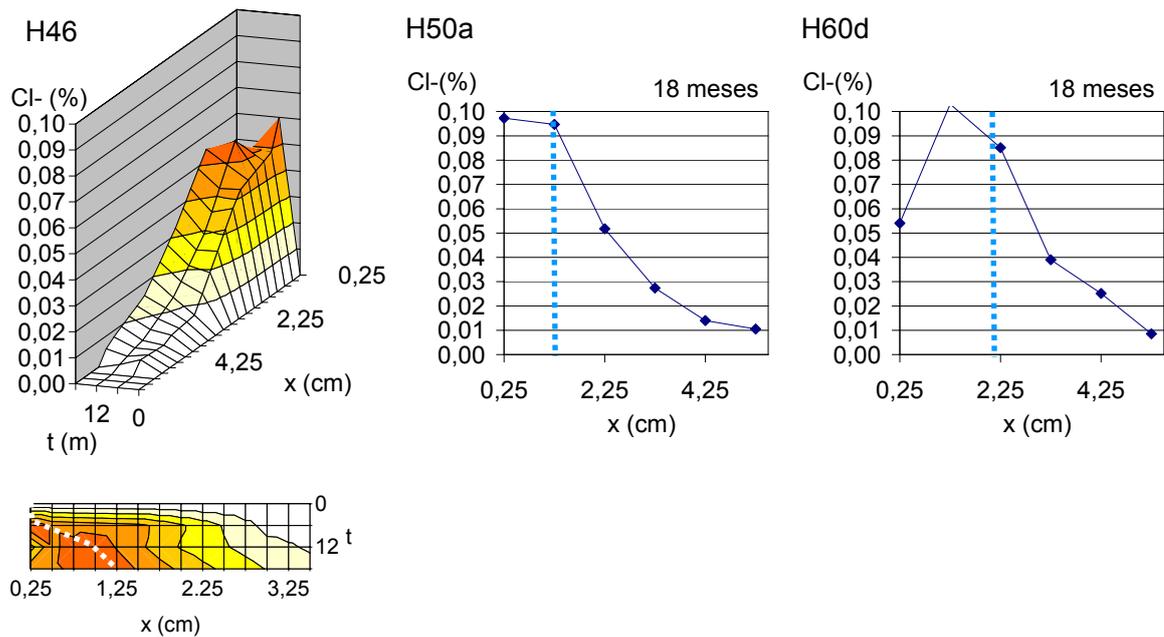


Figura 5.24. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H46, H50a y H60d.

Las concentraciones superficiales surgidas en la serie H39b ch son sumamente inusuales teniendo en cuenta las características de este hormigón. Se registraron valores de concentración muy altos tanto en el caso de cloruro total (Figura 5.23) como en el de cloruro soluble en agua (Figura 5.17). Estos valores no se corresponden ni con los de las series H39b int o H39b ext, ni con los de las series H39a. No existen razones teóricas para que las variables tecnológicas estudiadas afecten de semejante manera los resultados. Entonces, se estima que los datos mostrados pueden ser resultado de una diferente terminación superficial de la probeta en cuestión, aunque la misma fue moldeada y terminada simultáneamente con las probetas H39b int y H39b ext, y también con las mismas técnicas, herramientas y personal que las probetas H39a. También, los resultados de concentración superficial podrían ser consecuencia del tratamiento de curado, ante la posibilidad de que estando en cámara húmeda, la probeta de H39b ch haya sido sometida accidentalmente a un lavado superficial prolongado.

La alta concentración superficial en H39b ch sería la causa de las profundidades alcanzadas por el perfil de ingreso, mayores a las de H39a ch, y similares a las de H39b int y H39b ext.

La influencia de la terminación superficial y la exudación se muestran como factores importantes a estudiar respecto a la cantidad y velocidad de depósito de cloruro en las superficies del hormigón. Otro factor con gran influencia potencial resulta la orientación de la superficie de exposición, donde deben manifestarse en forma diferenciada las condiciones ambientales que conllevan al depósito de cloruro en la superficie de la estructura. El estudio de estos parámetros en investigaciones futuras brindaría valiosa información en cuanto a la sollicitación ambiental y su relación con las propiedades tecnológicas del hormigón.

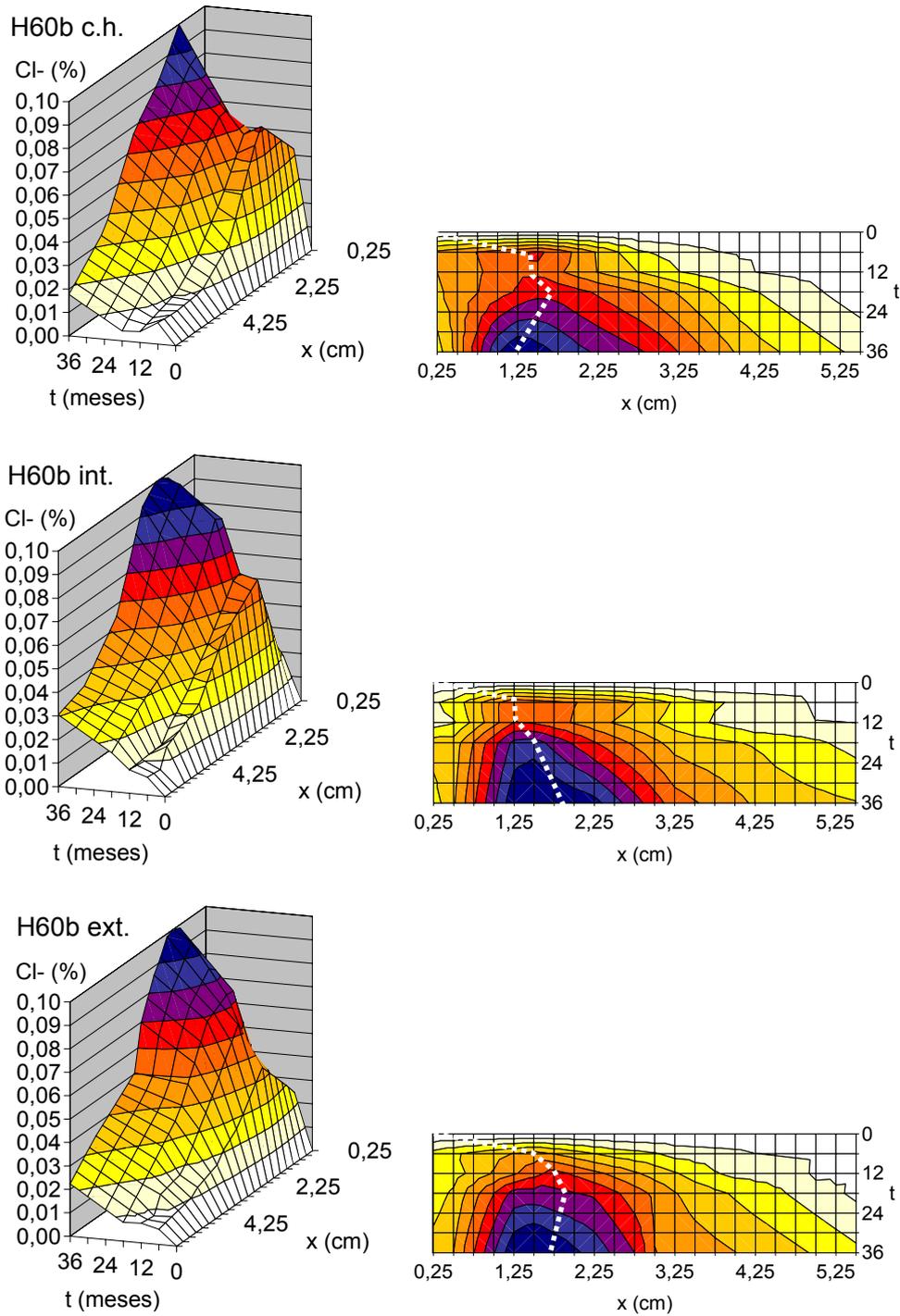


Figura 5.25. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H60b.

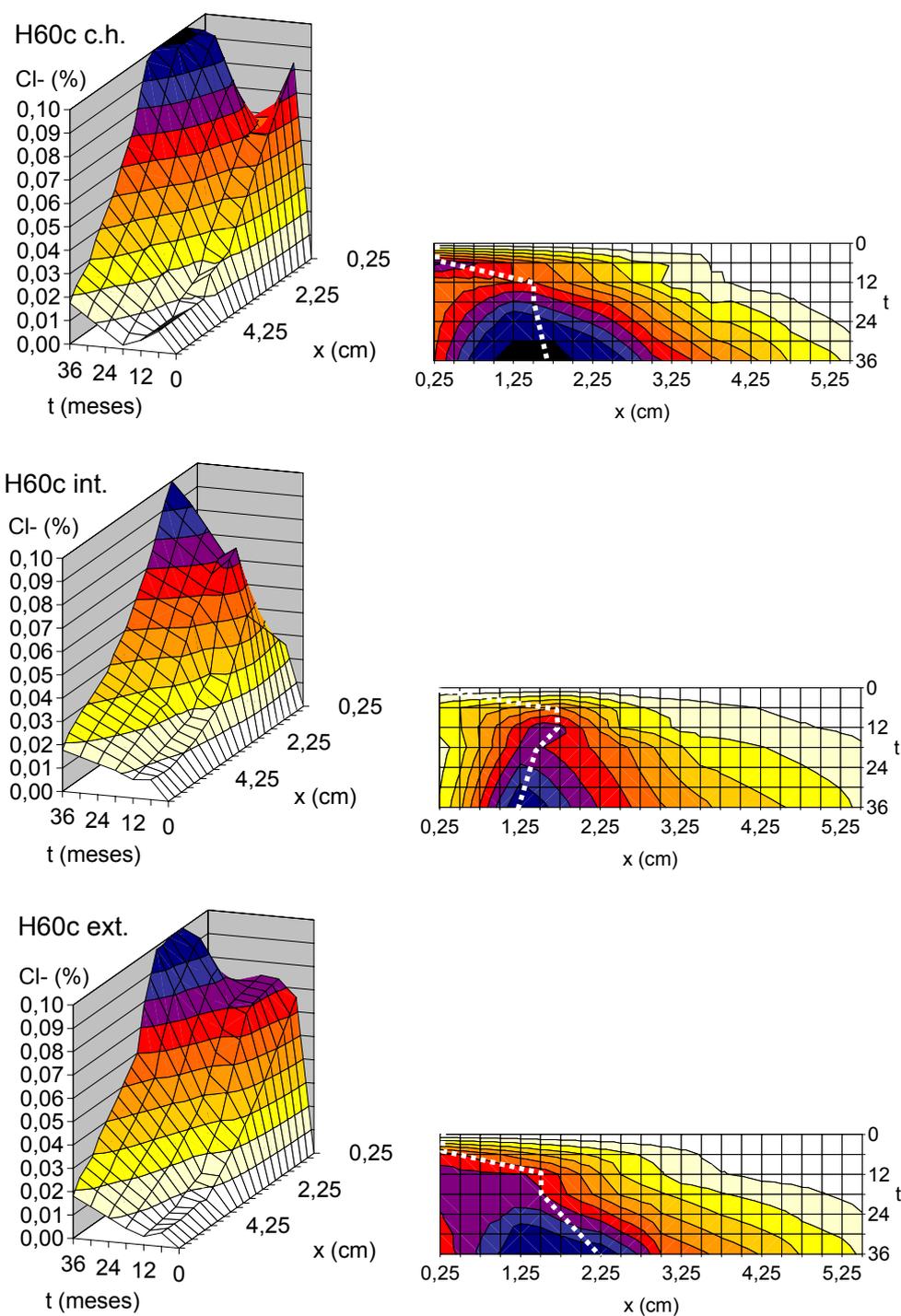


Figura 5.26. Patrones de ingreso de cloruro total en hormigones H60c.

En la Tabla 5.9 se presentan las profundidades alcanzadas por concentraciones de cloruro total de 0,01%, 0,02% y 0,03% en los hormigones H39a, H39b, H60b y H60c, luego de períodos de exposición de 6, 12, 18 y 36 meses en atmósfera marina, en H46 luego de períodos de exposición de 6, 12 y 18 meses, y en H50a y H60d luego de 18 meses.

Tabla 5.9. Profundidades x_{Ca} alcanzadas (cm) para concentraciones de cloruro total de 0,01%, 0,02% y 0,03%, en hormigones H39a, H39b, H60b y H60c.

Serie	Cl- (%) Curado	0,01			0,02			0,03		
		ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext
H39a	6	2,00	2,15	2,35	1,20	1,20	1,90	0,70	0,65	1,55
	12	2,15	3,00	3,25	1,50	1,80	2,00	0,95	1,65	1,60
	18	2,30	3,35	3,30	1,70	2,50	2,25	1,15	2,00	1,90
	36	3,25	4,65	4,50	2,25	3,00	3,35	1,70	2,20	2,50
H39b	6	2,15	2,50	2,20	1,55	2,00	1,60	1,30	1,55	1,20
	12	2,25	2,75	2,45	1,70	2,10	1,75	1,40	1,60	1,25
	18	2,75	3,10	2,90	2,00	2,15	1,80	1,60	1,50	1,30
	36	3,90	4,50	3,50	2,90	2,85	2,70	2,25	2,70	2,25
H60b	6	3,75	4,85	4,25	2,80	3,80	3,10	2,50	3,10	2,25
	12	4,25	5,50	4,90	3,25	3,80	3,80	2,75	3,20	3,30
	18	5,00	6,50	5,30	4,25	5,10	4,65	3,65	4,10	3,95
	36	6,80	8,90	6,50	5,30	6,65	5,70	4,50	5,50	4,95
H60c	6	3,70	4,25	3,50	3,00	2,75	2,70	2,50	2,20	2,10
	12	3,95	5,00	4,00	3,15	3,20	3,15	2,80	2,50	2,50
	18	4,80	5,55	4,95	4,05	4,25	3,80	3,30	3,25	3,05
	36	6,85	6,90	7,15	5,35	5,35	5,35	4,70	4,55	4,55
H46	6	2,85	-	-	2,40	-	-	2,10	-	-
	12	2,90	-	-	2,40	-	-	1,95	-	-
	18	3,80	-	-	2,90	-	-	2,40	-	-
H50a	18	4,90	-	-	3,80	-	-	3,15	-	-
H60d	18	5,30	-	-	4,55	-	-	3,95	-	-

5.4.2. Parámetros de ingreso

Se obtuvieron los coeficientes aparentes D y C_s (Tabla 5.10) por regresión matemática no lineal a la Ecuación 2.4 de los perfiles de ingreso limitados a la zona difusiva. Se consideró la zona de concentraciones por debajo del valor máximo que indica el límite de la zona convectiva (parte interior al límite punteado en los detalles de Figuras 5.16 a 5.26).

A modo orientativo, Tuutti [Tuutti 1982] estimó valores de D de cloruro libre en hormigones con cemento Portland Normal de $0,8 \cdot 5 \cdot 10^{-12}$ m²/s para hormigones con $a/c=0,40$, y de $4 \cdot 12 \cdot 10^{-12}$ m²/s para hormigones con $a/c=0,60$. Los materiales y métodos de determinación de la difusividad no son los mismos a los presentados aquí, pero se puede corroborar en alguna medida la consistencia de los resultados obtenidos principalmente en cuanto a la influencia de la relación a/c .

Los valores de C_s aparente fueron cotejados con valores de la extrapolación gráfica de la curva de la zona difusiva de los perfiles para una profundidad x igual a cero. Ya que en algunos casos podría surgir una inconsistencia, se procuró asegurar la validez de los valores obtenidos por la regresión matemática. Esta comparación no se tradujo en cambios en los valores determinados matemáticamente y una de las causas puede ser que fueron utilizadas las determinaciones correspondientes a la zona netamente difusiva.

Tabla 5.10. Parámetros aparentes D (10^{-12} m²/s) y C_s (10⁻³ %) de ingreso de cloruro soluble en agua y total.

Serie	Exp. (meses)	D (10^{-12} m ² /s)						C _s (10 ⁻³ %)					
		Cl- soluble			Cl- total			Cl- soluble			Cl- total		
		ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext
H39a	6	4,45	8,24	5,78	6,26	9,78	9,79	33	31	50	44	39	66
	12	2,54	2,95	3,89	3,25	4,69	4,89	38	42	51	54	81	77
	18	1,78	2,98	2,44	2,20	3,80	3,67	38	41	78	58	86	84
	36	1,75	2,97	2,72	1,81	3,29	3,14	46	47	67	76	75	83
H39b	6	2,73	5,57	3,79	3,76	8,07	6,82	80	53	59	101	60	65
	12	1,75	4,51	3,79	2,34	7,10	4,60	99	52	44	120	62	57
	18	1,72	2,61	1,98	1,73	3,67	2,40	78	51	59	117	56	72
	36	1,54	2,63	1,95	1,85	2,92	2,27	98	61	57	125	97	86
H60b	6	14,54	26,52	18,92	17,25	28,47	22,51	70	60	58	90	90	73
	12	8,63	9,62	12,47	9,14	12,85	12,55	69	79	74	107	97	118
	18	7,66	7,75	8,85	9,11	11,25	12,30	88	100	90	117	120	111
	36	6,48	7,11	6,21	6,99	10,23	7,04	90	103	95	130	125	130
H60c	6	14,53	17,05	14,39	16,52	22,81	17,09	70	59	65	92	80	73
	12	7,59	10,25	11,01	9,33	10,57	11,19	82	80	58	105	120	90
	18	6,24	8,79	8,90	7,48	9,40	9,94	101	87	72	133	110	90
	36	5,26	6,20	5,88	6,56	6,99	6,62	130	100	110	170	120	150
H46	6	9,67	-	-	13,31	-	-	55	-	-	77	-	-
	12	5,82	-	-	5,96	-	-	73	-	-	91	-	-
	18	3,85	-	-	5,05	-	-	83	-	-	93	-	-
H50a	6	7,31	-	-	-	-	-	52	-	-	-	-	-
	12	6,31	-	-	-	-	-	111	-	-	-	-	-
	18	6,11	-	-	6,15	-	-	118	-	-	161	-	-
H60d	6	15,31	-	-	-	-	-	75	-	-	-	-	-
	12	8,39	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	18	7,52	-	-	8,12	-	-	128	-	-	159	-	-

En base a las profundidades presentadas en las Tablas 5.8 y 5.9 se calcularon los coeficientes de penetración s_a a partir de la Ecuación 2.11. En las Tablas 5.11 y 5.12 se presentan estos coeficientes s_a de penetración de cloruro soluble en agua y de cloruro total, respectivamente. Los valores ponderados corresponden al promedio aritmético de los tres valores una vez uniformados de acuerdo a cada concentración C_a utilizando la Ecuación 2.6, y adoptados para una concentración C_a igual a 0,02%. En este proceso se utilizaron los valores de C_s presentados en la Tabla 5.10 para el cálculo del «D equivalente».

En algunos casos de cloruro soluble en agua, el parámetro C_s resultó cercano a 0,03%, por lo que no se consideró el s_a para 0,03% en las respectivas ponderaciones. El incluirlos origina un error importante debido a que la influencia de las condiciones ambientales sobre la zona convectiva impide que estos valores puedan ser uniformados adecuadamente. Estos casos están marcados con un (*) en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Parámetro s_a (10^{-6} m/s^{0,5}) de ingreso para concentraciones de cloruro soluble en agua de 0,01%, 0,02% y 0,03%.

Serie	Cl- (%) Curado	0,01			0,02			0,03			Ponderado 0,02			
		ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext	
H39a	Meses	6	3,80	4,44	4,82	1,90	2,03	3,30	0,76	1,01	2,03	1,90*	2,49*	3,24
		12	3,14	3,59	3,77	1,70	1,61	2,69	0,72	1,08	1,97	1,73	1,98	2,78
		18	2,64	3,66	3,51	1,46	1,76	2,71	0,59	1,02	1,90	1,45	2,01	2,60
		36	2,48	3,62	3,73	1,66	2,07	2,74	0,52	1,04	1,92	1,42	2,06	2,69
H39b	Meses	6	4,06	5,71	3,30	3,30	4,06	1,78	2,54	1,90	2,03	3,21	3,64	2,38
		12	3,41	4,12	3,14	2,69	3,05	2,15	2,15	1,97	1,43	2,67	2,96	2,25
		18	3,37	3,66	3,07	2,49	2,34	2,05	1,90	1,61	1,54	2,49	2,44	2,14
		36	3,36	3,11	3,00	2,38	2,59	2,12	1,86	1,81	1,45	2,44	2,46	2,11
H60b	Meses	6	7,86	9,51	8,88	6,09	7,61	5,83	4,82	5,58	4,31	6,11	7,44	6,09
		12	6,45	7,44	8,52	4,84	5,38	5,83	3,50	4,03	4,48	4,76	5,40	6,02
		18	6,59	7,69	7,32	4,98	5,27	5,71	4,47	4,10	4,68	5,23	5,46	5,74
		36	6,31	7,40	5,90	4,87	5,18	4,55	3,93	3,83	3,62	4,89	5,25	4,54
H60c	Meses	6	9,51	8,24	8,24	6,34	5,71	6,34	5,07	4,31	4,31	6,71	5,90	6,07
		12	6,28	7,17	5,92	5,02	4,75	4,48	4,03	4,12	3,14	4,99	5,16	4,39
		18	6,30	7,39	6,88	4,90	5,12	4,83	4,17	4,17	3,66	4,99	5,35	4,92
		36	6,11	6,21	5,69	4,87	4,92	4,55	4,04	3,88	3,73	4,87	4,85	4,53
H46	Meses	6	6,30	-	-	4,92	-	-	2,77	-	-	4,82	-	-
		12	5,36	-	-	4,02	-	-	3,22	-	-	4,09	-	-
		18	4,51	-	-	3,47	-	-	2,77	-	-	3,48	-	-
H50a	Meses	6	7,31	-	-	5,04	-	-	3,53	-	-	5,15	-	-
		12	7,33	-	-	5,54	-	-	4,11	-	-	5,45	-	-
		18	5,89	-	-	4,51	-	-	3,74	-	-	4,57	-	-
H60d	Meses	6	7,31	-	-	6,56	-	-	5,55	-	-	6,48	-	-
		12	7,33	-	-	5,81	-	-	4,11	-	-	5,54	-	-
		18	6,66	-	-	5,68	-	-	4,51	-	-	5,47	-	-

Cuando se comparan los valores de s_a obtenidos para 0,02% y ponderado para 0,02% a través de los tres porcentajes, se obtiene una diferencia pequeña pero consistente, con un intervalo con 95% de confianza de 0,003 y 0,113 10^{-6} m/s^{0,5}. Esto demuestra que el error cometido al adoptar un s_a obtenido para un valor de 0,02% es evidente aunque no es grande.

La correlación entre estos valores y los coeficientes D aparentes obtenidos con los perfiles completos puede verse en la Figura 5.27. Un interrogante que puede surgir eventualmente es el nivel de certeza con que el parámetro s_a mide la velocidad de penetración de cloruro. Se mencionó que desde un punto de vista físico-matemático las Ecuaciones 2.4 y 2.11 presentan el mismo fundamento, pero en la práctica la Ecuación 2.11 es menos certera. Esto es principalmente porque no considera el factor C_s como una variable, y también porque según la concentración C_a que se adopte el parámetro s_a presentará uno u otro valor. Entonces para comparar la situación de evaluar el perfil completo de ingreso de cloruro respecto a la situación de evaluar solamente la profundidad x_{ca} que alcanza la

concentración C_a al tiempo t , no corresponde distinguir las series respecto al tiempo (considerado ya en el cálculo de s_a), ni la relación a/c o el tratamiento de curado (generalmente parámetros desconocidos al momento de evaluar una estructura). En la Figura 5.27 se muestran las relaciones encontradas para cloruro soluble (sol) y cloruro total (tot) entre los s_a (Tablas 5.11 y 5.12) y los D (Tabla 5.10), para las concentraciones C_a 0,01, 0,02 y 0,03. También se han graficado las curvas de regresión a la relación entre s_a y D según la Ecuación 2.6, que se muestra como una recta debido a la escala semicuadrática de la Figura 5.27.

Tabla 5.12. Parámetro s_a ($10^{-6} \text{ m/s}^{0,5}$) de ingreso para concentraciones de cloruro total de 0,01%, 0,02% y 0,03%.

Serie	Cl- (%) Curado	0,01			0,02			0,03			Ponderado 0,02			
		ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext	
H39a		6	5,07	5,45	5,96	3,04	3,04	4,82	1,78	1,65	3,93	3,14	3,30	4,86
		12	3,86	5,38	5,83	2,69	3,23	3,59	1,70	2,96	2,87	2,63	3,72	3,91
		18	3,37	4,90	4,83	2,49	3,66	3,29	1,68	2,93	2,78	2,43	3,71	3,51
		36	3,36	4,81	4,66	2,33	3,11	3,47	1,76	2,28	2,59	2,38	3,24	3,44
H39b		6	5,45	6,34	5,58	3,93	5,07	4,06	3,30	3,93	3,04	4,09	5,07	4,09
		12	4,03	4,93	4,39	3,05	3,77	3,14	2,51	2,87	2,24	3,10	3,78	3,16
		18	4,03	4,54	4,25	2,93	3,15	2,64	2,34	2,20	1,90	2,99	3,18	2,78
		36	4,04	4,66	3,62	3,00	2,95	2,80	2,33	2,80	2,33	3,01	3,36	2,84
H60b	Meses	6	9,51	12,30	10,78	7,10	9,64	7,86	6,34	7,86	5,71	7,47	9,66	7,80
		12	7,62	9,86	8,79	5,83	6,81	6,81	4,93	5,74	5,92	5,95	7,21	6,98
		18	7,32	9,52	7,76	6,22	7,47	6,81	5,34	6,00	5,78	6,17	7,43	6,67
		36	7,04	9,21	6,73	5,49	6,88	5,90	4,66	5,79	5,12	5,57	7,07	5,81
H60c		6	9,38	10,78	8,88	7,61	6,97	6,85	6,34	5,58	5,33	7,60	7,44	6,83
		12	7,08	8,97	7,17	5,65	5,74	5,65	5,02	4,48	4,48	5,79	6,14	5,60
		18	7,03	8,13	7,25	5,93	6,22	5,56	4,83	4,76	4,47	5,78	6,15	5,59
		36	7,09	7,14	7,40	5,54	5,54	5,54	4,87	4,71	4,71	5,68	5,64	5,71
H46		6	7,18	-	-	6,05	-	-	5,29	-	-	6,31	-	-
		12	5,19	-	-	4,29	-	-	3,49	-	-	4,23	-	-
		18	5,27	-	-	4,02	-	-	3,33	-	-	4,09	-	-
		18	6,52	-	-	5,06	-	-	4,19	-	-	5,11	-	-
		18	7,05	-	-	6,05	-	-	5,25	-	-	5,99	-	-

Se observa que para un mismo valor de s_a (determinado a partir de la concentración de cloruro total o cloruro soluble en agua, según el caso), el valor equivalente de D es mayor si se trata de cloruro soluble en agua, respecto a cloruro total. A pesar de que se vislumbra esta diferencia entre el caso de considerar el cloruro soluble en agua y considerar el cloruro total, estadísticamente no puede afirmarse fehacientemente debido a la dispersión de datos (valor p con 95% de certeza para hipótesis nula de muestras iguales: 0,371, 0,296 y 0,408, calculados como muestras emparejadas, para 0,01, 0,02 y 0,03%, respectivamente).

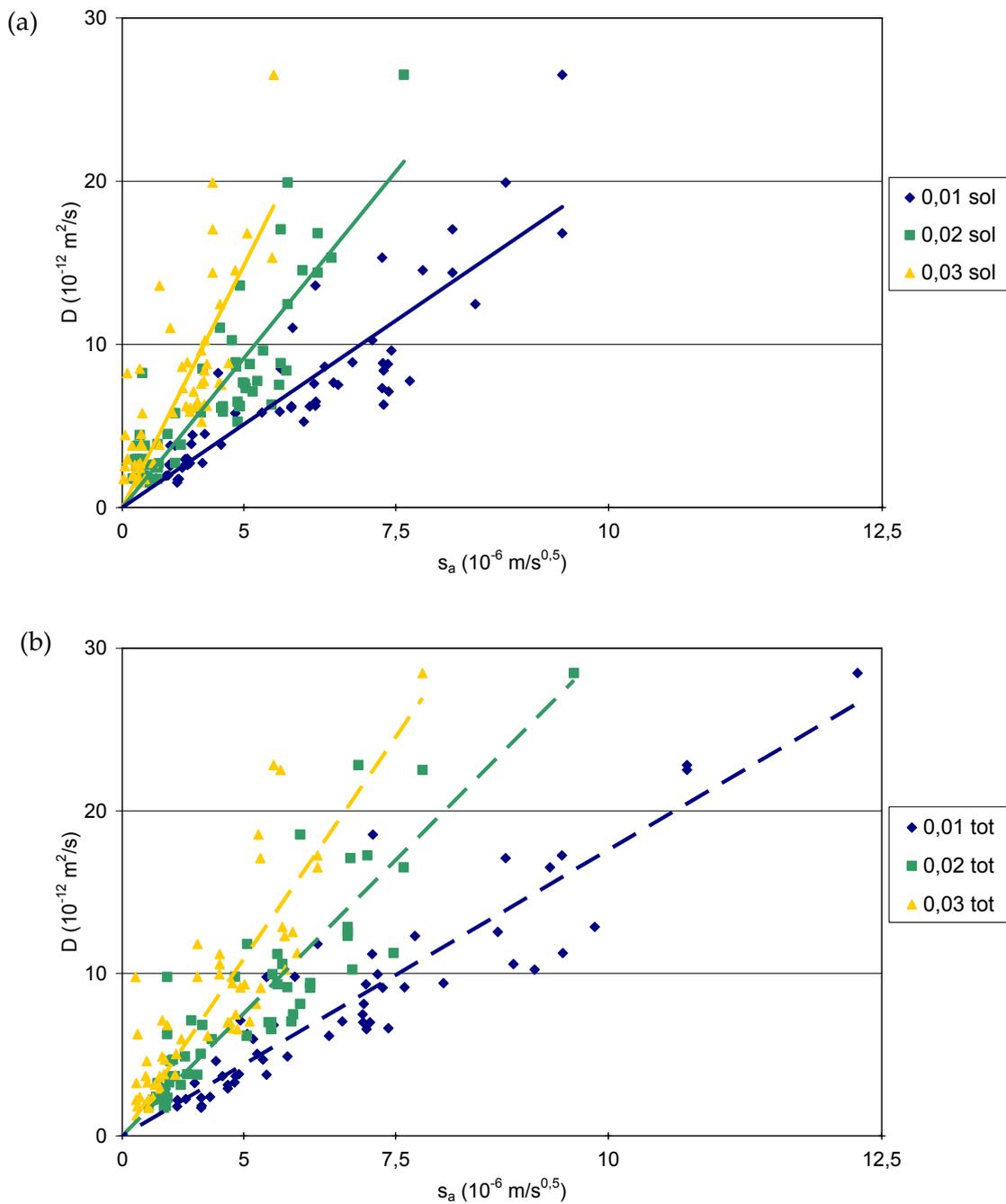


Figura 5.27. Relación entre los parámetros s_a y D determinados:
(a) cloruro soluble en agua; (b) cloruro total.

Con el objeto de calcular el rango de error esperable en el valor de D obtenido a partir de s_a , se calcularon las diferencias porcentuales entre los valores de D obtenidos de la Tabla 5.10 y los valores de D correspondientes a las curvas de la Figura 5.27 para cada valor de s_a de la Tablas 5.11 y 5.12. Los percentiles 0,025 y 0,975 de los conjuntos de diferencias porcentuales se muestran en la Tabla 5.13. Nuevamente resulta conveniente recordar que en los cálculos de D a partir de s_a no se tuvo en cuenta a C_s , sino que se utilizaron las regresiones de la Figura 5.27.

Tabla 5.13. Diferencias porcentuales de D surgido de s_a y D obtenido del perfil de cloruro.

	Percentil	Concentración C_a (%) para el cálculo de s_a		
		0,01	0,02	0,03
Cl- soluble en agua	0,025	-44,8%	-69,6%	-91,7%
	0,975	+56,3%	+61,9%	+63,4%
Cl- total	0,025	-44,6%	-51,0%	-72,9%
	0,975	+52,4%	+49,5%	+54,7%

Se aprecia que el error aumenta cuando se utiliza el s_a a partir de la concentración $C_a = 0,03\%$, y disminuye para cloruro total respecto al soluble en agua. Esto es resultado de la disminución del error relativo cuando es menor la concentración C_a adoptada respecto a la máxima concentración determinada en el hormigón. Por lo cual parece conveniente la adopción de concentraciones bajas de cloruro (0,01 y 0,02%) para el cálculo de s_a , dado que en su aplicación resulta conocida la máxima concentración del perfil de ingreso (al no ser determinado).

5.4.3. Influencia de los parámetros tecnológicos

En la Figura 5.28 (a, b, c y d) se muestran los valores de D (Tabla 5.10) de las series H39, a y b, y H60, b y c, comparando las series de acuerdo a (a) el tratamiento de curado en base a las series ch, (b) la relación a/c, (c) el tamaño máximo de agregado, y (d) el período de exposición. Debe mencionarse que la interrelación entre estos parámetros tecnológicos no es considerada en estos gráficos, pero dada la variación de resultados y la distribución de los pares, esta podría ser considerada de segundo orden.

En todos los casos, las relaciones en cuanto al parámetro D son de tipo proporcional. En los gráficos puede verse que son claras las vinculaciones con la relación a/c (b) y la edad del hormigón (d). Sin embargo, el tratamiento de curado y el tamaño máximo de agregado presentan menores diferencias. En estos casos, un análisis estadístico de estos dos últimos parámetros tecnológicos puede surgir de la comparación de medias de los valores como muestras emparejadas, mediante la utilización de un método de inferencia aplicado sobre una sola muestra surgida de formar las diferencias de pares de valores de las dos muestras originales. La media y desviación de este conjunto de diferencias es la que determina la discrepancia o no de las muestras. En el caso de los tratamientos de curado, las diferencias de medias respecto a la serie ch y en un intervalo de confianza de 95% son 0,80 a 3,76 y 0,74 a 2,24 m^2/s , para los tratamientos int y ext, respectivamente (los respectivos valores p de la prueba de comparación de medias de diferencias emparejadas mediante el estadístico t son 0,005 y 0,0007). En el caso del tamaño máximo de agregado se obtuvo una diferencia en un intervalo de confianza de 95% de los hormigones de TMA 19mm respecto a los de TMA 25mm, -0,19 a 2,08 m^2/s , con un respectivo valor p de 0,093.

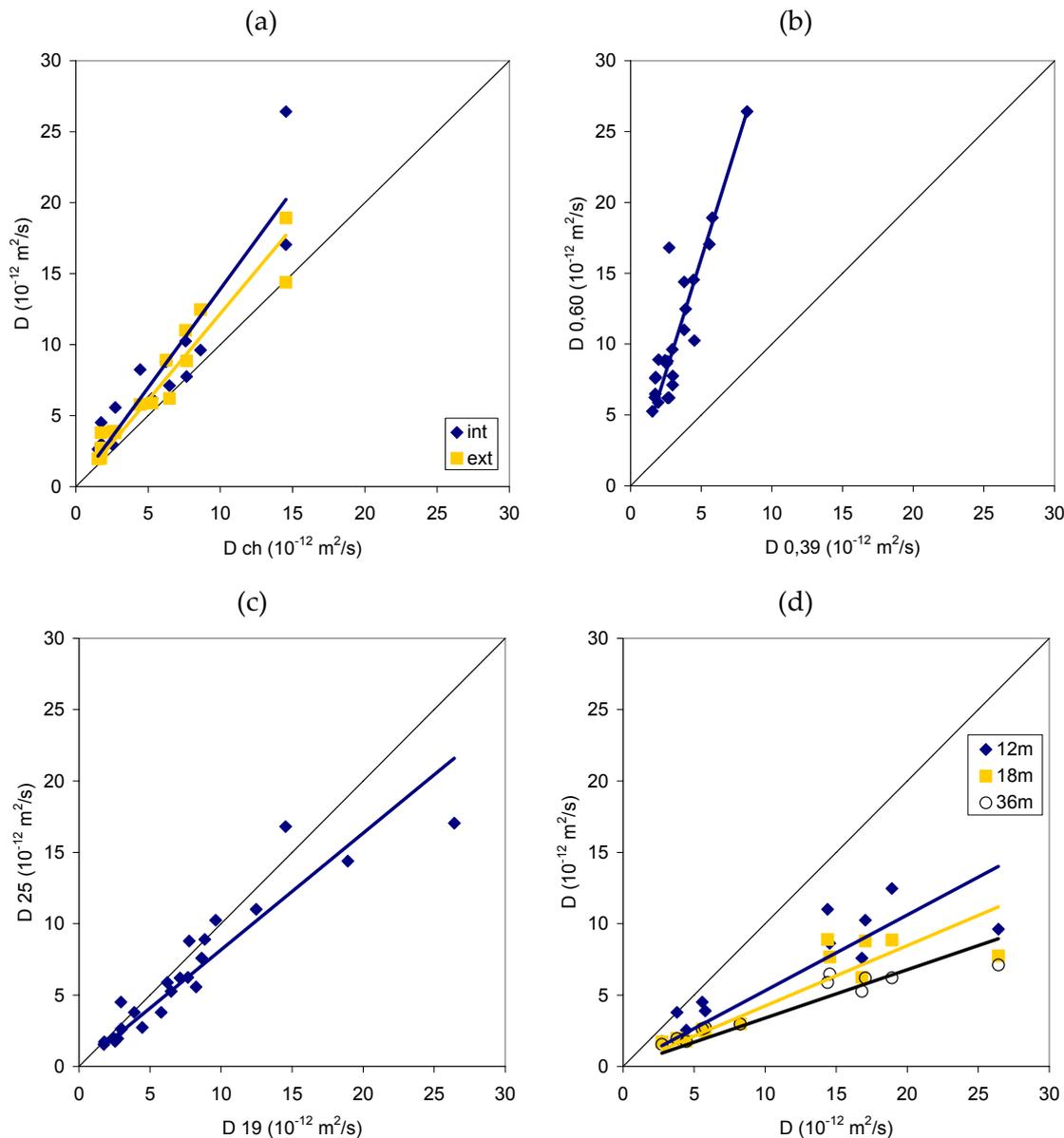


Figura 5.28. Influencia de los parámetros tecnológicos sobre D ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) de cloruro soluble en agua: (a) tipo de curado; (b) relación a/c; (c) TMA; (d) período de exposición.

Las mismas tendencias se manifiestan en las relaciones de coeficientes D de acuerdo a los contenidos de cloruro total, mostradas en la Figura 5.29, a, b, c, y d. En este caso, los intervalos de confianza de 95% para las diferencias de medias respecto a la serie ch son 1,75 a 4,59 y 1,16 a 2,74 m^2/s , para los tratamientos int y ext , respectivamente. Los respectivos valores p de la prueba de comparación de medias mediante el estadístico t son 0,0002 y 0,0001. Los dos tratamientos de curado no normalizados también presentan diferencias apreciables aunque más leves, ya que la serie int supera a la serie ext en una magnitud entre 0,09 y 2,34 m^2/s , para un nivel de confianza del 95%. En cuanto al caso del tamaño máximo de agregado, el intervalo de confianza de 95% para la diferencia entre hormigones de TMA 19mm y los de TMA 25mm es 0,55 a 2,64 m^2/s .

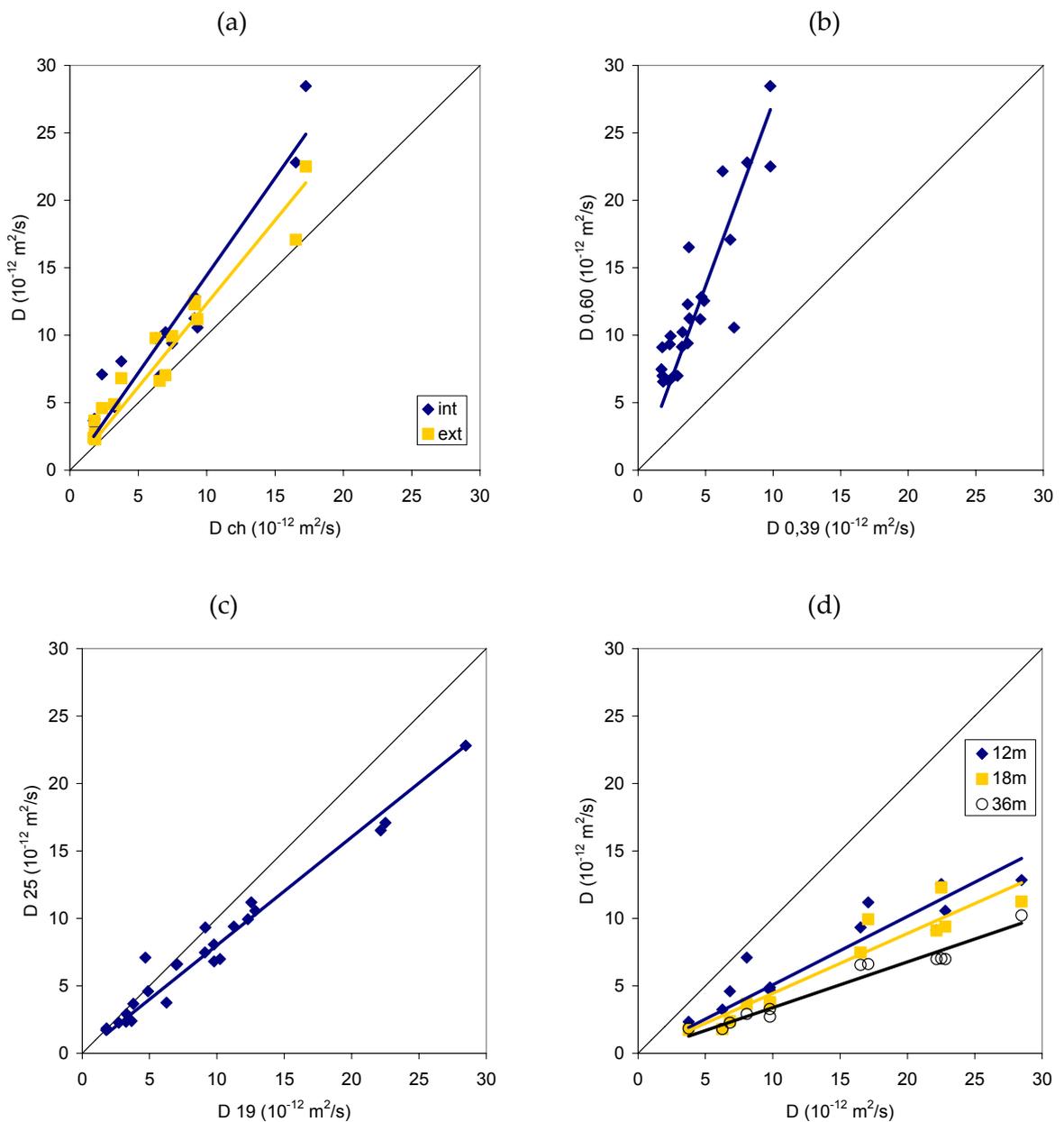


Figura 5.29. Influencia de los parámetros tecnológicos sobre D ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) de cloruro total: (a) tratamiento de curado; (b) relación a/c; (c) TMA; (d) período de exposición.

De esta forma, los pesos relativos de los parámetros estudiados en orden decreciente resultan ser el de la relación a/c, el del transcurso del tiempo, el del tratamiento de curado, y finalmente el menos relevante tamaño máximo de agregado.

Como observación debe aclararse que lo anterior no implica que un deficiente tratamiento de curado se corrija con el mero transcurso del tiempo en lo que hace al coeficiente D . Además, debe recordarse que la verificación de la velocidad de penetración de cloruro no define directamente a la durabilidad de la estructura en ambiente marino. Otros factores del recubrimiento como la resistividad del hormigón, la absorción de agua,

el contenido límite de cloruro, la resistencia a la carbonatación y la extensibilidad juegan papeles fundamentales no sólo en cuanto a la velocidad de propagación del deterioro, sino también durante el período de iniciación. Sobre estos factores también influyen en forma diferenciada el tratamiento de curado y el transcurso del tiempo, y las deficiencias del primero tampoco son contrarrestadas por el transcurso del tiempo (que también presenta una influencia negativa sobre algunos de los parámetros citados).

El efecto del aumento de la relación a/c resulta aún menos enmendable, ya que la influencia beneficiosa del transcurso del tiempo se muestra incapaz de contrarrestarlo en toda su cuantía.

En las Figuras 5.30 y 5.31 (a, b, c y d) se muestran los valores de C_s con las mismas comparaciones usadas para D , para cloruro soluble en agua y para cloruro total, respectivamente. Tampoco se está considerando la interrelación entre estos parámetros tecnológicos, y en este caso la variación de resultados y la distribución de los pares no parece que esta consideración sea de segundo orden. La distribución de puntos muestra una gran dispersión y una muy baja linealidad, quizás con la excepción de (d) el período de exposición. En los demás casos, se nota una diferencia en la media, pero evidentemente esta diferencia se ve notablemente afectada por las demás variables para cada muestra emparejada.

Aquí también se observa una clara vinculación de C_s con la relación a/c (b) y el período de exposición (d) sobre C_s . En el caso de la relación a/c , los hormigones con $a/c = 0,60$ presentan un aumento de la concentración superficial de cloruro soluble en agua entre 0,018 y 0,035%, con un nivel de confianza del 95%. En el caso de cloruro total (Figura 5.31 b), se puede inferir un aumento medio entre 0,024 y 0,043%, también con un nivel de confianza del 95%. El aumento en la concentración superficial puede entenderse como un resultado de la mayor porosidad superficial del hormigón originada por la relación a/c y por el agua de mezclado exudada hacia la superficie, ya que la superficie de ingreso en las probetas expuestas coincidió con la cara de moldeo.

El tratamiento de curado presenta una influencia menos notoria que la de la relación a/c . Las probetas curadas en cámara húmeda presentarían en general mayor concentración superficial que las curadas en cámara seca y a la intemperie. Esto podría no haberse esperado en un principio, pero si se tiene en cuenta el efecto combinado del lavado superficial por condiciones medioambientales y velocidad de ingreso, podría decirse que en este caso la porosidad superficial originada por la falta de humedad en las primeras edades tiene dos efectos opuestos sobre la concentración superficial: la mayor vulnerabilidad frente a los factores ambientales, y la mayor porosidad superficial. En esto podría surgir como parámetro de importancia la influencia de la relación a/c sobre la terminación superficial del hormigón y por ende en la lisura, parámetro en el que el tratamiento de curado no tiene mayor significado. Otro factor es la exudación del agua de mezclado, que origina un aumento de la porosidad superficial cuando aumenta la relación a/c , independientemente del tratamiento de curado. No debe perderse de vista que el parámetro C_s es de tipo aparente. Este parámetro no necesariamente refleja el contenido máximo de cloruro en el perfil de ingreso al ser originado por la regresión matemática a la Ecuación 2.4. El efecto de la porosidad superficial podría ser estudiado al determinar perfiles de ingreso

de cloruro más detallados a los presentados, obteniendo mayor cantidad de puntos en los primeros milímetros de espesor para poder identificar la distribución en la zona convectiva. Este estudio no fue planteado como objetivo de este trabajo, pero surge como un punto muy interesante a investigar. La disminución de C_s aparente que surge de los datos recogidos, siempre para un nivel de confianza de 95%, está entre 0,004 y 0,020% para cloruro soluble en agua y entre -0,001 y 0,029% para cloruro total, en el caso de la serie int respecto a la ch. En el caso de la serie ext respecto a la ch, se encuentra entre -0,005 y 0,021% para cloruro soluble en agua y entre -0,001 y 0,028% para cloruro total.

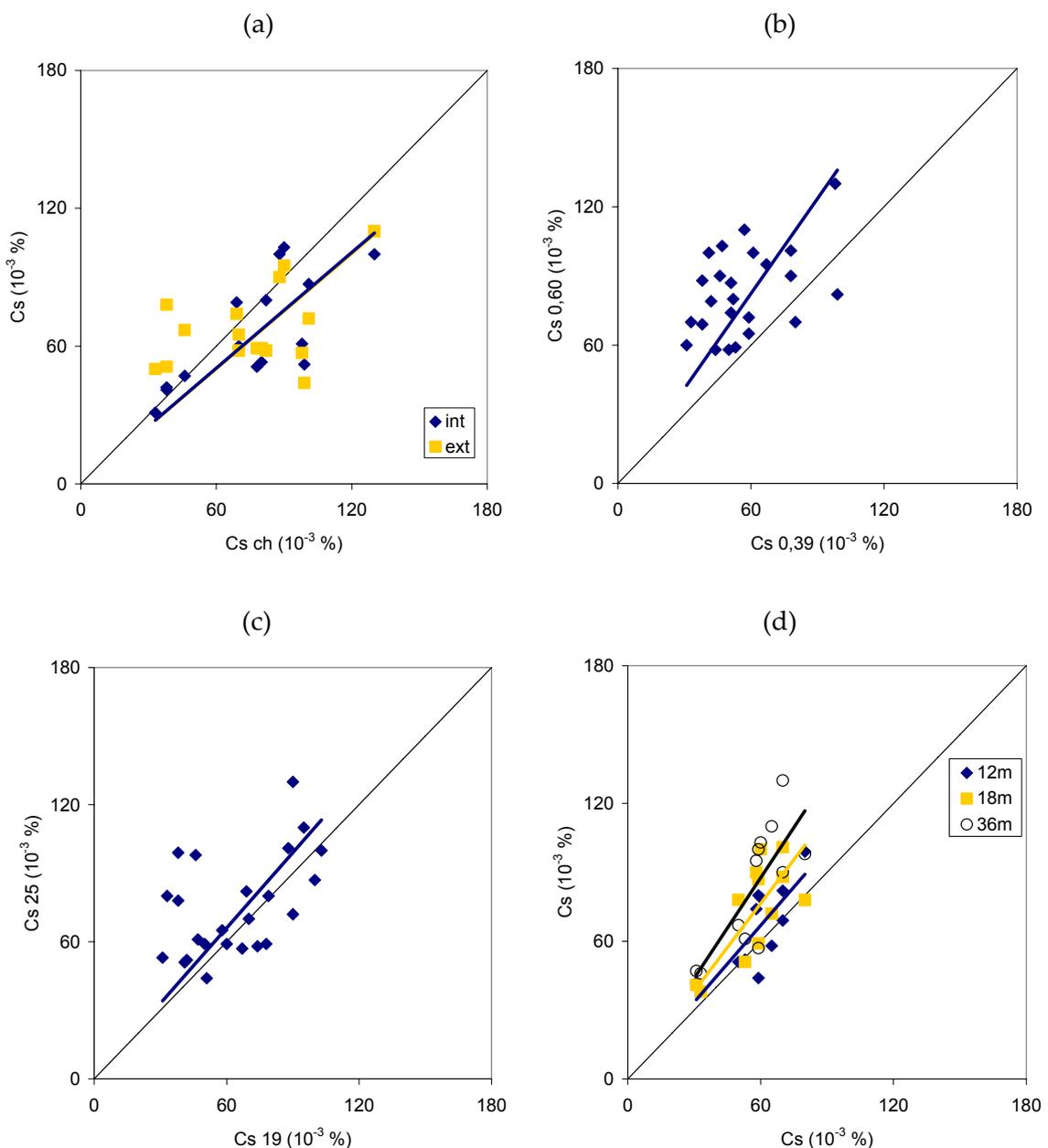


Figura 5.30. Influencia de los parámetros tecnológicos sobre C_s (10^{-3} %) de cloruro soluble en agua: (a) tratamiento de curado; (b) relación a/c; (c) TMA; (d) período de exposición.

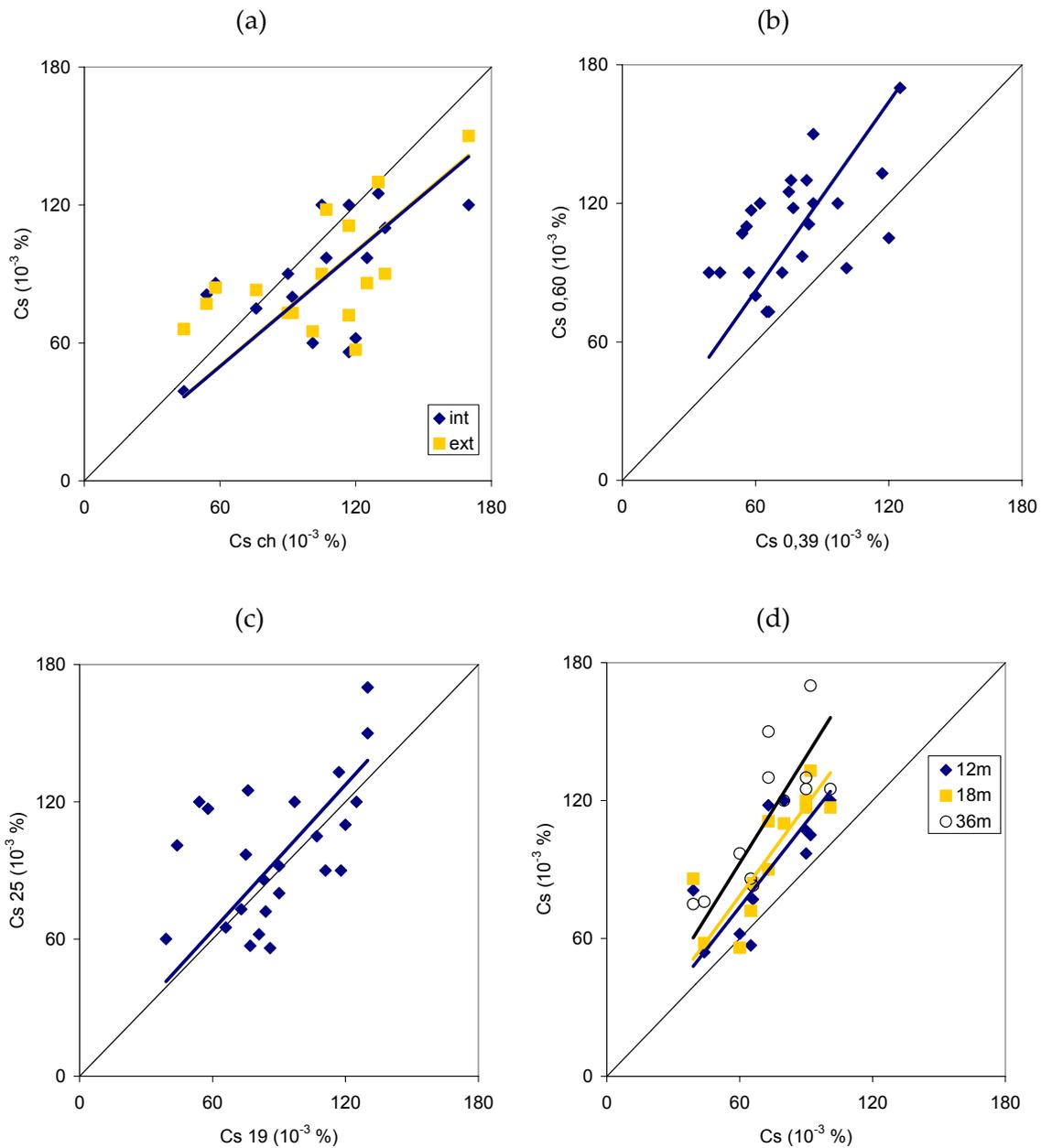


Figura 5.31. Influencia de los parámetros tecnológicos sobre C_s (10^{-3} %) de cloruro total: (a) tratamiento de curado; (b) relación a/c; (c) TMA; (d) período de exposición.

La influencia del tamaño máximo de agregado también puede considerarse baja. Podría esperarse un mayor contenido de mortero en la superficie y mayor exudación a partir de la diferencia de tamaños, aunque en el caso estudiado la diferencia entre 25mm (PPG 10-30) y 19mm (PPG 6-20) parece ser de baja significancia como para originar un cambio sustantivo. Estadísticamente se infiere con 95% de confianza una variación con TMA 25mm respecto a TMA 19mm, entre 0,002 y 0,021% para cloruro soluble en agua, y entre -0,003 y 0,021% para cloruro total (p valores de 0,024 y 0,127, respectivamente).

Para definir el análisis estadístico, debe prestarse atención a los altos valores absolutos de C_s para la serie H39b ch (ver Figuras 5.17 y 5.23), que resultan muy diferentes al grupo de datos (H39b int, H39b ext, H39a ch, int y ext). Si en los análisis anteriores no se consideran los datos involucrados con esta serie, los resultados cambian significativamente. Se anulan las pequeñas influencias del tratamiento de curado (valores p para hipótesis nula de muestras iguales: solubles, 0,56 y 0,85, totales, 0,66 y 0,68, para int y ext respectivamente; rangos de 95% de confianza para la media de las diferencias emparejadas: solubles, -0,010 a 0,006% para int y -0,012 a 0,014% para ext, totales, -0,016 a 0,011 para int y -0,016 a 0,011 para ext), y del TMA (valores p hipótesis nula de muestras iguales: 0,33 para solubles y 0,90; rangos de 95% de confianza para la media de las diferencias emparejadas: -0,004 a 0,010% para solubles y -0,010 a 0,008% para totales). La vinculación con la relación a/c, en cambio, se muestra más acentuada y con menor dispersión.

La influencia del transcurso del tiempo sobre C_s se muestra claramente en las Figuras 5.30 (d) y 5.31 (d). En base a lo mencionado se decide realizar el análisis de la evolución temporal de C_s distinguiendo las muestras solamente de acuerdo a la relación a/c debido a que es la única variable tecnológica que mostró una influencia estadísticamente significativa.

5.4.4. Influencia del tiempo

En el inciso anterior se mostró la influencia del tiempo tanto sobre D como sobre C_s , el primero disminuye en el tiempo mientras que el segundo aumenta. Las evoluciones en el tiempo de los parámetros de la Ecuación 2.4 se graficaron en las Figuras 5.32, D en a y b, y C_s en c y d, cloruros solubles en agua en a y c, y totales en b y d. Considerando las Ecuaciones 2.13 y 2.15, con las mediciones efectuadas en distintos períodos se realizaron análisis de regresión para determinar los valores de D y C_s , respectivamente. Los datos utilizados corresponden a las series H39, a y b, y H60, b y c.

En el caso de C_s no se hizo distinción entre las series de acuerdo al tamaño máximo de agregado para las regresiones, ya que se mostró que estadísticamente no puede establecerse una diferenciación. Los datos de C_s correspondientes a la serie H39b fueron obviados en la regresión debido a sus valores dudosamente altos discutidos anteriormente.

A partir de las regresiones de la Figura 5.32 es posible determinar los parámetros m y D_i (Ecuación 2.13), C_e y k (Ecuación 2.15). Estos parámetros se muestran en la Tabla 5.14. Se obvió la diferenciación en cuanto al tamaño máximo de agregado, que no se manifiesta claramente para C_s como se ve en las Figuras 5.30 y 5.31, y con una baja incidencia para D como se observa en las Figuras 5.28 y 5.29. La diferencia respecto al tamaño máximo de agregado queda de esta manera evidenciada cualitativamente para D, pero con los datos obtenidos no es posible cuantificarla en su evolución en el tiempo.

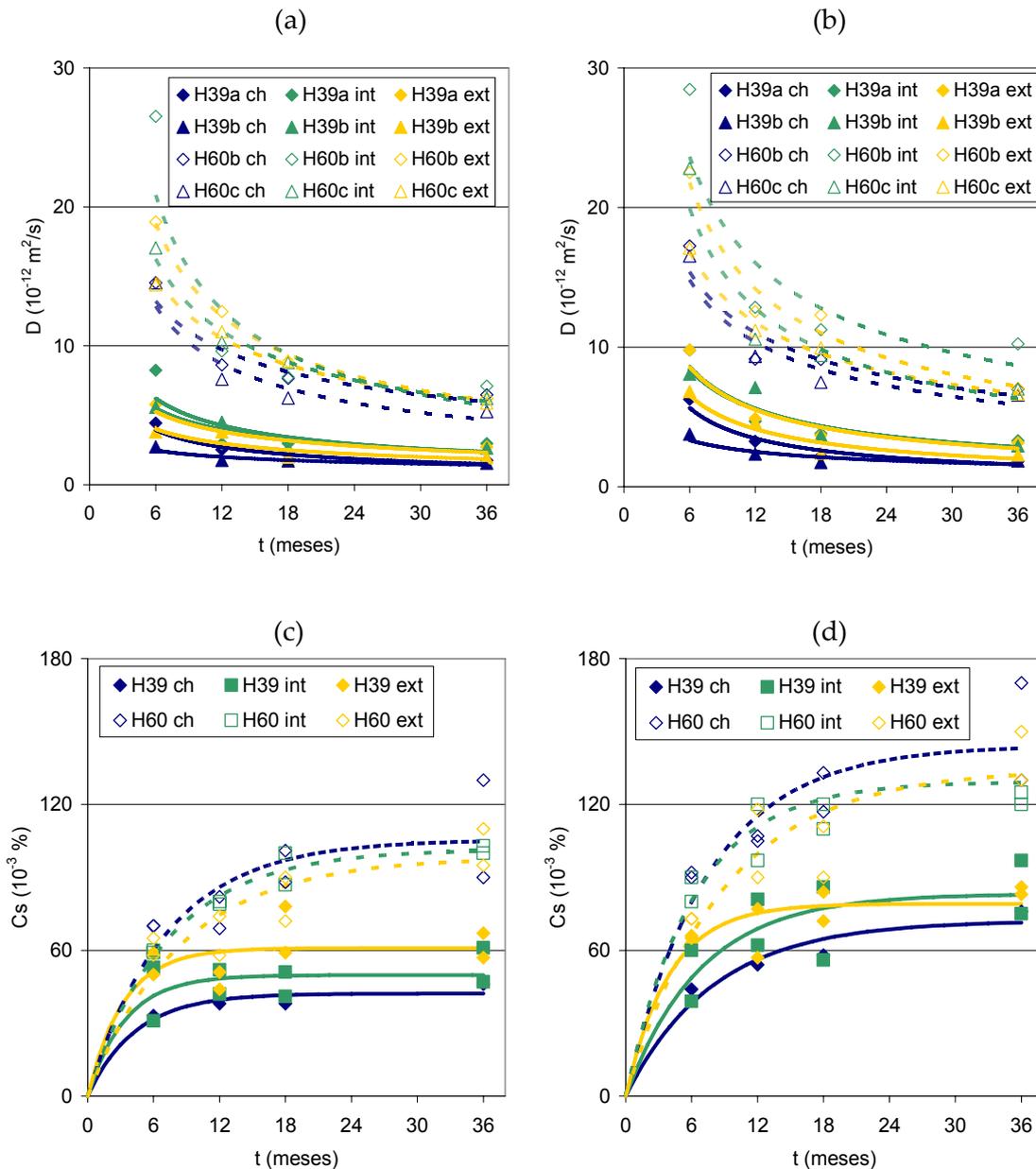


Figura 5.32. Influencia del tiempo sobre los parámetros de ingreso de cloruro en H39a, H39b, H60b y H60c: (a) D ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) para cloruro soluble en agua; (b) D ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) para cloruro total; (c) C_s ($10^{-3} \%$) para cloruro soluble en agua; (d) C_s ($10^{-3} \%$) para cloruro total.

En el caso de C_e y k la convergencia de las regresiones es aceptable y los resultados se adaptan relativamente bien a la curva teórica, principalmente porque, sumado al número de puntos medidos, también se debe considerar el origen con un $C_s=0$ para el tiempo $t=0$. En el caso de m y D_i , en cambio, la convergencia de las regresiones no resulta rápida y sus resultados son poco consistentes. El coeficiente m para cloruro total no puede ser mayor al de cloruro soluble en agua, porque eventualmente el coeficiente D_{tot} descendería por debajo de D_{sol} , significando una capacidad de retención negativa.

Tabla 5.14. Coeficientes de evolución temporal de D y C_s para H39a, H39b, H60b y H60c.

Serie	(para D)						(para C_s)						
	m			D_i (10^{-8} m ² /s)			C_e (10^{-3} %)			k (1/meses)			
	ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext	ch	int	ext	
H39	sol	0,42	0,50	0,44	0,34	2,40	0,71	42	50	61	0,23	0,29	0,31
	tot	0,57	0,61	0,69	5,52	21,28	67,95	72	83	79	0,13	0,15	0,25
H60	sol	0,50	0,64	0,57	5,41	72,67	19,95	105	101	98	0,14	0,14	0,12
	tot	0,50	0,60	0,57	5,80	45,38	23,54	144	129	134	0,13	0,16	0,11

La concentración de estabilización C_e es mayor para los hormigones H60, principalmente debido a su porosidad. Aunque los efectos ambientales afectarían más sobre la zona convectiva en un hormigón de mayor porosidad, es conveniente recordar que el parámetro C_s no necesariamente refleja la concentración máxima del perfil de cloruro, sino que surge a partir de una regresión matemática de la parte del perfil de ingreso correspondiente a la zona difusiva. El mayor período de estabilización que requirieron los hormigones H60 respecto a los H39 puede ser efecto de la acción más significativa de los factores climáticos y/o de la mayor concentración de estabilización (C_e) a ser alcanzada.

El período de estabilización para C_s se refleja en el valor del parámetro k. Cuando la potencia «-k·t» adquiere el valor de -1,6 en la Ecuación 2.15, el valor de la concentración C_s resulta ser el 80% del valor de estabilización C_e . Por lo tanto, el tiempo necesario para alcanzar el 80% del valor de estabilización es inversamente proporcional al factor k. Los períodos de estabilización requeridos para el contenido de cloruro total son mayores a los requeridos por el cloruro soluble. Estos valores se muestran en la Tabla 5.15 y Figura 5.33. Se evidencia que la relación entre los períodos de estabilización es diferente para los hormigones H39 respecto a los H60. La estabilización más rápida de C_s de cloruro soluble respecto a la de cloruro total en los H39 podría estar relacionada con la capacidad de retención en la matriz cementicia. En H60, los tiempos de estabilización requeridos para C_s se mantienen semejante entre cloruro total y cloruro soluble en agua.

Tabla 5.15. Períodos de estabilización de C_s .

Serie		Tiempo de estabilización calculado (meses)		
		ch	int	ext
H39	sol	6,9	5,5	5,2
	tot	12,8	10,9	6,3
H60	sol	11,4	11,5	13,5
	tot	12,0	8,1	14,1

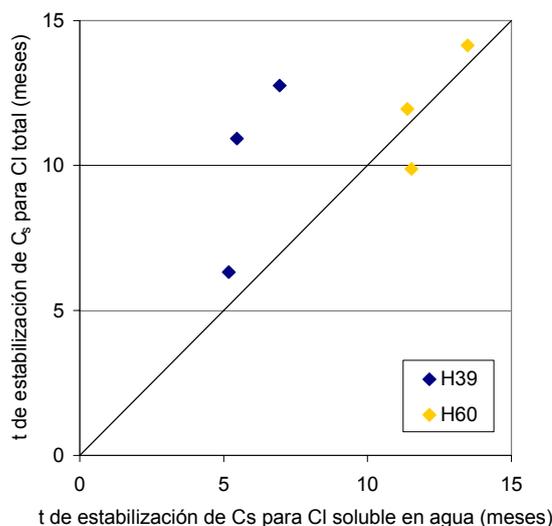


Figura 5.33. Relación entre los tiempos de estabilización de C_s para cloruro soluble en agua y para cloruro total.

Las regresiones realizadas de la evolución de D en el tiempo carecen de robustez, debido a que los coeficientes D determinados para 6 meses imperan por sobre los demás períodos en la regresión matemática, por ser puntos extremos en la zona de mayor variación de la curva. Por lo que, la suma de la poca confiabilidad de los factores determinados y la planteada inconsistencia en los resultados obtenidos para el análisis de los coeficientes m y D_i , a partir de las regresiones realizadas por separado, conlleva a que la estimación de los coeficientes resulte útil sólo si se realiza en conjunto. Abordando el tema desde el comportamiento esperable para el hormigón, se debe considerar que la falta de curado o la mayor porosidad debida a una mayor relación a/c , no son contrarrestables por el mero transcurso del tiempo. Esto significa que el coeficiente m no alcanzaría un valor mayor para H60 respecto a H39. Como tampoco la difusividad en las series int disminuiría más velozmente que en las series ext, y lo mismo se aplica para éstas últimas respecto a las series ch. Asimismo, ya se mencionó que no resulta lógico que D_{tot} disminuya por debajo de D_{sol} .

Es válido observar que la relación entre los coeficientes D de los grupos divididos de acuerdo a las variables estudiadas, contenido totales *versus* contenidos solubles en agua, tratamientos de curado, y $a/c=0,39$ *versus* $a/c=0,60$. Para ello se calcularon los promedios de las muestras emparejadas de acuerdo a las mismas características excepto la variable a analizar. A este coeficiente promedio D se le asignó el valor 100, y se calculó el valor de cada subgrupo respecto a este valor de comparación. De esta forma se determinó la variación de cada subgrupo respecto a la media con el transcurso del tiempo. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.16. Se considera que una constancia en la relación entre los grupos implica una variación similar en el tiempo y por lo tanto un valor semejante de m . Respecto a la relación entre cloruro total y cloruro soluble en agua, la tendencia muestra constancia en el tiempo. D_{tot} se mantiene alrededor de un 10% sobre la media mientras que D_{sol} se mantiene en un 10% por debajo. En el caso de los diferentes trata-

mientos de curado los coeficientes D muestran variaciones particulares para cada subgrupo: el ch se mantiene entre el 10 y el 20% por debajo de la media, mientras que el ext ronda valores entre -5% y +10%, e int se mantiene entre 5 y 25% por sobre la media. En el caso de la relación a/c, los H39 se mantienen en el 50% de las medias mientras que los H60 se mantienen un 50% por sobre las medias. En las tres clasificaciones se evidencian relaciones relativamente estables durante los diferentes períodos de exposición. Por lo tanto no es esperable que los subgrupos presenten diferencias sensibles en sus respectivos coeficientes m.

Con las consideraciones anteriores puede establecerse que el coeficiente m resultaría similar para los hormigones estudiados, y la diferenciación significativa resultaría sólo en el valor de Di. Con esto, la regresión al conjunto completo de valores resulta en un coeficiente $m=0,56$, con un aún amplio intervalo de confianza de 95%, entre 0,35 y 0,77. A pesar del amplio rango, un valor mínimo de 0,35 asegura que estos hormigones con CPC están presentando valores de m mayores a los que se asocian al hormigón con CPN ($m=0,32$ para hormigón con CPN y $a/c=0,50$ [Stanish y Thomas 2003]).

Tabla 5.16. Relaciones entre difusividades de las distintas series agrupadas y la difusividad media para el conjunto (H39a, H39b, H60b y H60c) para cada período de exposición.

Exposición (meses)	Total vs. soluble en agua		Tratamiento de curado			Relación a/c	
	D _{tot}	D _{sol}	D _{ch}	D _{ext}	D _{int}	D _{0,39}	D _{0,60}
6	109	91	80	96	124	50	150
12	106	93	81	113	107	55	145
18	111	89	84	111	105	45	155
36	109	91	90	95	114	52	148

La influencia del transcurso del tiempo en la penetración de cloruro en el hormigón resulta significativa, especialmente durante los primeros meses de exposición. Los valores del coeficiente m de evolución de D en el tiempo son especialmente notorios, aunque no tan altos como pueden esperarse a partir de hormigones con altos contenidos de adiciones minerales activas. Evidentemente, el contenido de *filler* calizo no afecta en la evolución de D en el tiempo. La adición de escoria en el CPC ciertamente afecta y reduce la difusividad en forma apreciable, pero no toda la disminución debe ser atribuida a la escoria, ya que el hormigón de cemento Pórtland puro disminuye su difusividad en el tiempo sin el efecto de adición alguna.

La velocidad de disminución de D con el transcurso del tiempo decrece rápidamente. Esto implica que la mayor parte de la disminución de la difusividad (analizada por unidad de tiempo) debe esperarse durante la edad inicial, y para los hormigones estudiados resultó dentro del período de tres años observado. Dentro de los primeros tres años de exposición, la velocidad de disminución de D en el tiempo obtenida refleja una disminución superior al 80% de la disminución total que el coeficiente puede decaer a lo largo de la vida útil de la estructura.

5.5. Ingreso de cloruro en hormigones en inmersión en solución de NaCl

Probetas idénticas a las estacionadas en ambiente marino fueron expuestas en inmersión en solución de NaCl 30g/l para los hormigones H39a, H39b, H46, H50b, H60b y H60c, indicados en la Tabla 5.7.

En la Figura 5.34 se presentan los perfiles de ingreso de cloruro soluble en agua en probetas inmersas en solución de NaCl 30g/l luego de 6 meses, y en la Figura 5.35 se presentan los perfiles determinados para 18 meses de exposición.

En las Figuras 5.36 y 5.37 se presentan los perfiles de ingreso de cloruro total para 6 y 18 meses de inmersión, respectivamente.

A iguales tiempos de exposición, los contenidos de cloruro que ingresaron en los hormigones en inmersión son hasta tres veces mayores a los determinados en los hormigones en exposición atmosférica. A diferencia de los patrones de penetración en exposición atmosférica, al estar el hormigón saturado, la totalidad de la porosidad se encuentra ocupada por la solución de poro, que es la que constituye el medio por el cual ingresa el cloruro. Pero, a pesar que los iones difunden a través de la fase acuosa en los poros del hormigón, es esperable que en estado saturado se presente una velocidad de avance más alta. Por otro lado, debe establecerse la influencia de ciclos de mojado y secado en el hormigón no saturado, donde el ingreso se vea favorecido además por mecanismos de absorción.

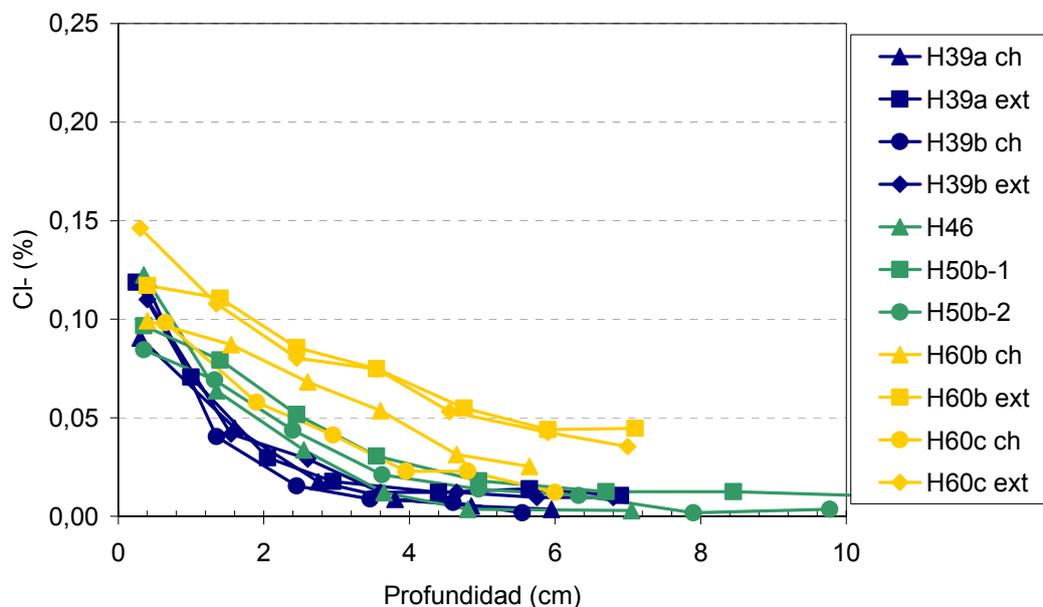


Figura 5.34. Perfiles de ingreso de cloruro soluble en agua luego de 6 meses de exposición en inmersión en solución NaCl 30g/l.

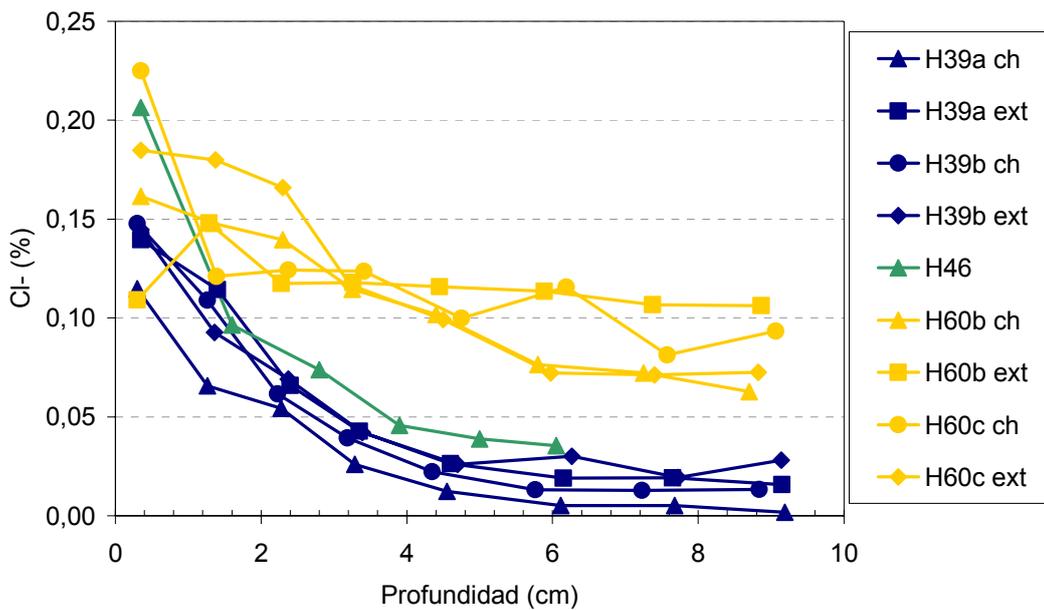


Figura 5.35. Perfiles de ingreso de cloruro soluble en agua luego de 18 meses de exposición en inmersión en solución NaCl 30g/l.

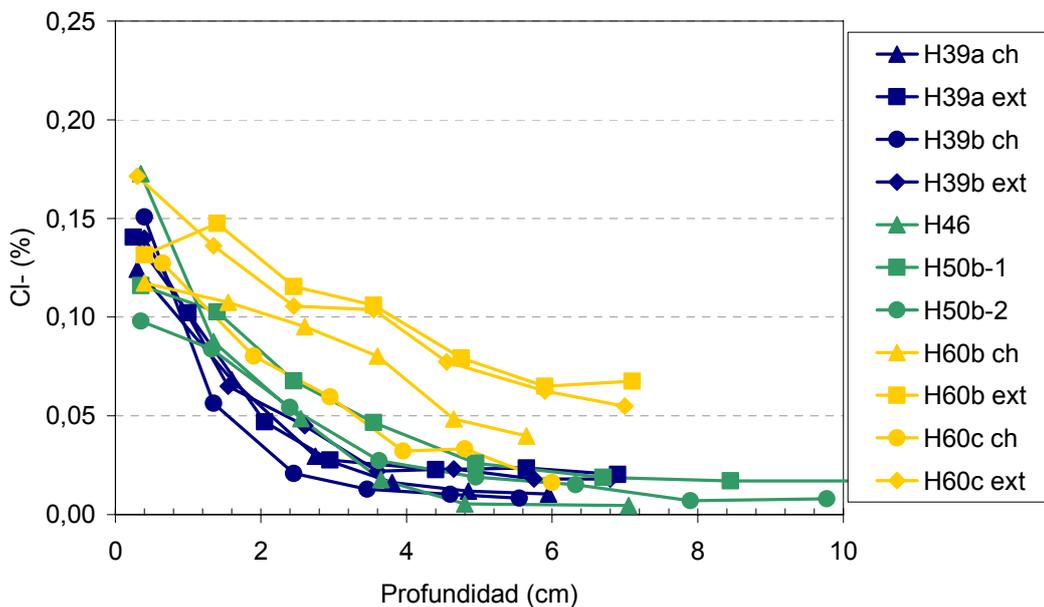


Figura 5.36. Perfiles de ingreso de Cl⁻ total en 6 meses de inmersión en sol. NaCl 30g/l.

Los perfiles de ingreso se ordenan consistentemente de acuerdo a la relación a/c de cada hormigón, aunque no así la concentración de cloruro en la superficie. Sin embargo, puede estimarse una tendencia que ubica a los hormigones con mayor relación a/c con una mayor concentración en la primera profundidad, como resultado de la mayor porosidad superficial. Esta tendencia parece ser algo más marcada con 6 meses de exposición en comparación con 18 meses de exposición.

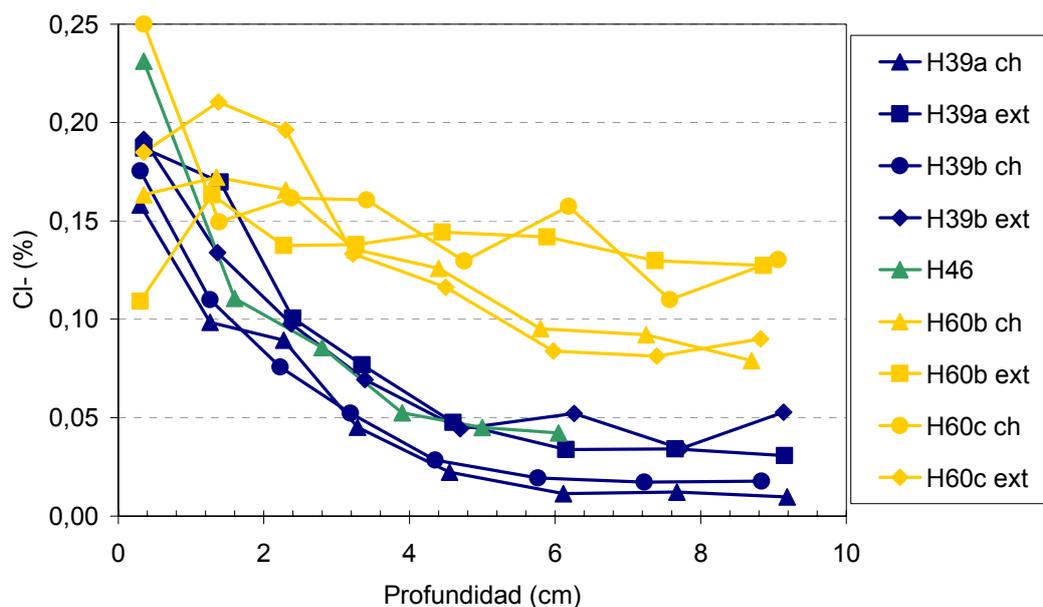


Figura 5.37. Perfiles de ingreso de Cl⁻ total en 18 meses de inmersión en sol. NaCl 30g/l.

Los perfiles de ingreso de las Figuras 5.34 y 5.35, 5.36 y 5.37 permitieron el cálculo de los coeficientes de ingreso mostrados en la Tabla 5.17, a partir de las regresiones matemáticas a la Ecuación 2.4.

Tabla 5.17. Parámetros D (10^{-12} m²/s) y C_s (10^{-3} %) de ingreso en inmersión de cloruros soluble en agua y total.

Serie	Exp. (meses)	D (10^{-12} m ² /s)				C _s (10^{-3} %)			
		Cl- soluble		Cl- total		Cl- soluble		Cl- total	
		CH	EXT	CH	EXT	CH	EXT	CH	EXT
H39a	6	13,00	9,47	15,13	12,80	102	131	139	156
	18	6,44	6,99	8,36	10,66	121	160	166	212
H39b	6	6,34	9,35	6,59	12,91	140	131	185	159
	18	5,34	6,69	5,99	7,53	166	156	186	204
H46	6	12,47	-	12,84	-	140	-	195	-
	18	7,80	-	8,12	-	210	-	236	-
H50b	6	30,63	-	31,24	-	102	-	130	-
H60b	6	82,32	139,57	127,24	223,39*	105	124	125	150
	18	73,84*	1351,74*	96,84*	1606,44*	167	127	182	154
H60c	6	28,84	38,89	29,95	66,77	120	149	148	172
	18	75,49*	35,95	164,62*	53,85*	176	197	203	205

(*) Valores no representativos

A modo de comparación, resultados de parámetros de difusividad acelerada (inmersión en solución de concentración NaCl 165g/l) en hormigón con CPN con curado húmedo de 28 días, arrojaron valores de D del orden de $10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para $a/c=0,40$, y del orden de $30 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para $a/c=0,60$ [Frederiksen *et al.* 1997]. Los resultados obtenidos se asemejan a estos valores, con la excepción de algunos notoriamente altos para $a/c=0,60$.

Para las relaciones a/c más altas la concentración más interna determinada en algunos perfiles presenta valores no despreciables (especialmente para 18 meses de exposición). En varios de los perfiles mostrados las concentraciones mínimas encontradas son superiores a 0,05% en la máxima profundidad analizada y su tendencia no indica un contenido despreciable para profundidades menores a 15 cm (profundidad máxima de las probetas utilizadas). Estas concentraciones son demasiado altas para permitir considerar al medio como semi infinito y por lo tanto impiden la aplicación de la Ecuación 2.4 para el ingreso de cloruro en estos casos. La causa es que la Ecuación 2.4 implica que la máxima profundidad es suficientemente interna para que su contenido de cloruro se mantenga igual al inicial. Por ello, los parámetros de penetración en la Tabla 5.17, marcados con (*), para las series H60 ext en el caso de cloruro total para 6 meses de exposición, y para todas las series H60 para 18 meses de exposición, deben ser consideradas como valores anecdóticos que no proveen información fidedigna y no merecen mayor análisis. Estos valores indican velocidades de avance muy altas, pero ubicando al conjunto de series en un mismo rango sin poder diferenciarlas numéricamente. La comparación entre estos casos debe ser cualitativa y resulta de la simple comparación gráfica de los perfiles de ingreso.

En las series con valores indicados en la Tabla 5.17 como no representativos no necesariamente debe interpretarse que las velocidades de penetración resultaron en ese nivel de magnitud. Puede entenderse que existió una falla en la impermeabilización lateral, implicando el ingreso de cloruro a través de las caras laterales, cuyos efectos no pudieron ser evitados con el descarte del primer centímetro lateral exterior. Si este es el caso, esto significa una evaluación defectuosa del material y por lo tanto los resultados perderían validez en cuanto al análisis de la velocidad de avance. Por otro lado, los perfiles de ingreso aún encuentran aplicación en el estudio de la capacidad de retención de cloruro que se hará más adelante.

Los resultados de ingreso en hormigones con $a/c=0,50$ pueden ser comparados con los obtenidos anteriormente por otros investigadores [Bonavetti *et al.* 2005], donde se utilizaron materiales de la provincia de Buenos Aires, con una relación $a/c=0,50$, adición de *filler* (12%) y escoria (20%) en reemplazo parcial del material cementante, un contenido de cemento de $380 \text{ kg}/\text{m}^3$, y se aplicó un curado húmedo al hormigón durante 7 días (denominados CP12f20e). En la Figura 5.38 se presentan los perfiles de contenido de cloruro total obtenidos en hormigón luego de 6 meses de exposición en inmersión en solución NaCl 30g/l, se grafica la relación $\text{Cl}^- \text{ total}/C_s$ en función de la profundidad para homogeneizar las diferencias en C_s (que puede estar influida por el contenido de cemento, la porosidad superficial y las condiciones de terminación). Se presentan diferencias significativas entre los resultados obtenidos para H50b y los de comparación en cuanto a la pendiente del perfil.

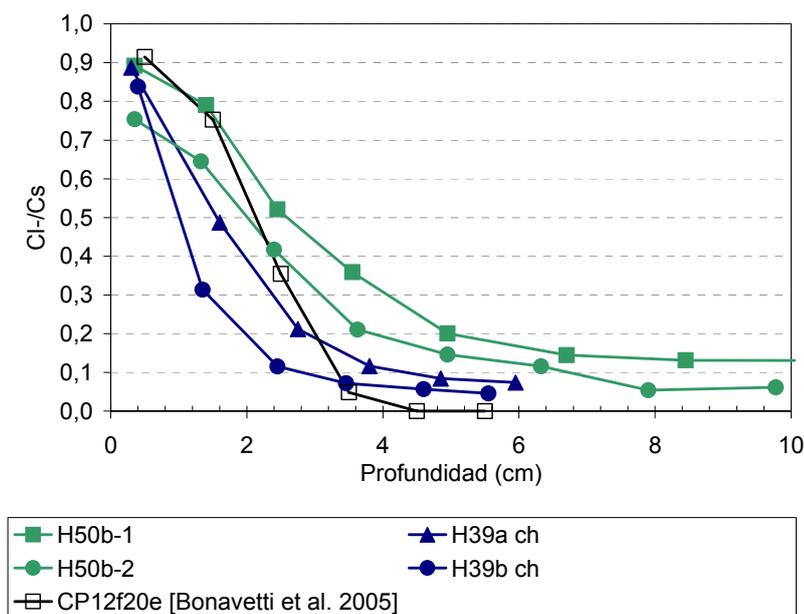


Figura 5.38. Comparación entre resultados en inmersión y Ref. [Bonavetti *et al.* 2005].

La escoria actúa bloqueando la penetración de cloruro en hormigón mediante su capacidad de retención y así aumenta la pendiente del perfil de ingreso. Una mayor capacidad de retención se aprecia sustancialmente para CP12f20e respecto a H50b, al mostrarse el perfil del primero más profundo al de H39, pero menos profundo a H50b. La mayor capacidad de retención se evidencia por la rápida disminución del contenido de cloruro en el interior del hormigón. En el caso de CP12f20e, el contenido de escoria y clínquer es mayor al del cemento CPC utilizado para H39 y H50b (20 contra 12%), pero además se estima que la actividad de esa escoria puede haber sido mayor a la adición incorporada en el CPC utilizado en este estudio.

Como fue indicado anteriormente, la relación entre las velocidades de ingreso en las probetas en inmersión y en las probetas expuestas en ambiente marino quedará definida principalmente por el contenido de solución de poro. En el hormigón sumergido, el estado de saturación provee un contenido mayor de solución de poro para el transporte de cloruro. El contenido de solución de poro en las probetas en exposición atmosférica no permanece constante, sino que es influenciado por las condiciones atmosféricas, especialmente en la zona externa. Por lo tanto, en la comparación debe tenerse en cuenta que no se trata de mecanismos de ingreso equivalentes, sino que el contraste resulta empírico.

Una comparación de interés al respecto es contrastar la relación a/c con la diferencia entre el coeficiente D en las probetas en inmersión y el D atmosférico. En la Figura 5.39 se muestra esta relación. Puede observarse que con el aumento de la relación a/c se produce también un aumento de la diferencia entre los coeficientes. Las series corresponden a los datos consistentes de cloruro soluble (sol), los consistentes de cloruro total (tot), y a modo ilustrativo también los datos no consistentes marcados con (*) en la Tabla 5.17 (sol des y tot des).

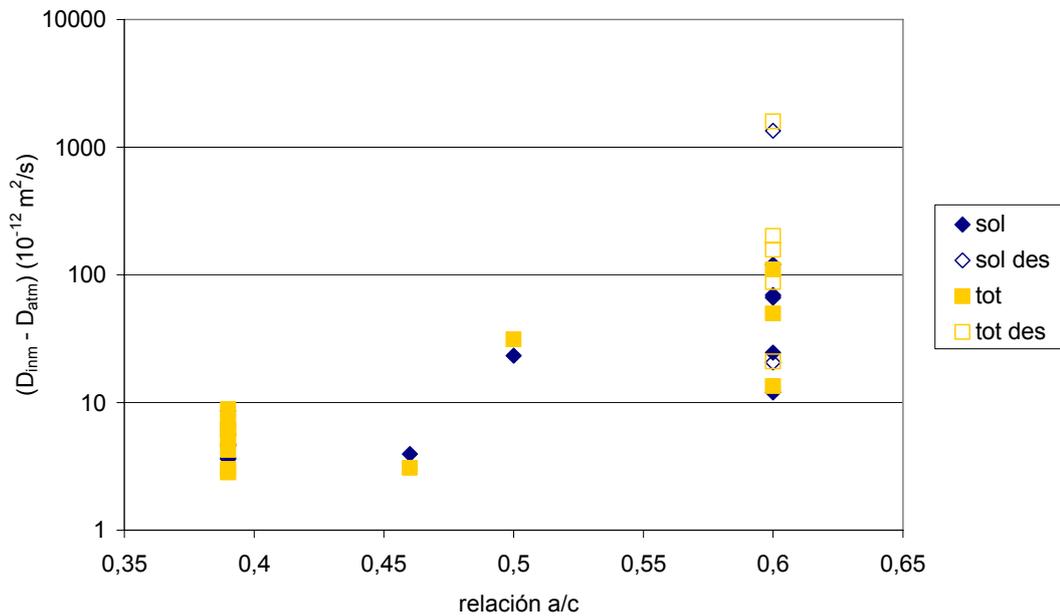


Figura 5.39. Diferencia entre la difusividad en inmersión y atmosférica ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) versus relación a/c.

Esta tendencia puede explicarse por el mayor contenido de solución de poro en el estado saturado de un hormigón con mayor relación a/c. Esta mayor porosidad no influye de la misma manera en las probetas expuestas a la atmósfera. Las mismas no están saturadas y el contenido de líquido de poros queda definido por el volumen de capilares más finos, donde se produce mayor o menor condensación en función de la humedad relativa. En este rango de tamaño de poro la relación a/c presentaría una significación neta menor. Siendo este el caso, la influencia de las adiciones minerales como agentes refinadores de poro podría ser mayor cuando el hormigón no se encuentra saturado. Este aspecto merecería un estudio particular con la comparación de hormigones con y sin adiciones minerales, en exposición en estado saturado y en estado no saturado.

La comparación directa entre D en inmersión (D_{inm}) y D atmosférico (D_{atm}) se muestra en la Figura 5.40. Puede observarse una marcada tendencia en la relación, con un posible quiebre. En una zona de bajas velocidades de penetración se notan incrementos importantes en D_{atm} en comparación con pequeños incrementos de D_{inm} , pero llegado un punto la relación parece invertirse. Esto puede estar relacionado con el mismo concepto anterior, mientras que en exposición atmosférica un mayor volumen de poros de menor tamaño, que permanecen saturados a la humedad ambiental, originan cambios sensibles en D , en inmersión los cambios se relacionan más directamente con la variación del volumen total de poros, ya que todos permanecen saturados.

La Ecuación 2.25 plantea una proporcionalidad entre los coeficientes de ingreso en distintas condiciones de humedad. Sin diferenciar entre los parámetros para cloruro soluble en agua y cloruro total, y considerando solamente el conjunto de datos con valores de D_{inm} menores a $50 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, se obtiene para los resultados presentados una proporcionalidad de $D_{\text{atm}} = 0,415 \cdot D_{\text{inm}}$ (intervalo de confianza de 95% para el coeficiente entre 0,346 y

0,484, marcadas como líneas continuas en la Figura 5.40). El error relativo al 95% de confianza para los datos recogidos resulta en $\pm 5,44 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, respecto a la estimación proporcional de D_{atm} a partir de D_{inm} . Este error puede ser significativo en cierto rango de valores, pero pareciera ser menor para los coeficientes de ingreso más bajos. En la consideración de esta proporcionalidad debe tenerse en cuenta que la humedad ambiental no es constante, y tampoco lo son las demás condiciones ambientales como el asoleamiento, la temperatura y el viento. Estas condiciones podrían afectar sensiblemente la relación entre los coeficientes D_{inm} y D_{atm} . Estos valores resultan muy diferentes a los obtenidos por Morris *et al.* [Morris *et al.* 2002], quienes obtuvieron valores entre 0,75 y 0,95 para el coeficiente de proporcionalidad. En ese estudio de referencia el cemento utilizado no es especificado.

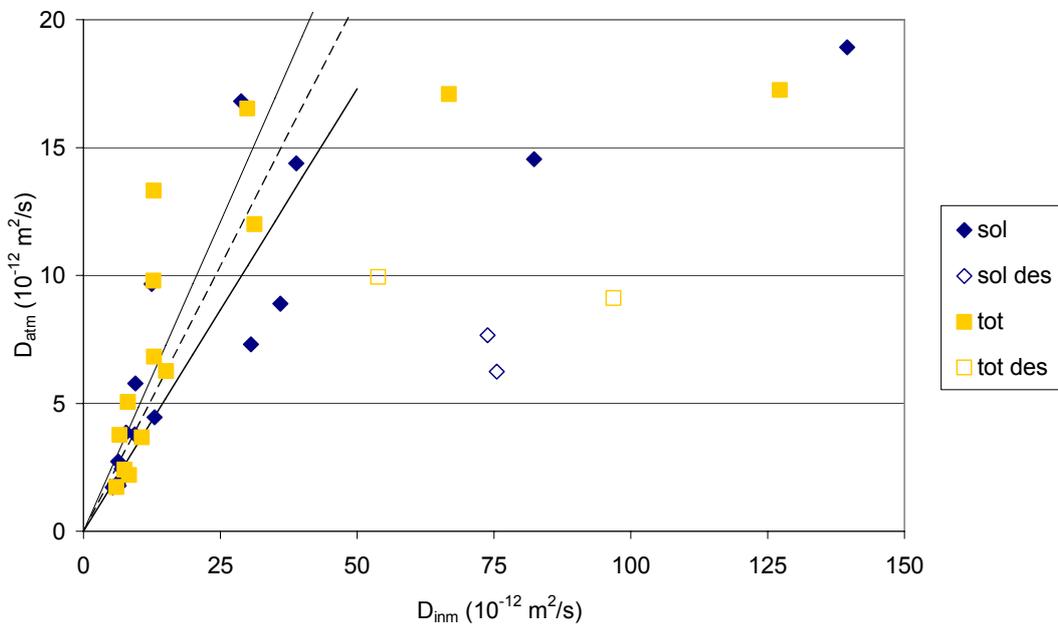


Figura 5.40. Difusividad en inmersión ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) versus difusividad atmosférica ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

5.6. Capacidad de retención

La capacidad de retención de cloruro en los hormigones estudiados surge de contrastar los contenidos de cloruro soluble en agua respecto a los contenidos de cloruro total. Una observación importante a realizar es que no existe consenso acerca de la forma de determinar el contenido de cloruro libre. Varios autores [Haque y Kayyali 1995, Castellote y Andrade 2001] estiman que existe una diferencia significativa entre el contenido de cloruro soluble en agua y el contenido de cloruro libre. Específicamente, el contenido de cloruro soluble en agua depende de ciertas variables en la determinación experimental. El método utilizado en este estudio es sencillo y práctico, con buena reproducibilidad y repetitividad, pero en general sobre estima el contenido de cloruro con respecto al que se encontraba libre en el hormigón del que se ha tomado la muestra. Por otro lado, es equivalente al método de IRAM [IRAM 1857, 2000]. Si bien en el método IRAM la extracción

inicial en el preparado se realiza con un calentamiento de la muestra, el estacionamiento por 24h del preparado equipara los resultados. La otra diferencia está en el método de valoración, pero esto tampoco implica una discrepancia entre los resultados de cada uno.

Por lo dicho se estimó conveniente evaluar la relación entre el método utilizado y otro método considerado más certero al momento de evaluar el contenido de cloruro libre en el hormigón [RILEM TC 178 *et al.* 2001]. En la Figura 5.41 se muestran los resultados de la relación, permitiendo inferir que los resultados obtenidos por ambos métodos guardan una ajustada proporcionalidad. Se puede ver que el contenido de cloruro libre en agua resulta ser el 65% del valor determinado de contenido de cloruro libre, sin que la relación a/c o el contenido de cemento presenten mayor incidencia en esta relación.

Hecha esta aclaración, puede analizarse la relación entre el contenido de cloruro soluble en agua y el cloruro total. Una primera observación permite distinguir entre la cantidad relativa de cloruro retenido en las primeras profundidades, y las retenidas en profundidades mayores. En la Figura 5.42 se presentan los perfiles de cloruro retenido para cada período y serie de hormigón estudiados. Se presentan los perfiles determinados en las probetas expuestas en ambiente marino (atm) y en inmersión en solución NaCl 30g/l (inm). Los contenidos de cloruro retenido resultan de la diferencia entre los contenidos de cloruro total y los contenidos de cloruro soluble en agua para cada muestra.

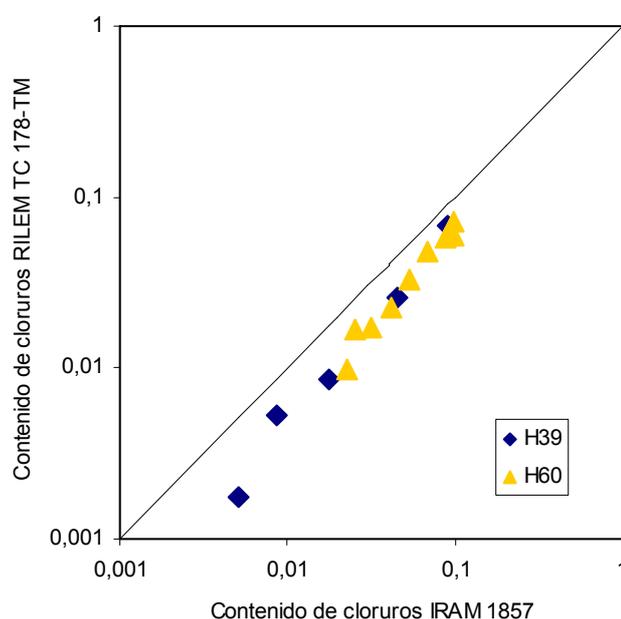


Figura 5.41. Relación entre los contenidos de cloruros determinados según RILEM TC 178-TMC y según IRAM 1857 Método C.

Se aprecia cómo disminuye el contenido de cloruro retenido con la profundidad desde la superficie externa. Esto es resultado de la disminución del contenido de cloruro total en el hormigón, producto del avance iónico desde el medio externo. En algunos ca-

En los perfiles se nota un perfil con poca variación en el contenido de cloruro retenido y esto es reflejo de un perfil similar de contenido de cloruro total. Una particularidad especial es que en muchas series se presenta un aumento en el contenido de cloruro retenido, determinado en la primera profundidad desde la superficie respecto al de la consecutiva más interna. Esto sería consecuencia de la carbonatación sufrida por el hormigón en sus primeros milímetros. La carbonatación disminuye el pH de la solución y forma carboaluminatos, y estos dos factores hacen caer la cantidad de cloruro fijado-adsorbido, devolviendo estas iones a la solución de poro. En los hormigones con menor relación a/c la carbonatación se produce a menor velocidad y el fenómeno descrito se presenta en menor proporción que en los hormigones de mayor relación a/c.

Ya que en las series afectadas por la carbonatación la diferencia entre el contenido de cloruro total y el contenido de cloruro soluble en agua es mínima, se considera necesario no tener en cuenta estos datos al momento de evaluar la relación entre cloruro soluble en agua y cloruro retenido.

En la Figura 5.43 se muestran las relaciones entre las determinaciones realizadas de cloruro soluble en agua, y su complemento para alcanzar el contenido de cloruro total, considerado como el contenido de cloruro retenido. Los datos con valores de contenido de cloruro soluble en agua menor a 0,01 g/l fueron descartados, debido al gran error relativo que puede implicar en este rango el método de análisis químico utilizado.

Dado que las velocidades de ingreso resultaron diferentes de acuerdo a la porosidad de cada hormigón, los datos se distribuyen con diferentes densidades de puntos en las distintas concentraciones de cloruro soluble en agua (por ejemplo, para $a/c=0,39$ se presentan más puntos en el rango de contenidos menores a 0,08 g/l mientras que para $a/c=0,60$ los puntos se distribuyen con uniformidad hasta 0,20 g/l). La dispersión de las series es significativa, lo que dificulta la aplicación de una regresión a la Ecuación 2.19 de Freundlich. Esta dispersión es similar a la hallada por otros investigadores sobre retención de cloruro cuando se utilizó hormigón, incluso en preparados realizados con muestras trituradas [Lindvall 2003, Khitab *et al.* 2005].

Los resultados de las relaciones $a/c=0,39$ y $0,60$ presentan valores similares de relación entre cloruro retenido y cloruro soluble en agua para un rango amplio de contenidos. Esto va en contra de la hipótesis que considera al contenido de hidratos de cemento (definidos por el contenido unitario y grado de hidratación del cemento) como un determinante principal de la capacidad de retención de cloruro. A pesar de que esta hipótesis puede ser corroborada en laboratorio, los resultados de exposición natural no permiten verificarla completamente. Tang y Nilsson [Tang y Nilsson 1993] estudiaron la capacidad de retención de cloruro en pastas y morteros de CPN con distintas relaciones a/c y relación cemento/arena constante. Encontraron diferencias en la capacidad de retención en las pastas con diferente relación a/c, pero no en los morteros. Alegan la dependencia de la capacidad de retención del contenido de hidrato de cemento y no de la relación a/c o el contenido de agregado. La distribución del tamaño de poro mostró en ese caso también baja influencia sobre la capacidad de retención en el estudio citado, que resalta sólo al contenido de cemento y su grado de hidratación como parámetros de relevancia.

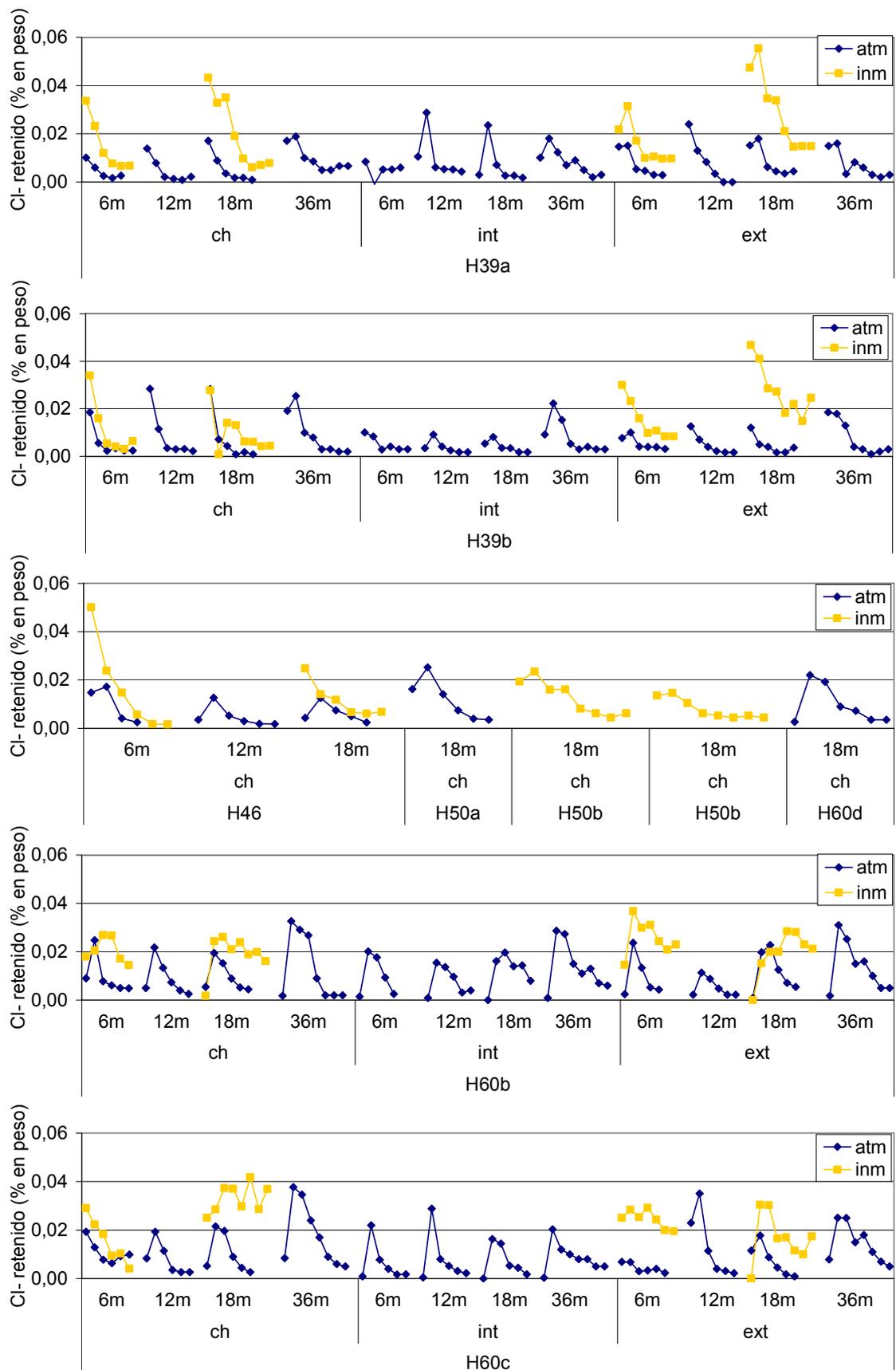


Figura 5.42. Perfiles de cloruro retenido.

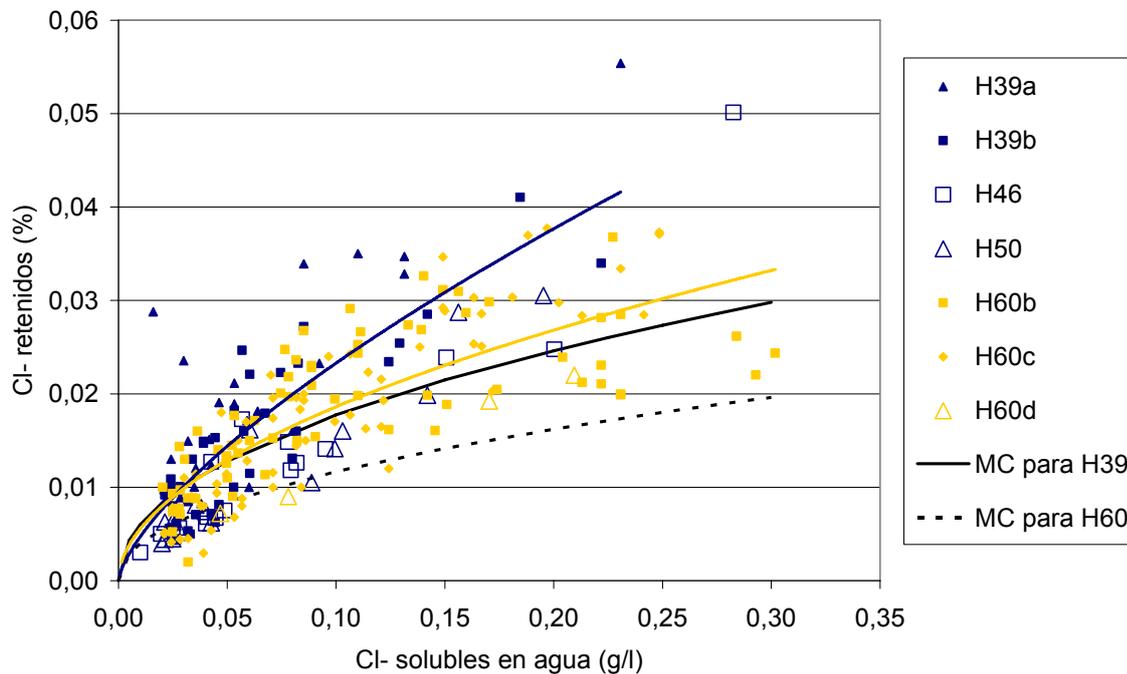


Figura 5.43. Relación entre contenido de cloruro soluble en agua y contenido de cloruro retenido en hormigones.

Parece poco fiable y práctico comparar directamente los resultados obtenidos para obtener coeficientes de fijación. Por lo que hace pensar que, al momento de evaluar la capacidad de retención de cloruro de un cemento en particular, resulta más conveniente la evaluación en morteros y su extrapolación al hormigón.

De la Tabla 5.3 puede obtenerse la capacidad de retención del cloruro que ingresa desde el medio en mortero endurecido elaborado con CPC. Los valores de esta tabla están expresados en peso del mortero. Transpolando para el hormigón los coeficientes de Freundlich (Tabla 5.3: CPC, 28 días, Freundlich) resultan $\alpha=0,4717$ (el mismo que en MC), y valores de 0,0526 y 0,0343 para β , cuando $a/c=0,39$ y 0,60, respectivamente. Los valores de β fueron corregidos de acuerdo al contenido de cemento del mortero, 482 kg/m³, y los respectivos contenidos de los hormigones. Las curvas de adsorción para estos coeficientes pueden verse en la Figura 5.43, denotadas como MC para H39 en línea continua, y MC para H60 en línea punteada.

Existe una diferencia apreciable entre las curvas de retención obtenidas en los morteros y las relaciones obtenidas en los hormigones. La diferencia más significativa entre las curvas de regresión de los hormigones y las adaptadas del mortero MC aparecen en el coeficiente β . Mientras que para $a/c=0,39$ los coeficientes de la regresión resultan $\alpha=0,6939$ y $\beta=0,1151$, para $a/c=0,60$ resultan $\alpha=0,5272$ y $\beta=0,0627$. Esto supone incrementos de 47 y 12% para α , y de 120 y 83% para β , para $a/c=0,39$ y 0,60, respectivamente. Pueden plantearse dos hipótesis para explicar esta diferencia. Una es el transcurso del tiempo:

mientras que las muestras de hormigón fueron analizadas con meses de edad, las de mortero presentaban menos de 45 días. Pero, más posible aún es que la diferencia esté relacionada con el método y los períodos de estabilización utilizados, ya que el contenido de cloruro soluble en agua se determinó con 24h de estacionamiento, y en los morteros se permitieron 14 días para que las muestras tomen cloruro de la solución de contacto. Lo que implica sentidos inversos de intercambio; en el hormigón, el cloruro debió disolverse en el agua del preparado, y en el mortero, debió adsorberse en la fase sólida. Esto último puede representar un efecto de histéresis a favor de la capacidad de retención del hormigón. No hay razones para esperar diferencias entre la cantidad adsorbida en los morteros estudiados y las que pudieron resultar en hormigones molidos, a no ser las debidas al contenido de cemento de cada sistema. Al respecto sería interesante analizar la capacidad de retención en morteros con la metodología utilizada desde dos perspectivas, la capacidad de retención de morteros con cloruro que haya ingresado en el material endurecido antes de ser molido (similar a los estudios realizados en hormigones), y la capacidad de retención de morteros con edades avanzadas diferentes (6, 12, 18, 36 meses, similares a las analizadas en los hormigones).

Respecto al efecto de la capacidad de retención sobre la velocidad de ingreso de cloruro, la incidencia teórica está definida por la Ecuación 2.24. A partir de los coeficientes D de la Tabla 5.10 pueden obtenerse los D_s , teniendo en cuenta la porosidad y capacidad de retención de cada hormigón. Siendo la capacidad de retención una función de la concentración de cloruro en la solución de poro, el coeficiente D_s también depende del contenido de cloruro y por lo tanto varía en la profundidad junto con el perfil de contenido de cloruro. Esto es, la cantidad de cloruro que ingresa se reduce conforme penetra en el hormigón al ser retenido en parte y así se reduce la velocidad de ingreso respecto a la aparente.

Cuando se comparan los coeficientes D en exposición atmosférica, calculados a partir de los contenidos de cloruro soluble en agua y de los contenidos de cloruro total (Figura 5.44), surge una relación proporcional como la descrita por la Ecuación 2.24.

Puede verse que en la relación D_{sol} versus D_{tot} no se manifiesta una dependencia significativa de la relación a/c . La mayor porosidad de los hormigones con mayor relación a/c se contrapone con una menor capacidad de retención, originando una relación similar entre ambos coeficiente. La tendencia es que el coeficiente D calculado a partir del contenido de cloruro total supera, aunque levemente, al D calculado a partir del contenido de cloruro soluble en agua. Es claro que al superar los contenidos de cloruro soluble en agua a los contenidos de cloruro libre, la relación entre la difusividad total presentará mayor diferencia con la difusividad de cloruro libre respecto a la diferencia con la difusividad de cloruro soluble en agua. Debe tenerse en cuenta al evaluar la influencia de la relación a/c que el hormigón no se encuentra saturado, y sólo una fracción de la porosidad afecta la velocidad de penetración en la zona difusiva.

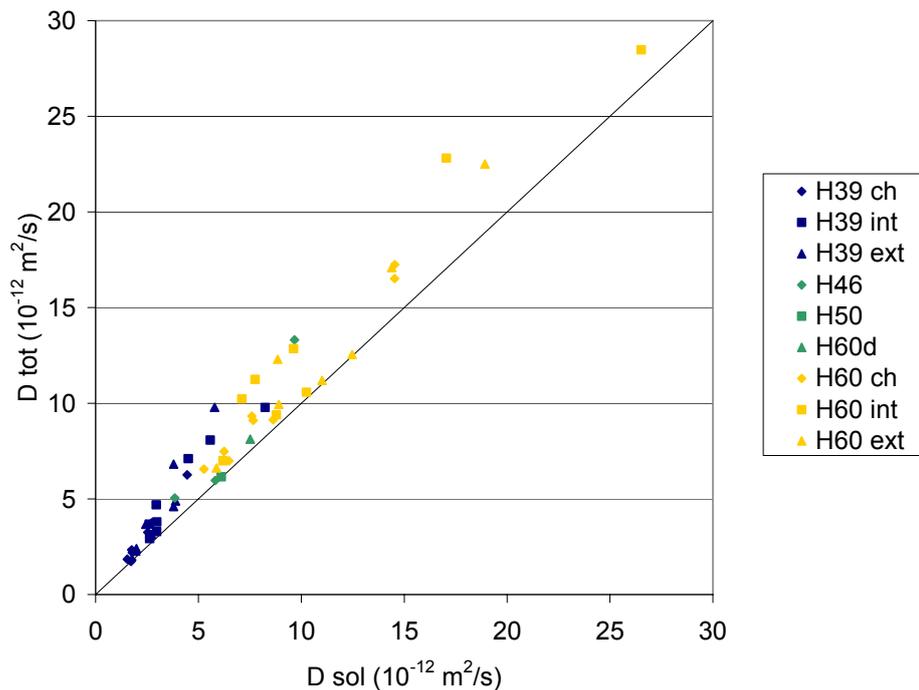


Figura 5.44. Relación entre D ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) para cloruro soluble en agua y para cloruro total.

5.7. Corrosión activa de armaduras en ambiente marino

Con el propósito de determinar potenciales y velocidades de corrosión en función del tiempo en muestras de hormigón armado, se prepararon cinco especímenes de $15 \times 15 \times 50 \text{ cm}$ con el hormigón H60b. Se colocaron armaduras longitudinales de 12mm de diámetro en cada arista, y estribos de 4,2mm cada 14cm. El recubrimiento del hormigón fue de 1-3mm, con la finalidad que los parámetros electroquímicos se correspondan a evaluaciones a partir del inicio del período de propagación. Esto es, se previó que la corrosión se iniciara rápidamente una vez expuestas las probetas. Los especímenes se curaron en cámara húmeda hasta los 28 días de edad, y luego fueron expuestos en ambiente marino.

En las Figuras 5.45 y 5.46 se muestra la estación de exposición de las columnas a unos 50 metros de distancia de la línea de costa en una zona rural cercana a la ciudad de Mar del Plata. Los potenciales y corrientes de corrosión fueron determinados según lo indicado en 3.3, con un equipo GECOR 6.0 (con plato de confinamiento de señal), en intervalos regulares hasta 3 años de exposición. Se realizaron tres mediciones por cada cara rectangular de las columnas (inferior, central y superior).

En la Fig. 5.47 se muestran los potenciales de corrosión determinados para los períodos de exposición de 12,4, 17,5, 26, 33,4 y 42,1 meses. La serie 0,0 indica las mediciones en el momento inicial de la exposición. Se ha indicado con una vertical la media para cada momento de evaluación, y los valores puntuales centrados respecto a esta media. Es notorio que no se produce un ordenamiento de los valores medios en función del tiempo de exposición.



Figura 5.45. Columnas en exposición.



Figura 5.46. Zona de exposición.

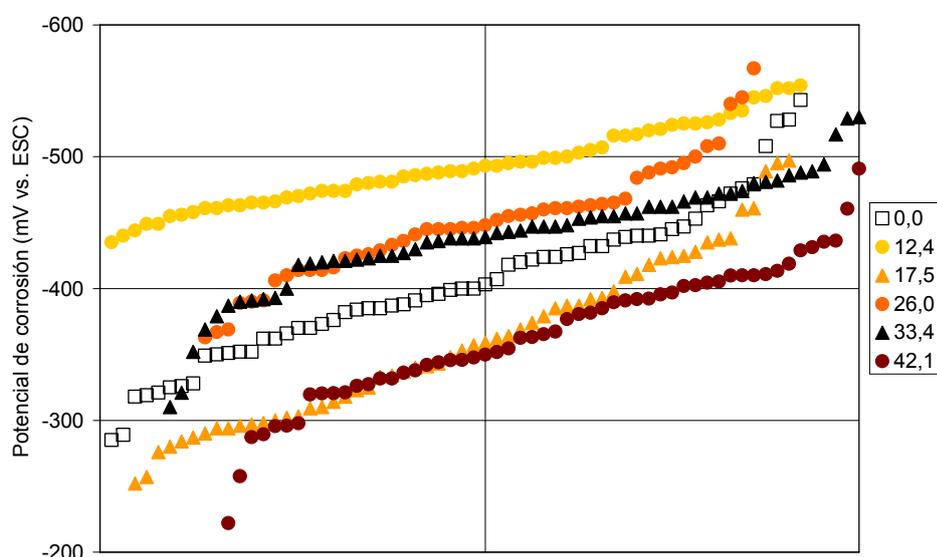


Figura 5.47. Determinaciones de potenciales de corrosión en probetas de hormigón armado H60b en ambiente marino.

En la Figura 5.48 se muestra la relación entre el potencial medio de corrosión en los especímenes y el tiempo de exposición. Aquí, la evolución puede reflejarse en una función sinusoidal, con un período anual. Los potenciales más negativos coinciden con la estación invernal, mientras que los menos negativos se producen en el verano. La determinación inicial no se ajusta a la evolución sinusoidal debido a las condiciones iniciales de laboratorio, requiriéndose cierto tiempo de exposición para la aclimatación.

La variación estacional del potencial de corrosión resulta lógica teniendo en cuenta los parámetros ambientales en cada estación del año. En las Figuras 5.49, 5.50 y 5.51 se muestran los potenciales relativos a la media del período de exposición, respectivamente junto con la temperatura relativa a la media del período, la humedad relativa referida a la media del período, y el producto temperatura-humedad ($\text{temp} \cdot \text{HR}$) relativa referido al producto medio del período. Se muestran las variaciones en el tiempo de los parámetros

ambientales, y también el valor de estos parámetros al momento de las lectura de corrosión en las series lec. Puede verse que la onda sinusoidal se reproduce en los parámetros ambientales, especialmente para la temperatura. La humedad relativa presenta una muy pequeña variación estacional y en relación inversa a la temperatura. La variación estacional está dada principalmente por la relación entre el potencial de corrosión y la temperatura. Sin embargo, puede verse que considerando conjuntamente temperatura y humedad relativa (a través del parámetro producto $temp \cdot HR$, Figura 5.51), la parametrización ambiental muestra mayor afinidad con los potenciales medidos. Entonces, el producto $temp \cdot HR$ referido a un producto medio del emplazamiento parece el mejor método de considerar la influencia ambiental sobre los parámetros de corrosión.

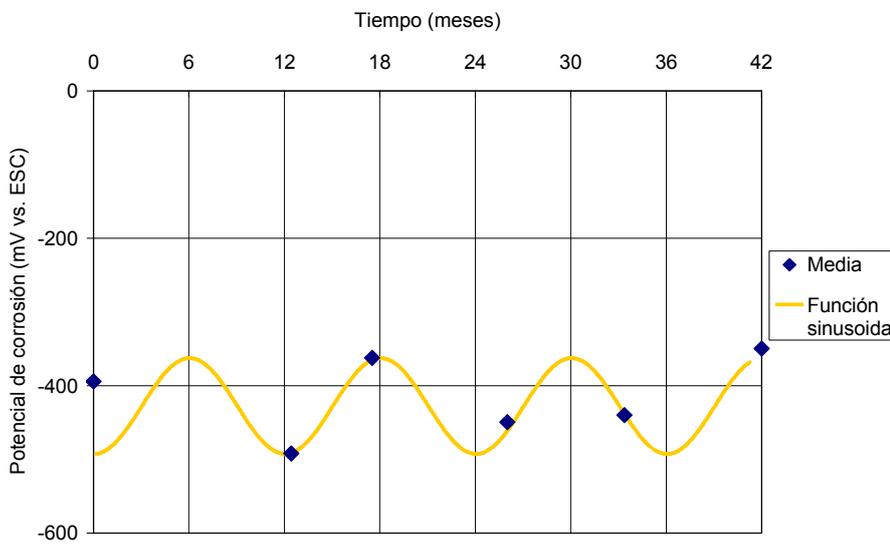


Figura 5.48. Potencial medio de corrosión de armaduras en H60b en ambiente marino.

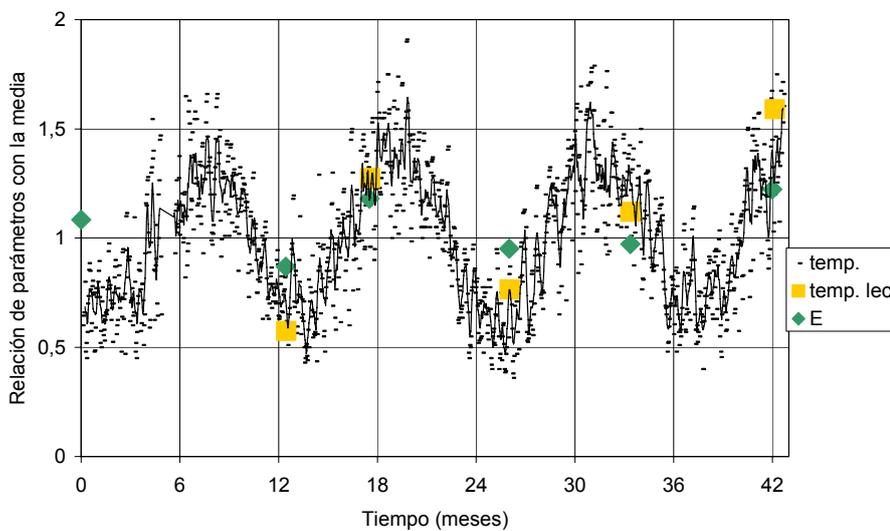


Figura 5.49. Potencial medio de corrosión en H60b y temperatura ambiente.

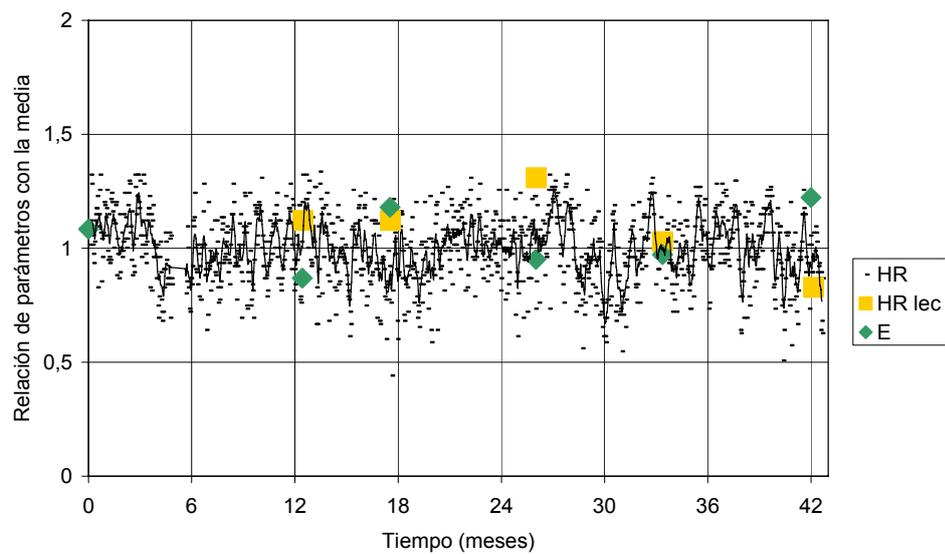


Figura 5.50. Potencial medio de corrosión en H60b y humedad relativa ambiente.

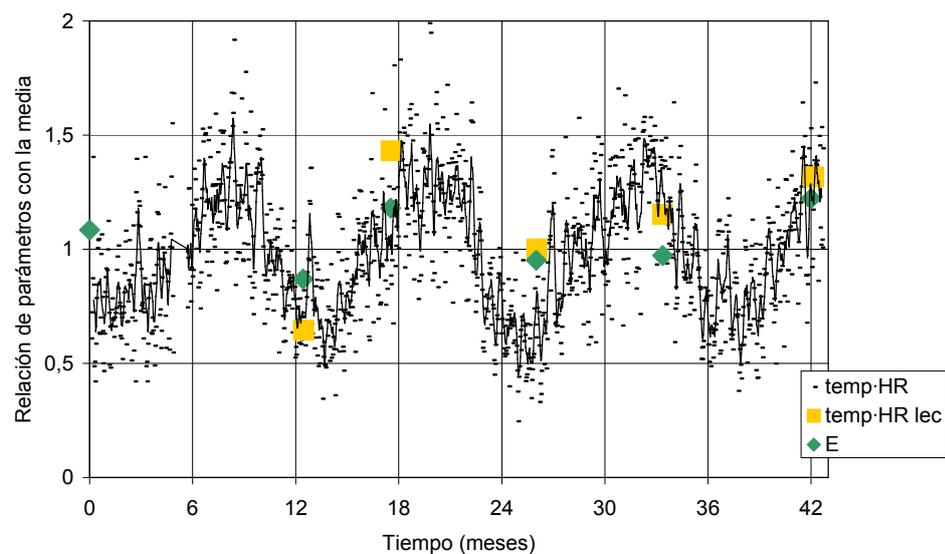


Figura 5.51. Potencial medio de corrosión en H60b y parámetro producto temp·HR.

En la Figura 5.52 se presentan los resultados de las mediciones de corriente de corrosión. Los valores determinados corresponden a las corrientes registradas en distintos puntos de los especímenes. El análisis se focaliza en la evolución en el tiempo. En este caso, se nota una relación creciente de las corrientes medias en función del tiempo de exposición. La última medición realizada muestra un gran avance, con velocidades que exceden sobremanera a la tendencia hasta allí mostrada.

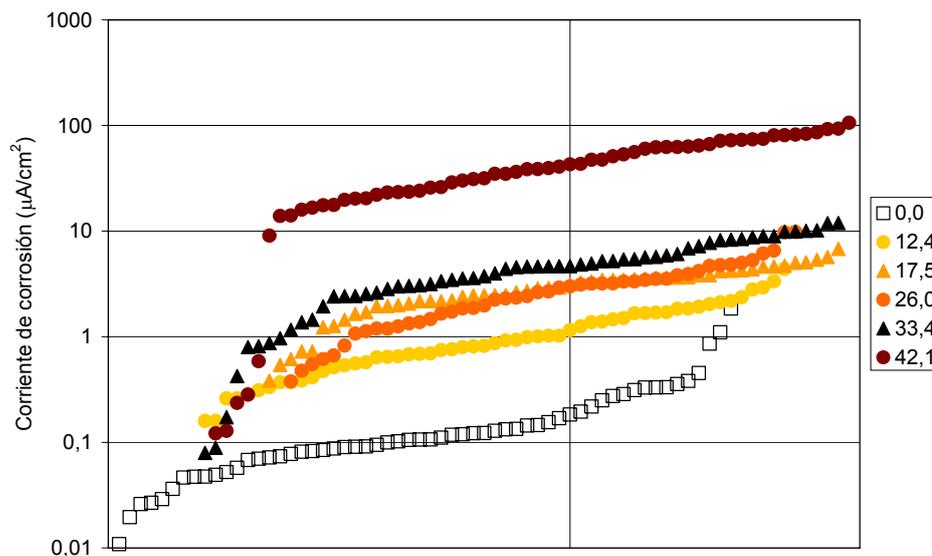


Figura 5.52. Determinaciones de corrientes de corrosión en probetas de hormigón armado H60b en ambiente marino.

La dispersión relativa de valores difiere entre el potencial de corrosión y la densidad de corriente. El potencial de corrosión mantiene un rango similar para los distintos períodos analizados dentro del cual se distribuyen los resultados. La densidad de corriente, en cambio, va aumentando en su rango de valores a través del tiempo, mostrando que el deterioro avanza más rápidamente en algunas zonas, mientras otras zonas del hormigón se mantienen relativamente sanas. Esto sucede a pesar que la diferenciación en cuanto al potencial de corrosión no aumente entre las mismas zonas.

Al analizar la evolución de las corrientes medias en el tiempo (Figura 5.53) se nota, además de la tendencia creciente, cierta variación de tipo sinusoidal precisamente debido a parámetros climáticos estacionales. Las diferencias positivas respecto a la tendencia media se presentan en verano, mientras que en invierno se dan las mayores diferencias negativas. Esto puede explicarse considerando que en invierno el hormigón alcanza un mayor grado de saturación, disminuyendo la disponibilidad de oxígeno, y sobre todo, las menores temperaturas disminuyen la velocidad de corrosión. En verano, en cambio, a pesar que el hormigón mantiene una humedad menor a la media, las mayores temperaturas favorecen la corrosión. En el ambiente de exposición estudiado, donde la humedad relativa es alta, se observa que no existe una relación directa entre el contenido de humedad del hormigón y la velocidad de corrosión, sino que esta relación es inversa. En la corrosión estaría influyendo mayormente la temperatura de las estaciones cálidas.

La última determinación a los 42,1 meses muestra un valor medio de corriente sumamente alto ($42,714\mu\text{A}/\text{cm}^2$), lo que denotaría un avance significativo de la corrosión y un proceso de deterioro generalizado que no se corresponde con el fenómeno de picado acontecido inicialmente. A este momento, comenzaron a revelarse indicios de manchas de óxido y fisuración en sectores de las columnas (Figuras 5.54). Sin embargo, los valores de

corriente mencionados resultan poco confiables teniendo en cuenta los rangos que pueden encontrarse en la bibliografía para probetas en exposición ambiental, donde raramente pueden hallarse valores superiores a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [Andrade y Alonso 1996].

En los tres primeros años de exposición en ambiente marino se manifestaron ligeros patrones de fisuración por corrosión. Eventualmente, en cierto momento los productos de corrosión generan mayores fisuras en coincidencia con las armaduras. Esto afectaría a los parámetros electroquímicos y favorecería la corrosión. En cierta forma resulta lógica la aparición de un quiebre en las tendencias mostradas, con un aumento sensible de la velocidad de deterioro a partir de la aparición de fisuras, que fueron notadas en la lectura de 42,1 meses.

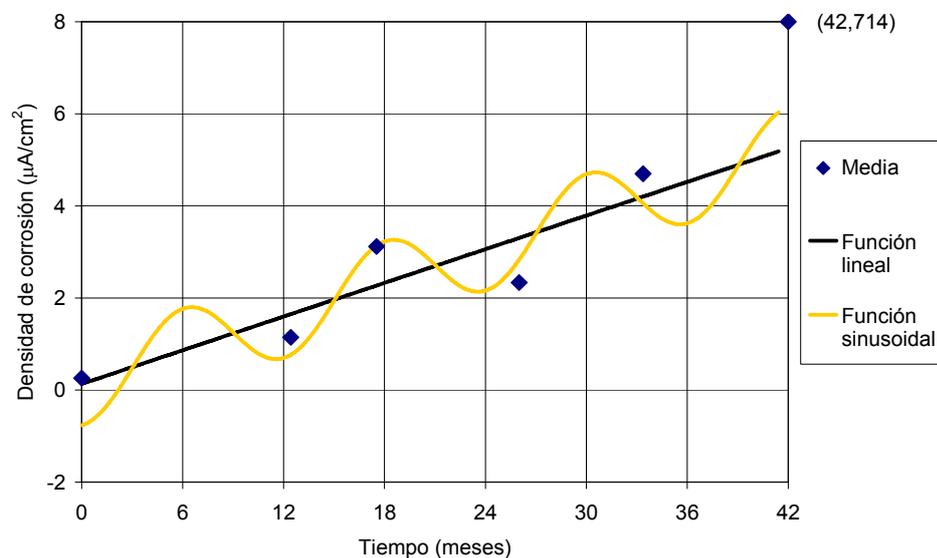


Figura 5.53. Potencial medio de corrosión de armaduras en H60b en ambiente marino.



Figura 5.54. Patrones de fisuración y de manchas por corrosión.

CONCLUSIONES

En el desarrollo de este trabajo de Tesis se han presentado las condiciones en que se produce la corrosión de estructuras de hormigón armado en ambiente marino, la velocidad de ingreso de cloruro en el hormigón y el desarrollo de la corrosión activa. Se han repasado diversos factores relacionados con el Cemento Pórtland Compuesto y su efecto en la durabilidad del hormigón armado en ambiente marino. Se ha estudiado experimentalmente el comportamiento de morteros y hormigones elaborados con Cemento Pórtland Compuesto en lo referido a la retención y la penetración de cloruro y la consecuente corrosión. Los estudios realizados corresponden a mediciones efectuadas en laboratorio y también en exposición marina natural.

A continuación se enuncian las conclusiones a las que es posible arribar a partir del trabajo de Tesis realizado.

a) Ingreso de cloruro en hormigón bajo ciclos de mojado y secado

Con ciclos de mojado y secado, los perfiles de ingreso de cloruro en hormigón se producen en gran medida por la absorción de solución por parte del hormigón. La velocidad de penetración por este mecanismo es poco dependiente del contenido de cloruro, manifestándose en la forma del perfil de ingreso de cloruro resultante. La velocidad de avance iónico bajo los ciclos de mojado y secado superó a la velocidad de ingreso por difusión pura de las probetas en inmersión permanente.

La velocidad de corrosión en hormigón armado resultó mayor bajo ciclos de mojado y secado, respecto al estado saturado. La principal causa para ello fue la mayor velocidad de ingreso de cloruro producida mediante absorción, resultando en un mayor contenido de cloruro a nivel de las barras para el hormigón bajo mojado y secado.

b) Ingreso de cloruro en hormigón en atmósfera marina

En un perfil de ingreso de cloruro en hormigón no saturado en atmósfera marina, es posible encontrar el contenido máximo a cierta profundidad. La concentración superficial real del hormigón se ve afectada por condiciones climáticas y puede disminuir en la superficie del material debido a efectos de lavado superficial. Éste fenómeno convectivo se manifiesta en una zona externa, donde el perfil de ingreso no se adecua a la curva típica de penetración según la segunda ley de Fick. El espesor de esta zona externa del hormigón en exposición atmosférica se relaciona con la relación a/c del hormigón, con una tendencia creciente.

c) Influencia de parámetros tecnológicos

La relación a/c fue el parámetro tecnológico que más afectó a la velocidad de ingreso de cloruro en los hormigones con CPC. El tratamiento de curado se mostró con una trascendencia bastante menor, y el tamaño máximo de agregado presentó una influencia mínima. Los efectos de la variación de estos parámetros tecnológicos se manifiestan no sólo en el coeficiente aparente D , sino también en el C_s aparente, donde la influencia de la relación a/c también fue significativa.

d) Influencia del transcurso del tiempo

El transcurso del tiempo afecta la velocidad de ingreso de cloruro, especialmente durante los primeros meses de exposición. Los coeficientes aparentes D y C_s varían en el tiempo, disminuyendo el primero y aumentando el segundo con la edad. El C_s aparente tiende a un valor de estabilización en períodos de exposición no muy avanzados, que tienden a ser menores cuando disminuye la relación a/c .

Los valores del coeficiente m de disminución de D en el tiempo para los hormigones con CPC son importantes. Con tres años de exposición atmosférica, se obtuvo para hormigones con relación $a/c=0,39$ y $0,60$, sin diferenciar de acuerdo al tratamiento de curado aplicado, un valor de $0,56$. Cabe destacar que, siempre y cuando la velocidad inicial de avance de cloruro no sea muy alta, esto se traduce en una prolongación del período de iniciación de la corrosión por cloruro. En caso contrario, el efecto beneficioso del coeficiente m es tardío, y no implica durabilidad extendida respecto a las armaduras, al encontrarse desde las primeras edades el contenido de cloruro cercano al umbral de corrosión por picado en los primeros centímetros de recubrimiento.

La velocidad de disminución de D con el transcurso del tiempo cae rápidamente. Esto implica que la velocidad de disminución del coeficiente de difusión se reduce en el tiempo hasta valores pequeños luego de un período inicial. La mayor parte de la disminución neta de la difusividad durante la vida útil de una estructura (50 años por ejemplo) debe esperarse durante esta edad inicial, y para los hormigones estudiados resultó dentro del período de tres años observado.

e) Capacidad de retención de cloruro

La capacidad de retención de cloruro en mortero de cemento Pórtland resulta mejor descrita por la isoterma de Freundlich frente a la isoterma de Langmuir. La ecuación de Freundlich presenta mejor correlación tanto para el fenómeno de adsorción como para el de fijación-adsorción. La dispersión de resultados obtenidos en hormigones no permite hacer una afirmación semejante, pero no surgen razones claras para pensar que los mecanismos de retención de cloruro en hormigón sean otros a los mostrados por el mortero, siempre que se tengan en cuenta el tipo y contenido de material cementicio.

Para una misma concentración de cloruro libre, la fijación es mayor que la adsorción. Por ello, cuando el cloruro ingresa al sistema como contaminación de los materiales componentes (antes de la hidratación del cemento), es más factible que quede inmovilizado en los productos hidratados. Otro es el caso si ingresan desde el medio luego de la hidratación, donde al menos inicialmente la adsorción cobra mayor importancia relativa.

Las cantidades de cloruro retenido por el cemento Pórtland Normal son mayores que para el cemento Pórtland Compuesto, al menos hasta los 45 días de edad. Si bien la escoria granulada de alto horno tiende a incrementar la capacidad de retención de cloruro, en el CPC comercial es contrarrestado por el efecto de dilución del *filler* calizo incorporado.

La capacidad de fijación-adsorción de cloruro en los morteros estudiados varía entre las edades de 7 y 28 días. Dado que la hidratación de los aluminatos prácticamente se completa antes de los 7 días, este aumento es atribuido a un incremento de la adsorción en el CSH. Los cambios en la adsorción se manifiestan hasta la edad de 21 días, pero no son significativos de allí en adelante.

Las capacidades de retención en los morteros estudiados de cemento Pórtland Normal y Compuesto presentan un punto de cuasi saturación para una concentración de cloruro libre cercana a 2 g/l. A partir de este valor, la relación entre el contenido de cloruro retenido es casi proporcional a la concentración de cloruro en solución.

La capacidad de retención de cloruro retrasa la penetración del mismo desde el medio. La relación entre difusividades de cloruro soluble en agua y cloruro total, D_{sol} versus D_{tot} , en hormigón con cemento Pórtland Compuesto expuesto a una atmósfera marina, no se manifiesta afectada en forma significativa por la relación a/c. Una mayor porosidad de los hormigones con mayor relación a/c se contrapone con una menor capacidad de retención, originando una relación similar entre ambos coeficiente cuando el hormigón no se encuentra saturado.

f) Corrosión activa en ambiente marino

Las condiciones ambientales influyen en la corrosión activa por cloruro del hormigón armado. Las variaciones estacionales de humedad y sobre todo de la temperatura, afectan directamente al potencial de corrosión de las armaduras, así como la velocidad de corrosión.

La velocidad de deterioro es mayor en ciertas zonas, ya sea por su mayor exposición o sus menores prestaciones. La forma en que se ven afectadas las distintas superficies se evidencia en la densidad de corriente de corrosión antes que en el potencial de corrosión.

RECOMENDACIONES

Como complemento a las conclusiones anteriores, se plantean a continuación recomendaciones para su análisis, tanto sobre enfoques para abordar la temática como para estudios experimentales futuros.

El Proyecto de Reglamento CIRSOC 201-2005 presenta criterios para una clasificación de los ambientes de exposición en ambiente marino que podría resultar insuficiente en algunas aplicaciones. La clasificación actual de la agresividad química del agua de mar respecto al hormigón es considerada de tipo moderada para todo el ambiente marino (art. 2.2.5.2.d del Reglamento). Sin embargo, sólo el hormigón en contacto directo con agua de mar parece proclive a sufrir ataque químico y el ambiente M1 podría ser excluido en cuanto al uso de cemento resistente a los sulfatos, ya que el bajo contenido de C_3A limita su capacidad de retención de cloruro y aparentemente no presenta mayores ventajas. Además, se establece explícitamente un grado de ataque químico moderado para el caso de agua de mar aunque su contenido habitual de sulfato y magnesio lo ubica en un nivel de ataque fuerte según el mismo Reglamento en su Tabla 2.3. Sería oportuno adoptar un criterio uniforme en este aspecto.

Respecto a la capacidad de retención de cloruro, resulta interesante el análisis de la capacidad de retención en mortero endurecido donde la penetración de cloruro sea previa a la molienda del material, con el objeto de evitar posibles efectos de histéresis en la determinación de la capacidad de retención. También resultaría útil el estudio de la capacidad de retención de morteros con edades avanzadas diferentes con el objeto de analizar la evolución en el tiempo de la capacidad de retención.

En hormigón en exposición marina, la incidencia de la terminación superficial y la exudación podrían resultar factores importantes en cuanto a la cantidad y velocidad de depósito de cloruro en las superficies del hormigón. Ya que esto vincularía propiedades tecnológicas del hormigón con un consecuente nivel de exposición. Otro factor con gran influencia potencial resulta la orientación de la superficie de exposición, donde pueden manifestarse en forma diferenciada las condiciones ambientales que conllevan al depósito de cloruro en la superficie de la estructura y también a las condiciones propicias para el desarrollo de la corrosión activa.

REFERENCIAS

- AHMAD S. (2003), «Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction – a review», *Cement & Concrete Composites*, 25, pp. 459-471.
- ALONSO C., ANDRADE C., GONZÁLEZ J.A. (1988), «Relation between resistivity and corrosion rate in carbonated mortar made with several cement types», *Cement and Concrete Research*, Vol. 8, pp. 687-698.
- ALONSO C., ANDRADE C., CASTELLOTE M., CASTRO P. (2000), «Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar», *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1047-1055.
- ALONSO C., CASTELLOTE M., ANDRADE C. (2002), «Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements», *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 3469-3481.
- ANDRADE C. (1993), «Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements», *Cement and Concrete Research*, 23, pp. 724-742.
- ANDRADE C., ALONSO C. (1996), «Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site», *Construction and Building Materials*, Vol. 10, pp. 315-328.
- ANDRADE C., DÍEZ J.M., ALONSO C. (1997), «Mathematical modeling of a concrete surface 'Skin Effect' on diffusion in chloride contaminated media», *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 6, pp. 39-44.
- ANDRADE C., ALONSO C., SARRÍA J. (2002), «Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere», *Cement & Concrete Composites*, 24, pp. 55-64.
- ANOOP M.B., RAO K.B., RAO T.V.S.R.A. (2002), «Application of fuzzy sets for estimating service life of reinforced concrete structural members in corrosive environments», *Engineering Structures*, 24, pp. 1229-1242.
- ARYA C., BUENFELD N.R., NEWMAN J. B. (1990), «Factors influencing chloride-binding in concrete», *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, pp. 291-300.
- ASTM C876 (1991), *Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*, ASTM, Filadelfia.
- ATKINSON A., NICKERSON A.K. (1984), «The diffusion of ions through water-saturated cement», *Journal of Materials Science*, Vol. 19, pp. 3068-3078.
- BASHEER P.A.M., GILLEECE P.R.V., LONG A.E., Mc CARTER W.J. (2002), «Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration», *Cement & Concrete Composites*, Vol. 24, pp. 437-449.

- BERTOLINI L., ELSENER B., PEDEFERRI P., POLDER R. (2003), *Corrosion of Steel in Concrete. Prevention, Diagnosis, Repair*. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 392 p.
- BICZOK I. (1972), *Corrosión y protección del hormigón*. Ed. Urmo, Bilbao, España, 715 p.
- BIJEN, J. (1996), «Benefits of slag and fly ash», *Construction and Building Materials*, 10, pp. 309-314.
- BONAVETTI V.L., DONZA H., RAHAL V., IRASSAR E.F. (2000), «Influence of initial curing on properties of concrete containing limestone blended cement», *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, N°5, pp. 703-708.
- BONAVETTI V.L. (2004), «Hormigones con alto contenido de adiciones», en: *Hormigones Especiales*, E.F. Irassar (Ed.), AATH, pp. 97-142.
- BONAVETTI V.L., IRASSAR E.F., MENÉNDEZ G., CARRASCO M.F., DONZA H. (2005), «Durabilidad de hormigones elaborados con cementos binarios y ternarios», en: *Memorias Simposio fib «El Hormigón Estructural y el Transcurso del Tiempo»*, 28-30 de septiembre de 2005, La Plata, Argentina, Vol. 1, pp. 201-208.
- BODDY A., BENTZ E., THOMAS M.D.A., HOOTON R.D. (1999), «An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model», *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 827-837.
- BROOMFIELD, J.P. (1997), *Corrosion of Steel in Concrete – Understanding, investigation and repair*. E & FN SPON, Londres, Reino Unido, 240 p.
- BUENFELD N.R., SHURAFDA-DAOUDI M.-T., MCLOUGHLIN I.M. (1995), «Chloride transport due to wick action in concrete», en: *Proceedings of the International RILEM Workshop Chloride Penetration into Concrete*, L.O. Nilsson, J.P. Ollivier (Eds.), Saint Remy les Chevreuse, Francia, pp. 315-324.
- CARÉ S. (2003), «Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar», *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 1021-1028.
- CARLITZ L. (1963), «The Inverse of the Error Function», *Pacific Journal of Mathematics*, Vol.13, pp. 459-470.
- CASTELLOTE M., ANDRADE C., ALONSO C. (1999), «Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments», *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1799-1806.
- CASTELLOTE M., ANDRADE C. (2001), «Round-Robin Test on chloride analysis in concrete – Part II: Analysis of water soluble chloride content», *Materials and Structures*, Vol. 34, pp. 589-598.
- CASTELLOTE M., ANDRADE C. (2006), «Round-Robin Test on methods for determining chloride transport parameters in concrete», *Materials and Structures*, Vol. 39, N°10, pp. 955-990.

- CASTRO P., DE RINCÓN O.T., PAZINI E.J. (2001), «Interpretation of chloride profiles from concrete exposed to tropical marine environments», *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 529-537.
- CHATTERJI S. (1994), «Transportation of ions through cement based materials. Part 1. Fundamental equations and basic measurement techniques», *Cement and Concrete Research*, 24, pp. 907-912.
- CHATTERJI S. (1995), «On the applicability of Fick's Second Law to chloride ion migration through portland cement concrete», *Cement and Concrete Research*, 25, pp. 299-303.
- CHATTERJI S. (1998), «Colloid electrochemistry of saturated cement paste and some properties of cement based materials», *Advanced Cement Based Materials*, 7, pp. 102-108.
- CIRSOC 201-2005 (2005), Proyecto de Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón, INTI, Buenos Aires, 2005, 452 p.
- CLEAR, K.C. (1989), «Measuring rate of corrosion of steel in field concrete structures», *Transportation Research Record No. 1211*, Transportation Research Board, pp. 28-37.
- COLLEPARDI L., MARCIALIS A., TURRIZIANI R. (1970), «La cinetica di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo», *Il Cemento*, 67, pp. 157-164.
- COLLEPARDI L., MARCIALIS A., TURRIZIANI R. (1972), «Penetration of chloride ions in cement pastes and in concrete», *Journal of American Ceramic Society*, 55, pp. 534-535.
- CONTECVET (2001), Manual de evaluación de estructuras afectadas por corrosión de la armadura. EC Innovation Programme IN 30902I. Instituto Eduardo Torroja - GEOCISA. DG Enterprise, CEC. 152 p.
- CORDERO M. (2005), Estudio de la vida útil de estructuras de hormigón pretensado frente a la corrosión por cloruros, Tesis Doctoral, Department d'Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, 180 p.
- CRANK J. (1956), *The mathematics of diffusion*, First Edition. Oxford University Press, Londres, 347 p.
- DELAGRAVE A., MARCHAND J., OLLIVIER J.O., JULIEN S., HAZRATI K. (1997a), «Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems», *Advanced Cement Based Materials*, 6, pp. 28-35.
- DELAGRAVE A., BIGAS J.P., OLLIVIER J.P., MARCHAND J., PIGEON M. (1997b), «Influence of the interfacial zone chloride diffusivity of mortars», *Advanced Cement Based Materials*, 5, pp. 86-92.
- DEL VALLE MORENO A., PÉREZ LÓPEZ T., MAERÍNEZ MADRID M. (2001), El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado. Secretaría de Comunica-

ciones y Transporte, Instituto Mexicano del Transporte, Publicación Técnica N°182, Sanfandila, México, 74 p.

DI MAIO A.A., EPERJESI L., GASSA L., TRAVERSA L.P., ZERBINO R.L. (2000), «Exposed reinforcement: Assessment of corrosion activity», *Concrete International*, Vol. 22, N°3, pp. 47-51.

DI MAIO A.A., LIMA L.J., TRAVERSA L.P. (2004), «Chloride profiles and diffusion coefficients in structures located in marine environments», *Structural Concrete*, Vol. 5, N°1, pp. 1-4.

DURAR (1998), *Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado*, CYTED, Maracaibo, Venezuela, 208 p.

EHTESHAM HUSSAIN, S., RASHEEDUZZAFAR (1994), «Influence of sulfates on chloride binding in cements», *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, pp. 8-24.

FERNÁNDEZ LUCO L. (2001), «La durabilidad del hormigón: su relación con la estructura de poros y los mecanismos de transporte de fluidos», en: *Durabilidad del Hormigón Estructural*. AATH, Ed. E.F. Irassar, 2001, 306 p.

FLUGE F. (2001), «Marine chlorides. A probabilistic approach to derive provisions for EN 206-1», en: *Proceedings Third Workshop on Service Life Design of Concrete Structures – From Theory to Standardization*, 10-12 de junio de 2001, Tromsø, Noruega, 23 p.

FREDERIKSEN J.M. (2002), *Method for determination of chloride threshold values for steel in concrete*. NordTest Report TR 500, 64 p.

FREDERIKSEN J.M., SØRENSEN H.E., ANDERSEN A., KLINGHOFFER O. (1997), HETEK, *The effect of the w/c ratio on chloride transport into concrete - Immersion, migration and resistivity tests*. The Road Directorate, Copenague, Dinamarca, 35 p.

GATES B. C. (1992), *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 480 p.

GHARAIBEH E.S., HANAI T. (2000), «Effects of uncertainties on chloride penetration in saturated concrete», en: *Proceedings 8th ASCE Specialty Conference on Probabilistic Mechanics and Structural Reliability*, PCM2000-241, South Bend, Indiana, Estados Unidos, 24-26 de julio de 2000.

GLASS G.K., BUENFELD N.R. (1997), «The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete», *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 5, pp. 1001-1013.

GLASS G.K., BUENFELD N.R. (2000), «The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete», *Corrosion Science*, 42, pp. 329-344.

GLASS G.K., REDDY B., BUENFELD N.R. (2000), «The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete», *Corrosion Science*, 42, pp. 2013-2021.

GLASSTONE S. (1942), *An Introduction to Electrochemistry*, First Edition. D. Van Nostrand Company, New York, 557 p.

- GONZÁLEZ J.A., ANDRADE C., ALONSO C., FELIÚ S. (1995), «Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcement», *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, N°2, pp. 257-264.
- GULIKERS J. (2005), «Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement», *Materials and Corrosion*, Vol. 56, pp. 393-403.
- HALAMICKOVA P., DETWILER R.J., BENTZ D.P., GARBOCZI E.J. (1995), «Water permeability and chloride ion diffusion in portland cements mortars: relationship to sand content and critical pore diameter», *Cement and Concrete Research*, 25, pp. 790-802.
- HANSON C.M., FRØLUND TH., MARKUSSEN J.B. (1985), «The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts», *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, pp. 65-73.
- HAQUE M.N., KAYYALI O.A. (1995), «Aspects of chloride ion determination in concrete», *ACI Materials Journal*, Vol.92, No.5, pp. 532-541.
- HONG K. (1998), *Cyclic wetting and drying and its effects on chloride ingress in concrete*, MAppSc Thesis, Department of Civil Engineering, University of Toronto, Canadá, 57 p.
- HOPE B.B., IP A.K., MANNING D.G. (1985), «Corrosion and electrical impedance in concrete», *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, pp. 525-534.
- IRAM 1857, *Determinación del contenido de ión cloruro en el hormigón*. IRAM, Buenos Aires, 2000.
- IRAM 50000, *Cemento. Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción*. IRAM, Buenos Aires, 2000.
- IRASSAR E. F. (2001), «Ataque químico al hormigón», en: *Durabilidad del hormigón estructural*, Ed. Irassar E. F., AATH, La Plata, 2001, 306 p.
- IRASSAR E.F., BONAVETTI V., TREZZA M. y DONZA H. (1999), «Difusión de cloruros en hormigones conteniendo cementos con *filler* calcáreo», en: *Memorias del V Congreso Iberoamericano de Patología de las Construcciones*, 18-21 de octubre de 1999, Montevideo, Uruguay, pp. 305-312.
- ISGOR O.B., RAZAQPUR A.G. (2006), «Advanced modeling of concrete deterioration due to reinforcement corrosion», *Canadian Journal of Civil Engineering*, 33, 707-718.
- KASSIR M.K., GHOSN M. (2002), «Chloride-induced corrosion of reinforced concrete bridge decks», *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 139-143.
- KHITAB A., LORENTE S., OLLIVIER J.P. (2005), «Predictive model for chloride penetration through concrete», *Magazine of Concrete Research*, Vol.57, N°9, 511-520.

- LINDVALL A. (2003), Environmental actions on concrete exposed in marine and road environments and its response-Consequences for the initiation of chloride induced reinforcement corrosion. PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Publication P-03:2, Göteborg, Suecia, 233 p.
- MAAGE M., HELLAND S., POULSEN E., VENNESLAND Ø., CARLSEN J.A. (1996), «Service Life Prediction of Existing Concrete Structures Exposed to Marine Environment», *ACI Materials Journal*, 93, 6, pp. 602-608.
- MANGAT P.S., MOLLOY B.T. (1994), «Prediction of long term chloride concentration in concrete», *Materials and Structures*, 27, pp. 338-346.
- MARUYA T., HSU K., TAKEDA H., TANGTERMSIRIKUL S. (2003), «Numerical modeling of steel corrosion in concrete structures due to chloride ion, oxygen and water movement», *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1, 2, pp. 147-160.
- MARTÍN PÉREZ B. (1999), Service life modeling of r.c. highway structures exposed to chlorides. PhD Thesis, Department of Civil Engineering, University of Toronto, 168 p.
- MEHTA K. (1980), «Durability of concrete in marine environment – a review», en: *Performance of Concrete in Marine Environment*, SP 65-1, ACI, Detroit, Estados Unidos, pp. 1-20.
- MENÉNDEZ G. (2002), «El hormigón durable como herramienta para un desarrollo más sustentable», *Memorias de las Jornadas Tecnológicas sobre Corrosión de Armaduras en Estructuras de Hormigón: Evaluación, Diagnóstico y Reparación*, AATH, 24-25 de octubre de 2002, Mar del Plata, Argentina, pp. 96-109.
- MENÉNDEZ G., BONAVENTI V., IRASSAR E.F. (2003), «Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag», *Cement & Concrete Composites*, Vol. 25, N°1, pp. 61-67.
- MENÉNDEZ G., BONAVENTI V.L., IRASSAR E.F. (2007), «Hormigones con cementos compuestos ternarios. Parte II: Mecanismos de transporte», *Materiales de Construcción*, Vol. 57, N°285, pp. 31-43.
- MINDESS S. and YOUNG J.F. (1981), *Concrete*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, Estados Unidos, 671 p.
- MONOSI S., MORICONI G., ALVERÀ I. (1989), «Effect of water/cement ratio and curing time on chloride penetration into concrete», *Materials Engineering*, 1, pp. 483-489.
- MORRIS W., VÁZQUEZ M., ROSSO DE SÁNCHEZ S. (1998), «Corrosión en estructuras de hormigón armado expuestas al ambiente marino», *Memorias 1er. Congreso Intenacional de Tecnología del Hormigón*, AATH, Buenos Aires, 1-4 de junio de 1998, pp. 307-314

- MORRIS W., VICO A., VÁZQUEZ M., de SÁNCHEZ S.R. (2002), «Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements», *Corrosion Science*, Vol. 44, pp. 81-99.
- NEVILLE A. (1995), «Chloride attack of reinforced concrete: an overview», *Materials and Structures*, Vol.28, pp. 63-70.
- NIELSEN E.P., GEIKER M.R. (2003), «Chloride diffusion in partially saturated cementitious material», *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 133-138.
- NILSSON L.O. (1996), «Interaction between microclimate and concrete - a prerequisite for deterioration», *Construction and Building Materials*, Vol. 10, Nº5, pp. 301-308.
- NILSSON L.O., POULSEN F., SANDBERG P., SORENSEN H.F., KLINGHOFFER O. (1996), HETEK, Chloride penetration into concrete, State-of-the-art, Transport Process, Corrosion initiation, test methods and prediction models. The Road Directorate, Copenhagen, Dinamarca, 151 p.
- OH B.H., JANG S.Y., SHIN Y.S. (2003), «Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures», *Magazine of Concrete Research*, Vol. 55, No. 2, pp. 117-124.
- OLIVEIRA ANDRADE J.J. (2001), Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras: início por cloretos, Tesis Doctoral, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 256 p.
- PÈRA J., HUSSON S., GHILOT B. (1999), «Influence of finely ground limestone on cement hydration», *Cement & Concrete Composites*, Vol. 21, Nº2, pp. 99-105.
- POLDER R.B. (2005), «Test method for on-site measurement of resistivity of concrete – a RILEM TC-154 technical recommendation», *Construction and Building Materials*, Vol. 15, pp. 125-131.
- POLDER R.B., PEELLEN W.H.A. (2002), «Characterization of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity», *Cement & Concrete Composites*, Vol. 24, pp. 427-435.
- POULSEN E. (1997), «Estimation of chloride ingress and service life prediction in RC structures exposed to marine environment», en: *Proceedings Mario Collepardi Symposium on Advances in Concrete Science and Technology*, Roma, Italia, 8 de octubre de 1997, pp. 219-237.
- RASHEEDUZZAFAR, EHTESHAM HUSSAIN S., AL-SAADOUN S. S. (1991), «Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete», *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, pp. 777-794.
- REHABCON (2004), Rehabcon Manual. Strategy for Maintenance and Rehabilitation in Concrete Structures. EC DG ENTER-C-2 Innovation and SME Programme, IPS-2000-00063 CEC. 145 p.

- RILEM TC 178-TMC, CASTELLOTE M., ANDRADE C. (2001), «RILEM TC 178-TMC: 'Testing and modeling chloride penetration in concrete' Round-Robin test on chloride analysis in concrete - Part II: Analysis of water soluble chloride content», *Materials and Structures*, 34, 244, pp. 589-598.
- ROSTAM S. (2000), «Vida útil de las estructuras de hormigón. Cómo satisfacer los requerimientos del nuevo milenio», *Hormigón*, 36, pp. 11-44.
- SAETTA A.V, R.V. SCOTTA R.V., VITALIANI R.V. (1993), «Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete», *ACI Materials Journal*, 90, 5, pp. 441-451.
- SANDBERG P., TANG L., ANDERSEN A. (1998), «Recurrent studies of chloride ingress in uncracked marine concrete at various exposure times and elevations», *Cement and Concrete Research*, 28, pp. 1489-1503.
- SHEWMON P.G. (1963), *Diffusion in Solids*. Ed. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 203 p.
- SKOOG D. A., WEST D.M., HOLLER F.J. and CROUCH S.R. (2005), *Fundamentos de Química Analítica*, 8 va Edición. Ed. International Thompson S.A., México D.F., México, 1068pp.
- STANISH K., THOMAS M. (2003), «The use of bulk diffusion tests to establish time-dependent concrete chloride diffusion coefficients», *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 55-62.
- STRATFULL R.F. (1973), «Corrosion autopsy of a structurally unsound bridge deck», *American Highway Research, Record No. 433*, 12 p.
- SUGIYAMA T., RITTHICHAUY W., TSUJI Y. (2003), «Simultaneous transport of chloride and calcium ions in hydrated cement systems», *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1, 2, pp. 127-138.
- SURYAVANSHI A.K., SCANTLEBURY J.D. and LYON S.B. (1995), «The binding of chloride ions by sulphate resistant Portland cement», *Cement and Concrete Research*, 25, 581-592.
- TANG L., NILSSON L. O. (1993), «Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars», *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, pp 247-253.
- TANG L. (1996), *Chloride Transport in Concrete. Measurement and Prediction*. PhD Thesis, Department of Building Materials, Chalmers University of Technology, P-96:6, Göteborg, Suecia, 88 p.
- TANG L. (1999), «Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions. Part 1. Theoretical considerations», *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1463-1468.
- TANG L., ANDERSEN A. (2000), «Chloride ingress data from five years field exposure in a Swedish marine environment», en: *Proceedings 2nd International Workshop on*

- Testing and Modeling the Chloride Ingress into Concrete, París, Francia, 11-12 de septiembre de 2000, RILEM, pp. 105-119.
- TAYLOR H.F.W. (1967), *La química de los cementos*, Vol. I. Eds. Urmo, Bilbao, 489 p.
- TAYLOR P.C., NAGI M.A., WHITING D.A. (1999), Threshold chloride content for corrosion of steel in concrete: a literature review. Portland Cement Association, PCA R&D Serial No. 2169. 32 p.
- THOMAS M. (1996), «Chloride thresholds in marine concrete», *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 513-519.
- THOMAS M.D.A. and BAMFORTH P.B. (1999), «Modeling chloride diffusion in concrete. Effect of fly ash and slag», *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 487-495.
- TRAVERSA L.P. (2001), «Corrosión de armaduras en atmósferas rurales, urbanas, marinas e industriales», en: *Durabilidad del Hormigón Estructural*. AATH, Ed. E.F. Irassar, 2001, 306 p.
- TRAVERSA L.P. y DI MAIO A.A. (2002), «Difusión de cloruros en el hormigón», en: *Memoria Jornadas Tecnológicas sobre Corrosión de Armaduras en Estructuras de Hormigón: Evaluación, Diagnóstico y Reparación*, 24-25 de octubre de 2002, Mar del Plata, Argentina, AATH, pp. 87-95.
- TRAVERSA L.P., ZICARELLI S., DI MAIO A.A. (2003), «Análisis de algunos factores que influyen la difusión de cloruros en el hormigón», en: *Memorias 15ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón*, 21 al 24 de octubre de 2003, Santa Fé, editado en CD-ROM, 8 p.
- TRITTHART J. (1989), «Chloride binding in cement. II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding», *Cement and Concrete Research*, Vol. 19, pp. 683-691.
- TRUC O., OLLIVIER J.P., NILSSON L.O. (2000), «Multi-species transport in saturated cement-based materials», en: *Proceedings 2nd International Workshop on Testing and Modeling the Chloride Ingress into Concrete*, París, Francia, 11-12 de septiembre de 2000, RILEM, pp. 247-259.
- TUUTTI K. (1982), *Corrosion of steel in concrete*. PhD Thesis. Swedish Cement and Concrete Institute, CIB, Research Report No. 4, 468 p.
- VASSIE P., TRRL (1984), «Reinforcement corrosion and the durability of concrete bridges», *ICE Proceedings*, Volume 76, Issue 3, Part 1, pp. 713-723.
- VÁZQUEZ MORENO, T. (2007), «Influencia de las adiciones en el comportamiento de los cementos: cenizas, escoria, caliza», *Memorias Seminario S10: Estudios avanzados sobre cementos, morteros y hormigones*, Ed. M.T. Blanco y F Puertas Maroto, XVII Edición CEMCO, 23-25 de abril de 2007, IETcc-CSIC, Madrid, España.

- WEYERS R.E, FITCH M.G., LARSEN E.P., AL-QADI I.L. (1994), Concrete Bridge Protection and Rehabilitation: Chemical and Physical Techniques – Service Life Estimations. SHRP-S-668, Strategic Highway Research Program, National Research Program, Washington, Estados Unidos, 357 p.
- WHITING D.A., NAGI M.A. (2003), Electrical Resistivity of Concrete – A Literature Review. PCA R&D Serial No. 2457, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, Estados Unidos, 57 p.
- WHITTINGTON H.W., McCARTER J., FORDE M.C. (1981), «The conduction of electricity through concrete», Magazine of Concrete Research, Vol. 114, N°33, pp. 48-60.
- ZHANG T., GJØRV O.E. (1996), «Diffusion behavior of chloride ions in concrete», Cement and Concrete Research, 26, pp. 907-917.
- ZHANG J.Z., BUENFELD N.R. (1997), «Presence and possible implications of a membrane potential in concrete exposed to chloride solution», Cement and Concrete Research, 27, pp. 853-859.